

342403

P.-35.450

u/OZ 309



C07D 41/00, 41/06

Memoria descriptiva

para solicitar **PATENTE DE INVENCION** por **20 años**

a nombre de **INVENTA A.G. FÜR FORSCHUNG UND PATENTVERWER-
TUNG**

entidad / de nacionalidad **suiza**

con domicilio en **Stampfenbachstrasse 38, Zürich, Suiza.**

por: **"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE EPSILON-CAPRO
LACTAMA Y OMEGA-DECALACTAMA"
(Clase Internacional C07d)**



La preparación de omega-decalactama mediante la transposición de Beckmann de la oxima de ciclodecanona está asociada con dificultades técnicas, por causa del alto punto de fusión de la omega-decalactama (p. de f: 164°C), ya que la omega-decalactama se deposita en forma sólida, pero finamente dividida, en la neutralización del producto ácido de transposición. Por lo tanto, la filtración es larga y poco satisfactoria, porque la torta de filtración obtenida contiene hasta 30% de agua residual, y por lo tanto es necesario un secado ulterior. Tampoco por centrifugación se pueden superar estas dificultades.

La posibilidad más sencilla de separar la omega-decalactama consiste por lo tanto en la extracción de la mezcla de neutralización con un disolvente orgánico insoluble en agua apropiado, tal como por ejemplo un hidrocarburo halogenado (cloroformo, tetracloruro de carbono) o bien hidrocarburos alifáticos sencillos, cicloalifáticos o aromáticos. Sin embargo, todas estas sustancias están unidas en el presente caso con desventajas muy serias, las cuales obstaculizan su empleo a escala técnica. Por una parte, la cantidad necesaria de disolvente es muy grande, a causa de la solubilidad, frecuentemente solo pequeña, de la decalactama, cuando se utilizan los hidrocarburos.

Por otra parte, los puntos de ebullición de la omega-decalactama y de los disolventes indicados que se consideran, se encuentran en todos los casos tan distantes el uno del otro que aparecen dificultades en la destilación, ya que después de la expulsión del disolvente todavía no se ha alcanzado la temperatura de fusión de la omega-decalactama, es decir que la decalactama aparece de nue

342403



vo en forma sólida.

5 La utilización de sustancias de estructura afin,
con apropiadas propiedades de disolución y apropiados pun-
tos de ebullición, tal como ya se describió para otros ca-
sos de fundamento análogo, por ejemplo en la preparación
de omega-dodecalactama (véase patente belga 658.941), no
tiene interés económico en la síntesis de la decalactama,
ya que los compuestos que se consideran en este caso, ta-
les como ciclodecanona o ciclodecano, no muestran la esta-
10 bilidad química necesaria y por lo tanto su empleo está -
ligado con grandes pérdidas.

Se ha encontrado ahora que la epsilon-caprolacta-
ma es sobresalientemente apropiada como disolvente para la
omega-decalactama, ya que como disolvente satisface en gran
15 medida a todas las exigencias indicadas, es decir que a la
temperatura de neutralización muestra un buen poder disol-
vente para la omega-decalactama y tiene un punto de ebulli-
ción, que permite la separación por destilación de la de-
calactama, sin complicaciones. Además de esto, se trata de
20 un disolvente de tipo afin, cuya permanencia en cantidades
muy pequeñas o de vestigios en la omega-decalactama no trae
consigo ninguna influencia desventajosa sobre la calidad -
de la misma.

La utilización de la épsilon-caprolactama como
25 disolvente para la omega-decalactama es posible añadiéndola
al producto de neutralización, tal como resulta por ejemplo
en la neutralización del producto de transposición de la
oxima de ciclodecanona. En este caso, se obtienen dos fa-
ses que se pueden separar fácilmente, una fase orgánica -
30 ligera, que consiste en la mezcla líquida de omega-decalac

