

354400

PATENTE DE INVENCION

Your TC-10 Spain.



Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento para la producción de caprolactama".

- - - - -

Solicitante: THE TECHNI-CHEM COMPANY, entidad norteamericana, -
residente en 524 South Cherry Street, Wallingford,
Connecticut, EE. UU. de A.

- - - - -

La caprolactama se produce calentando ácido 6-aminocaproico o 6-aminocaproamida con agua o soluciones acuosas que no hidrolicen la caprolactama, siendo la concentración del ácido aminocaproico o caproamida del 5% al 25% y las temperaturas de 150° a



350°C. La caprolactama se produce con ~~rendimiento~~ ^{29 MAY 1968} -
cuantitativo a elevada conversión sin virtual conta-
minación con polímeros. Los ácidos 6-aminocaproicos,
tales como los ácidos 3, 3,5-trimetil y 3,5, 5-trime-
5. til-6-aminocaproicos, proporcionan también las lacta-
mas correspondientes.

Esta solicitud es una continuación
parcial de nuestra solicitud pendiente No. de Serie
642.146, presentada el 29 de mayo de 1.967, actualmen-
10. te abandonada.

La caprolactama es una importante
materia prima para producir una forma de superpolia-
mida, normalmente denominada nylon-6.

La caprolactama se prepara normal-
15. mente a partir de ciclohexanona-oxima mediante la -
transposición de Beckmann.

El procedimiento es eficaz y se -
emplea a enorme escala industrial. No obstante, el
costo es muy elevado y, por consiguiente, existe la
20. demanda de un procedimiento más económico.

También se ha propuesto calentar
ácido 6-hidroxycaproico o su amida con hidróxido de
amonio pero esta operación exige largos periodos de
tiempo que resultan antieconómicos, v.g., 10 horas.

La caprolactama puede hidrolizar-
se por medio de ácidos acuosos, como es el ácido clor-
hídrico, y aún se ha afirmado en la patente alemana
812.076 que la caprolactama se puede hidrolizar calen-
tándola con 8 partes de agua a 250°C durante un cier-
30. to número de horas. La patente afirma que se produ-



1968

ce ácido 6-aminocaproico.

5. En el presente invento se calienta con agua ácido 6-aminocaproico o 6-aminocaproamida o derivados idóneos alquil sustituidos, preformados, o sus mezclas, en concentraciones del 5% al 25% a temperaturas comprendidas entre 150°C y 350°C.

10. Sorprendentemente, y a pesar de las afirmaciones de la patente alemana, anteriormente mencionada, se obtiene un rendimiento cuantitativo de caprolactama, a elevada conversión, y la caprolactama no se halla contaminada con cantidades importantes de polímero y por consiguiente posee la pureza deseada, constituyendo una materia prima excelente para la producción de nylon-6 mediante los procedimientos normales de polimerización.

15.

20. El procedimiento resulta muy barato puesto que se puede disponer a bajo costo de ácido 6-aminocaproico preformado. Los procedimientos económicos para la obtención de este producto producen a veces el ácido solo y, en otras variantes, mezclas de ácido 6-aminocaproico y 6-aminocaproamida. Como los dos compuestos son igualmente útiles en el presente invento, es indiferente que se emplee uno u otro producto o una mezcla, siendo innecesaria la separación de los componentes.

25.

30. El medio de reacción es un líquido polar, resultando el agua muy apropiada, como así mismo soluciones acuosas tales como el hidróxido de amonio o soluciones de cloruro de amonio y otras. Como es lógico, el ácido aminocaproico o caproamida



- deberá ser soluble en soluciones acuosas a la temperatura de reacción. Las soluciones no deberán ser aquellas que den por resultado la hidrólisis de la caprolactama, tales como, por ejemplo, el ácido clorhídrico. Debido a su baratura y a los excelentes resultados que se obtienen con ella, el agua es preferible como disolvente o medio de reacción, aunque en sus más amplios aspectos el invento no queda limitado a su utilización.
- 5.
10. La reacción, al igual que muchas reacciones orgánicas, es un equilibrio que se halla en función del tiempo y de la temperatura, necesitando tiempos más largos a menores temperaturas de reacción con el fin de alcanzar el equilibrio resultando prácticos los tiempos más cortos a temperaturas más elevadas. Por esta razón es preferible emplear la escala más elevada de temperaturas, entre 200° y 300°C, aunque el invento no queda limitado a esta escala en su aspecto más general.
- 15.
20. El mecanismo de la reacción comprende una ciclización del anillo de lactama de siete miembros, con separación de agua o amoníaco dependiendo de la materia prima particular empleada. Por consiguiente, no se podía predecir que el procedimiento pudiera realizarse con gran eficacia debido al hecho de que las condiciones en las que se podía esperar que tuviera lugar la hidrólisis de la lactama y, de hecho, se hizo esta errónea suposición en la patente alemana citada anteriormente. Por consiguiente, no se pretende que el invento quede limita-
- 25.
- 30.



do por teoría alguna del porqué la reacción tiene lu
gar produciendo caprolactama con grandes rendimientos,
aproximándose a producciones cuantitativas, aún cuan
do las condiciones en las que normalmente se podría
5. esperar como resultado una sensible hidrólisis de la
lactama.

