



Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

PCT

SOLICITUD

PATENTE DE INVENCION

03-50086

21 EXPEDIENTE N°

54 TÍTULO

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCIÓN CONTINUA DE SALES DE HIDROKILANONIO

51 CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL

COL B 21/14

71 SOLICITANTE

RASF AKTIENGESELLSCHAFT

DOMICILIO

Republika Federal de Alemania

74 APODERADO

Enilio Ferrero

Código 1092

22 BOGOTÁ, D. C.

**Industria y Comercio**

SUPERINTENDENCIA



03 050086 00

PETITORIO

SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO

Radicación : 03050086 00000000

Folios: 30 in

Fecha (AMB): 2003-06-12 17:19:44

Trámite : 011 PCT-PATENT 379 FASE NACI 411 PRESENTAC

Dependencia: 2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

FORMULARIO UNICO DE SOLICITUD DE PATENTE
PCT
ENTRADA EN FASE NACIONAL

1 SOLICITUD DE:			
☒ Patente de Invención. ☐ Patente de Modelo de Utilidad.			
☐ Capítulo I. ☒ Capítulo II.			
2 SOLICITANTE (71)	Nombre: BASF AKTIENGESELLSCHAFT sociedad constituida y existente bajo las leyes de la República federal de Alemania Dirección: D-67056 Ludwigshafen, República federal de Alemania Domicilio: Ludwigshafen, República Federal de Alemania		IDENTIFICACION C.C. ☐ NIT ☐ C.E. ☐ Otro ☐ Cual _____ Número: _____
3 REPRESENTANTE O APODERADO	Nombre: EMILIO FERRERO Dirección: Carrera 4ª. No. 72-35 Teléfono: 347 38 11 Fax:: 217 92 11 E-mail: <u>clientes@camyo.com.</u> Domicilio: Bogotá, Colombia.		IDENTIFICACION C.C. ☒ NIT ☐ C.E. ☐ Otro ☐ Cual _____ Número: <u>438.019</u> T.P. <u>31.929</u>
4 INVENTOR (ES) (72)	1- Michael BENDER Eckermannstrasse 53, D-67063 Ludwigshafen República Federal de Alemania 2- Hans, Jörg WILFINGER Buschstrasse 11, D-67105 Schifferstadt, República Federal de Alemania 3- Albert SCHENKEL Schillerstrasse 45, D-67071 Ludwigshafen República Federal de Alemania		
5 PCT (86) Solicitud Internacional No: <u>PCT/EP01/14578</u> Publicación Internacional No: <u>WO 02/48031 A2</u> Fecha: <u>12 de diciembre de 2001</u> Fecha : <u>20 de junio de 2002</u>			
6 Título (54) <u>PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCIÓN CONTINUA DE SALES DE HIDROXILAMONIO</u>			
7 Clasificación Internacional (51) <u>G01B 21/00 C01 G 21/14</u>			
8 Prioridad SI ☒ NO ☐	(33) País de Origen DE _____	(32) Fecha <u>14 de diciembre de 2000</u>	(31) Número de Solicitud <u>100 62 325.5</u>
9 Comprobante de pago No.: <u>3- 39.826</u> Fecha: <u>9 de junio de 2003</u>			