342403



tama y épsilon-caprolactama, y una fase acuosa pesada, que contiene el sulfato de amonio o de sodio que resulta en la neutralización con amoniaco o lejia de sosa del ácido sulfúrico del producto de transposición. La fases pueden ser separadas sin ninguna dificultad y cada una puede ser tratada individualmente. En este caso, la épsilon-caprolactama actúa como simple disolvente para la omega-decalactama, es decir que después de la separación por destilación de la decalactama es empleada de nuevo en el procedimiento como disolvente. Otra forma de realización, más ventajosa, del procedimiento de acuerdo con el invento consiste no solo en añadir la épsilon-caprolactama en la neutralización del producto de transposición acabado en calidad de disolvente y agente de extracción sino en formarla conjuntamente en la transposición de Beckmann de la oxima de ciclodecanona. Esto se puede lograr empleando ya para la transposición de Beckmann una mezcla, de composición porcentual, de las oximas preparadas separadamente o incluso de manera conjunta. En esta forma de realización del procedimiento de acuerdo con el invento, la épsilon-caprolactama tiene por un lado la función de disolvente, y por otro lado es al mismo tiempo producto de síntesis.

La preparación simultánea de oxima de ciclohexanona y de oxima de ciclodecanona se muestra también especialmente ventajosa por el hecho de que mediante la influencia solubilizadora de la ciclohexanona, mas fuertemente hidrófila, se aumenta la velocidad de conversión en oxima de la ciclodecanona, de manera que el tiempo necesario para la conversión en oxima de la mezcla es esencialmente menor que el de la oxima de ciclodecanona pura. Por otro lado, la -

342403



porción de oxima de ciclodecanona proporciona, por causa de sus propiedades hidrófobas, una disminución de la capacidad de absorción de agua de la mezcla, en comparación con la oxima de ciclohexanona pura, con lo cual se disminuye el calor de reacción en la transposición de Beckmann y con ello se mejora la calidad de la épsilon-caprolactama obtenida.

Consiguientemente, el procedimiento para la preparación de épsilon-caprolactama y omega-decalactama de acuerdo con el presente invento está caracterizado porque la ciclohexanona y la ciclodecanona son convertidas en oxima conjuntamente en forma de mezcla, y se somete a la mezcla resultante de oxima de ciclohexanona y oxima de ciclodecanona a la transposición de Beckmann.

La conversión en oxima de la mezcla de ciclodecanona y ciclohexanona con las sales de hidroxilamina conocidas, apropiadas para ello, a un pH de 3 a 7, conduce, por causa de los puntos de fusión en cualquier proporción de mezcla, a una mezcla de oximas líquida a la temperatura de formación de oximas, es decir a 50-110° C.

La proporción de mezcla en la formación de oximas se ajusta por lo tanto al margen utilizable de punto de fusión mixto de las lactamas, y, dentro de este margen, a las exigencias económicas, es decir puede encontrarse entre 40:60 y 90:10 partes en peso de ciclohexanona a ciclodecanona o de épsilon-caprolactama a omega-decalactama. Si se aspira a una preparación preferente de la decalactama, se trabaja preferiblemente con una proporción de mezcla entre 40:60 y 50:50.

La mezcla así obtenida de oxima de ciclodecanona

342403



5 y oxima de ciclohexanona puede ser conducida directamente a la transposición de Beckmann. De manera conocida, se prepara al comienzo de la reacción de transposición una mezcla de las lactamas y de ácido sulfúrico, y se añaden a esta mezcla las oximas que han de ser transpuestas y el ácido sulfúrico o el cloum necesario para ello. Con ello se evita la reacción, muy vigorosa y generalmente incontrolable, que es inevitable cuando se encuentra la oxima en presencia de ácido sulfúrico puro. De manera conveniente, se emplea para la transposición un ácido sulfúrico que contiene la cantidad exacta de SO_3 libre que compensa el agua contenida en la mezcla de oximas. La proporción en peso de mezcla de oximas a ácido sulfúrico se ajusta a la composición de la mezcla de oximas, por ejemplo se encuentra entre 1:1 y 1:2; preferiblemente entre 1:1,1 a 1:1,4 para mezclas de oxima de ciclohexanona y oxima de cyclodecanona con la composición 40:60 a 50:50. La temperatura de transposición es de 90 a 120°C, pero preferiblemente de 100 a 110°C. La reacción de formación de oximas así como la de transposición se pueden realizar tanto de manera continua como de manera discontinua.

25 Ya que la reacción de transposición transcurre de manera más tranquila según crece el peso molecular de la oxima, una ventaja especial del procedimiento de acuerdo con el invento consiste en que se debilita fuertemente la muy vigorosa reacción, que tiene lugar cuando se emplea oxima de ciclohexanona pura, utilizando una mezcla de oximas con un peso molecular medio mas alto de lo que resulta directamente una mejora de la calidad de la caprolactama preparada de esta manera.