La recuperación de la caprolacta-
ma de la solución en el agua u otra solución acuosa
no presente problema alguno de importancia puesto que
10. el disolvente puede eliminarse por medios normales,
tales como evaporación, por ejemplo a presión reduci
da, o por extracción con un disolvente apropiado co-
mo es el cloroformo y se puede reciclar la fase acu
sa que contiene ácido aminocaproico residual. La re
15. cuperación final de la lactama en un estado de gran
pureza, no forma, en términos estrictos, parte del -
presente invento puesto que la recuperación se reali
za mediante procedimientos bien conocidos. De hecho,
es una ventaja del presente invento que la recupera-
20. ción de la caprolactama no exija el desarrollo de -
nuevas técnicas y pueda efectuarse de un modo simple
y económico. Se obtienen importantes ahorros en el
costo de producción de la caprolactama mediante los
25. métodos normales de preparación a partir de ciclohe-
xanonaóxima. Los ácidos 6-aminocaproicos apropiada-
mente sustituidos (v.g., 3,35-trimetil-6-aminocapro
co) pueden convertirse igualmente en las correspondien
tes lactamas.

A pesar de que la gama de disolven
30. tes, como es el agua, no es un factor extremadamente



- crítico, una concentración demasiado elevada de ácido aminocaproico o aminocaproamida tiende a dar por resultado la producción de un producto impuro contaminado con polímeros, particularmente a las temperaturas más elevadas. Como la presencia de polímeros es indeseable y su separación de la caprolactama algo costosa, la gama preferida, práctica y económica, del 5% al 25% de concentración representa una ventaja real de operación. Esto no quiere decir que la reacción no se realice con mayores concentraciones, pero como lo que se trata es conseguir procedimientos prácticos para la obtención de un producto químico que se emplea en gran escala, el bajo costo es la ventaja de mayor importancia y, por consiguiente, son de preferir las condiciones de reacción que produzcan caprolactama pura.
- 5.
- 10.
- 15.

A continuación se ilustra el invento con relación a ejemplos típicos pero, como es lógico, no queda limitado por los detalles expuestos en los mismos. Las partes son en peso a menos que se indique lo contrario.

20.

EJEMPLO 1

Una solución de 20 partes de ácido 6-aminocaproico en 100 partes de agua se calentó en una bomba de acero por espacio de 1 hora a 240°C. Se enfrió rápidamente la bomba y se extrajo la solución acuosa tres veces con 100 partes de cloroformo. Se separó el cloroformo y se evaporó para proporcionar 12 partes de caprolactama, p.f. 67,5-69°C. (70% de conversión). Al evaporarse la fase acuosa dió el

25.

30.



resto de material como ácido 6-aminocaproico sin reaccionar.

EJEMPLO 2

5. Se trató una solución de 5 partes de ácido 6-aminocaproico en 100 partes de agua de la forma descrita en el Ejemplo 1. El extracto de cloroformo dió 3,5 partes de caprolactama y la capa acuosa dió 1 parte de aminoácido indicando un rendimiento cuantitativo a una conversión del 80%.

10.

EJEMPLO 3

Se trató como en el Ejemplo 1 una solución de 20 partes de ácido 6-aminocaproico en 100 partes de agua pero a 260°C; el aminoácido se convirtió en un 77% a caprolactama.

15.

EJEMPLO 4

Se trató como en el Ejemplo 3 una solución de 5 partes de ácido 6-aminocaproico en 100 partes de agua; el 90% del aminoácido se convirtió en caprolactama.

20.

EJEMPLO 5

25. Se trataron por espacio de 45 minutos a 280°C dos soluciones de composición similar a las soluciones de los Ejemplos 3 y 4 (20 partes y 5 partes de ácido 6-aminocaproico cada una en 100 partes de agua). Las conversiones a lactama fueron del 84% y 90% respectivamente.

EJEMPLO 6

30. Se calentó durante 30 minutos a 300°C una solución de 20 partes de ácido 6-aminocaproico en 100 partes de agua. El rendimiento de ca-

23 MAY



prolactama fué de nuevo cuantitativo a una conversión del 86%.

EJEMPLO 7

5. Una solución de 15 partes de ácido 6-aminocaproico en 100 partes de agua se calentó a - 300°C durante 15 minutos. La conversión a caprolactama fué del 90%.

EJEMPLO 8

10. En lugar de utilizar ácido 6-amino caproico, como en los Ejemplos 1 y 2, se empleó un - producto crudo como el obtenido de la etapa de hidrogenación en la producción de ácido aminocaproico. Se sacó 1 litro de una solución 1 N aproximadamente del ácido 6-aminocaproico crudo en amoniaco acuoso 1 N de un reactor de hidrogenación y se calentó en un auto-clave cerrado herméticamente durante 2 horas a 260°C. Después se enfrió la mezcla y se extrajo la solución con tres partes de 500 ml de cloroformo. La conversión fué del 70% aproximadamente a caprolactama y el producto aislado era esencialmente puro y se hallaba libre de polímero.