342403



28

El producto de transposición acabado es neutralizado de manera conocida por ejemplo con amoniaco o hidróxido de sodio. También en esta etapa del procedimiento se complementan en alto grado las propiedades de ambas lactamas. La porción de caprolactama actúa como disolvente o disminuyendo el punto de fusión de la decalactama, de alto punto de fusión, con lo que se produce la formación de una fase orgánica líquida sobre la fase acuosa pesada que contiene sales.

5

10

La ventaja principal del procedimiento de acuerdo con el invento se puede considerar que es precisamente el hecho de que la mezcla de lactamas que resulta de la transposición de Beckmann aparece en la fase líquida a temperaturas por debajo de 100° C. Por otra parte, la omega-decalactama contenida en la masa fundida por su caracter hidrófobo, compensa ampliamente la capacidad de absorción de agua de la omega-caprolactama hidrófila.

15

20

La separación por destilación de las lactamas es posible sin ninguna dificultad. Por ejemplo la épsilon-caprolactama hierve bajo 10 Torr. a 150° C y la omega-decalactama hierve bajo 10 Torr. a 184° C. Sin embargo, caso de que se desee, la mezcla de lactamas obtenida puede ser transformada ulteriormente, sin separación en los componentes individuales, es decir que por ejemplo puede ser polimerizada para obtener la correspondiente mezcla de poliamidas. Los siguientes ejemplos deben explicar adicionalmente el procedimiento de acuerdo con el presente invento, pero sin limitarlo de ninguna manera. Las temperaturas están dadas en ° C.

25

30

Ejemplo 1. - Se mezclan 1000 g de ciclohexanona

342403



con 1050 g de ciclodecanona y se hacen reaccionar a 95-
100° C, a un pH de 5,5 a 6, con 9 l. de una solución acuosa
que contiene 1.782 g de sulfato de hidroxilamina. El ácido
sulfúrico que se libera en la formación de oxima es
5 neutralizado por adición continua de amoniaco al 12%. La
duración de la formación de oxima es de 2½ a 3 horas, según
la intensidad de la agitación. La fase líquida de oximas
puede ser separada fácilmente de la fase acuosa. De esta
manera, después de evaporar pequeñas cantidades de
10 agua a 100 - 102° C, se obtienen 2.270 g de mezcla de oximas,
es decir el 98,4% de la teoría.

En una mezcla, calentada a 100° C, de 250 g de
épsilon-caprolactama y 250 g de omega-decalactama, y 550
g de ácido sulfúrico del 100%, se incorporan en el trans-
15 curso de 75 minutos bajo intensa agitación y buen enfriamiento
simultáneo, 2.270 g de la mezcla obtenida de oxima de
ciclohexanona y oxima de ciclodecanona y, separadamente,
2500 g de ácido sulfúrico (con 6% de SO₃ libre) de tal
20 manera que la temperatura de transposición puede ser mantenida
siempre entre 105 y 110° C. Para reaccionar por completo,
la mezcla de transposición permanece todavía durante
30 minutos a 100° C, y después es neutralizada con
amoniaco al 12% a 90 - 100° C en una solución acuosa que
25 contiene aproximadamente 40% de sulfato de amonio. Al mismo
tiempo, la mezcla de épsilon-caprolactama y omega-decalactama
se separa quedando sobre la capa acuosa, en forma de un líquido
oleoso casi incolor. Después de la separación y subsiguiente
destilación bajo presión reducida, se obtienen 1315 g de
épsilon-caprolactama (rendimiento 96,3% de la teoría) junto con
30 1335 g de omega-decalactama (rendi

342403



miento 97,8% de la teoría).

Cuando se realiza de manera análoga la transposición de mezclas de oxima de ciclohexanona y oxima de ciclodecanona con proporciones en peso de 70:30 y 90:10, se obtienen los siguientes rendimientos:

5

	70 : 30	90 : 10
épsilon-caprolactama	95,3 %	95,1 %
omega-decalactama	97,6 %	98,1 %

10

Ejemplo 2.- 2150 g de una mezcla de transposición, que se obtuvo mediante transposición de Beckmann de 1000 g de oxima de ciclodecanona en 1150 g de ácido sulfúrico - (con 100 % de SO_4H_2), son neutralizados con adición simultánea de solución acuosa de amoníaco al 12% en 1000 g de una solución de sulfato de amonio al 40 % previamente preparada, de tal manera que el pH se encuentre siempre entre 4 y 6 y la temperatura de la mezcla de neutralización no baje de 90° C. Al mismo tiempo, la omega-decalactama se separa en forma amorfa sólida finamente dividida en la solución acuosa. Después de terminarse la neutralización, se añaden a la mezcla de neutralización 1000 g de épsilon-caprolactama bruta en forma sólida o, todavía mejor, en forma líquida, es decir a una temperatura superior a 70° C; entonces la mezcla es agitada intensamente bajo calentamiento. Después de 5 minutos de mezclado intenso se pueden hacer depositarse y separarse a las dos fases líquidas resultantes. La fase superior, ligera, consiste en la mezcla de omega-decalactama y épsilon-caprolactama, y la fase acuosa inferior consiste en la solución de sulfato de amonio -

15

20

25

342403



que contiene tan solo vestigios de las lactamas.

Esta solicitud que corresponde a la presentada en Suiza, el día 30 de junio de 1.966, con el nº 9511/66, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

5

- 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:

10

1.- Procedimiento para la preparación de épsilon-caprolactama y omega-decalactama a partir de ciclohexanona y ciclodecanona, caracterizado porque la ciclohexanona y la ciclodecanona son convertidas en oximas conjuntamente en forma de una mezcla, y porque se somete a la mezcla resultante de oxima de ciclohexanona y de oxima de ciclodecanona a la transposición de Beckmann.

15

20

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se convierte en oximas a una mezcla de ciclohexanona y ciclodecanona con una proporción en peso de 90:10 a 40:60, y se somete a la transposición de Beckmann a la mezcla de oximas que se ha obtenido.

25

3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque se convierte en oximas a una mezcla de ciclohexanona y ciclodecanona con una proporción en peso de 50:50 a 40:60, y se somete a la transposición de -



Beckmann a la mezcla de oximas, que se ha obtenido.

5 4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque la conversión en oximas tiene lugar a 50 - 110° C por medio de sales de hidroxilamina, a un pH de 3 a 7.

5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se somete a la transposición de Beckmann a una mezcla de oxima de ciclohexanona y de oxima de ciclodecanona con una proporción en peso de 90:10 a 40:60.

10 6.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 5, caracterizado porque se somete a la transposición de Beckmann a una mezcla de oxima de ciclohexanona y oxima de ciclodecanona con una proporción en peso de 50:50 a 40:60.

15 7.- Procedimiento según las reivindicaciones 1-3 y 5-6, caracterizado porque la transposición de Beckmann tiene lugar por medio de ácido sulfúrico concentrado y/o oleum a 90-120°C, preferiblemente a 100-110°C.

20 8.- Procedimiento según las reivindicaciones 1, 2, 5 y 7, caracterizado porque se trabaja con una proporción en peso de mezcla de oximas a ácido sulfúrico y/o oleum de 1:1 a 1:2.

25 9.- Procedimiento según las reivindicaciones 1, 3, 6 y 7 caracterizado porque se trabaja con una proporción en peso de mezcla de oximas a ácido sulfúrico y/o oleum de 1:1,1 a 1:1,4.

30 10.- Procedimiento para la obtención de omega-decalactama, caracterizado porque se aísla la decalactama a partir del producto de neutralización, tal como resulta de la neutralización del producto obtenido en la

28 JUN 1967



transposición de Beckmann de la oxima de ciclodecanona, con ayuda de epsilon caprolactama como disolvente.

5

11.- Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado porque se añade épsilon-caprolactama al producto de neutralización, se separa la fase orgánica ligera de la fase acuosa pesada, y a partir de la primera fase se separa la omega-declactama de la épsilon-caprolactama, por destilación.

10

12.- Procedimiento para la preparación de épsilon-caprolactama y omega-decalactama.

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

Esta Memoria consta de doce hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

28 JUN 1967

P. A.

Alberto de Elzabete
Por Poderes

342403

20.6.67