EJEMPLO 9

25. Se repitió el procedimiento del - Ejemplo 8, pero antes de calentar la solución amoniacal, se neutralizó con ácido clorhídrico acuoso de - forma que el medio de reacción consistió en una solución acuosa de cloruro de amonio. Los resultados - fueron prácticamente los mismos, hallándose comprendida la conversión entre un 65 y un 70%.

30.



EJEMPLO 10

Se calentó a 240° - 250°C durante 1 hora una solución de 5 partes de ácido 6-aminocaproico en 40 partes de agua que contenía 0,01 partes de iodo. Al enfriar, extraer con cloroformo y evaporar el cloroformo, se obtuvo una conversión de aproximadamente el 63% a caprolactama. Como en el caso de algunos de los ejemplos anteriores, es evidente que un calentamiento de 1 hora no completó enteramente la reacción.

EJEMPLO 11

Se repitió el procedimiento del Ejemplo 10 pero, en lugar de iodo, se añadió 1 parte de ácido fosfórico a la solución acuosa de ácido 6-aminocaproico. La conversión mejoró algo, alcanzando un 75% aproximadamente.

EJEMPLO 12

Se repitió el procedimiento del Ejemplo 10 pero, en lugar del iodo, se añadió 0,25 partes de cloruro de cinc a la solución de ácido 6-aminocaproico. La conversión mejoró algo más hasta un 79% de la teórica aproximadamente.

EJEMPLO 13

Se calentó a 300°C durante 45 minutos una solución de 33 partes de ácido 6-aminocaproico en 100 partes de agua; se separó 1 parte de poliamida al enfriar la mezcla y se filtró. Por el filtrado se demostró que la conversión de aminoácido a lactama fué del 76%.

30.

28



EJEMPLO 14

5. Se disolvieron 5 partes de 6-amino-caproamida en 40 partes de agua y se calentó la mezcla a 260°C. La ulterior extracción de la solución acuosa enfriada con cloroformo y evaporación dió caprolactama con un rendimiento cuantitativo a una conversión del 75%.

10. Por los ejemplos anteriores es evidente que la conversión a caprolactama varía con la temperatura y con la cantidad de agua en la reacción. Esto se resume en la tabla que sigue:

CONVERSION DE ACIDO 6-AMINOCAPROICO A CAPROLACTAMA

<u>Partes de aminoácido - por 100 partes de H₂O</u>	<u>Tiempo en minutos.</u>	<u>Temperatura en °C.</u>	<u>Conversión, % de la teoría.</u>
20	60	240	70
15	60	240	74
5	60	240	80
20	60	260	77
15	60	260	84
5	60	260	90
20	45	280	83
15	45	280	88
5	45	280	90
20	30	300	88
15	15	300	90

EJEMPLO 15

15. Se calentó a 280°C durante 45 minutos una solución que consistía en 20 partes de los isómeros mezclados, ácido 6-amino-3,3,5-trimetil-ca-

28



proico y ácido 6-amino-3,5,5-trimetilcaproico, en 100 partes de agua. La extracción con cloroformo dió una mezcla de caprolactamas trimetiladas isómeras, - v.g., 4,4,6-trimetil-2-oxohexametilenimina y 4,6,6-trimetil-2-oxohexametilenimina. El rendimiento fué cuantitativo a una vonversión del 80%.

N O T A

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. también se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Norteamerica con fecha 29 de mayo de 1.967, bajo el número Ser. No. 642.146, 717.998 de 1 de abril de 1.968, acogiéndose por tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España sobre: "PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE CAPROLACTAMA"; caracterizándose por lo siguiente:

1ª.- Procedimiento para la producción de caprolactama, caracterizado porque en una primera etapa, se calienta una solución al 5%-25% de un compuesto seleccionado del grupo consistente en ácido 6-aminocaproico preformado, 6-aminocaproamida, derivados alquilo sustituidos, y mezclas de los mismos, en un disolvente polar que no hidrolize la caprolactama, a una temperatura comprendida entre 150 y 350°C



23

hasta que se completa virtualmente la reacción y, -
en una segunda y última etapa, se recupera la caprolactama de dicha solución.

5. 2ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque como materia de partida se emplea, preferentemente, un compuesto elegido del grupo consistente en ácido 6-aminocaproico y 6-aminocaproamida, más especialmente ácido 6-aminocaproico preformado.
10. 3ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque como ácido 6-aminocaproico de partida se emplea ácido trimetil-6-aminocaproico, hallándose los grupos metilos enlazados a los átomos de carbono 3 y 5.
15. 4ª.- Procedimiento, según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque como disolvente se emplea agua.
20. 5ª.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque como disolvente se emplea hidróxido de amonio acuoso.
- 6ª.- Procedimiento, según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la temperatura se halla comprendida entre 200°C y 300°C, preferentemente de 280°C aproximadamente.
25. 7ª.- Procedimiento para la producción de caprolactama; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.



28 MAY 1968

Esta Memoria consta de trece ho-
jas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

28 MAY. 1968

THE TECHNICAL CHEM COMPANY,

J. GOMEZ ACEBO Y MODEY
E. P. F. Jodot F. Hernández Ruiz