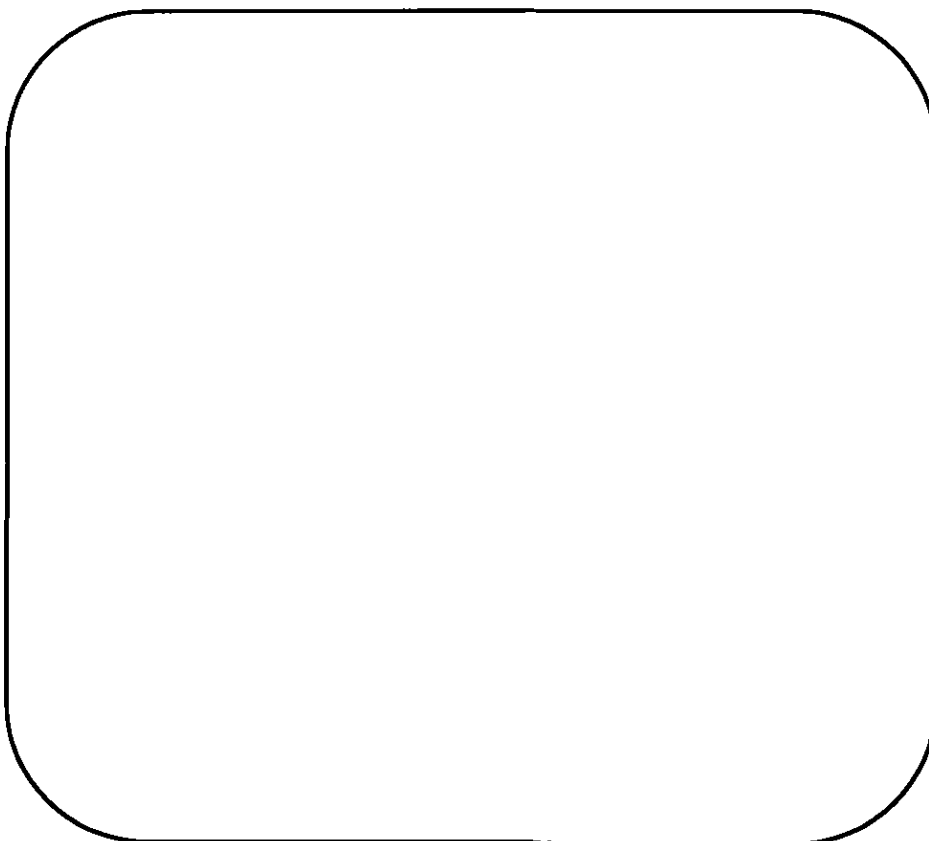
10

Anexos:

- ☒ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud por: \$ 400.000.
- ☐ Comprobante de pago por reivindicación de prioridad.
- ☒ Documento que acredita la existencia y representación legal cuando el solicitante sea persona jurídica.
- ☒ Poderes, si fuere el caso.
- ☒ Documento de cesión del inventor al solicitante o a su causante.
- ☐ Declaraciones.
- ☒ Copia de la solicitud internacional. (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
- ☒ Traducción de la solicitud internacional al castellano. (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
- ☒ Copia del examen preliminar efectuado por la IPEA.
- ☐ Traducción del examen preliminar efectuado por la IPEA.
- ☐ De ser el caso, copia del contrato de accaso.
- ☐ De ser el caso, documento que acredita la licencia o autorización de uso de conocimientos tradicionales de las comunidades indígenas.
- ☐ De ser el caso, certificado de depósito del material biológico.
- ☐ Arte final 12x12
- ☐ De ser el caso, información sobre otras solicitudes de patente o títulos obtenidos en el extranjero por el mismo titular o su causante, relacionadas parcial o totalmente con la invención de esta solicitud.
- ☐ Otros

11

FIGURA CARACTERISTICA:



12

Solicito la concesión de la patente,

NOMBRE: EMILIO FERRERO

FIRMA : 
C.C. 438.019 de Usaquén T.P. 31.929

MRE/mrm-ld-

REPRESENTACION Y PODER

VERTRETUNG UND VOLLMACHT

Yo (nosotros), abajo firmado (s)
BASF Aktiengesellschaft

Ich (wir) unten Unterzeichnender (de)
BASF Aktiengesellschaft

domiciliado(s) en Ludwigshafen, República
Federal de Alemania

wohnhaft in Ludwigshafen, Republica Federal
de Alemania

por el presente nombramos a GERMAN CAVELIER, tpa. 832; GONZALO PERDOMO, tpa. 831; ERNESTO CAVELIER, tpa. 11519; y EMILIO FERRERO, tpa. 31929; domiciliados en la Carrera 4ª N° 72-38, Bogotá, Colombia, en obediencia a lo dispuesto en el parágrafo 1° del Artículo 543 del Código de Comercio, el primero como principal y los demás como suplentes, en su orden, como nuestros representantes en todos los asuntos de propiedad industrial con facultad para recibir notificaciones y nombrar apoderados judiciales o extrajudiciales. El primer representante suplente reemplazará al principal en caso de ausencia o impedimento temporal o definitivo de aquél. La misma regla se aplicará cuando el segundo representante suplente haya de reemplazar al primero, o el tercero al segundo. En tales casos, el representante principal, o el primero, o segundo suplente, en su caso, o ambos, declararán su intención de no ejercer la representación mediante declaración autenticada por Notario Público en Colombia, o por Notario u otro Funcionario Público, o Cónsul de Colombia, en el extranjero; y si se tratare de impedimento, con el certificado respectivo. Si alguno de los nombrados faltare definitivamente, el siguiente tomará su lugar. Cuando cese la ausencia o impedimento del representante principal, o de su primero o segundo suplente, en su caso, podrán ejercer la representación, en su orden, uno u otros según el caso, asumiéndola por el solo hecho de ejercerla, cesando en ese momento el ejercicio de la representación por el primero, segundo o tercer suplente en su caso.

verleihen durch dieses Schreiben an GERMAN CAVELIER, tpa. 832; GONZALO PERDOMO, tpa. 831; ERNESTO CAVELIER, tpa. 11519; und EMILIO FERRERO, tpa. 31929; wohnhaft in der Carrera 4ª N° 72-38, Bogotá, Kolumbien, um die Verfügung des Absatzes 1 im Artikel 543 des Handelsgesetzbuch zu beachten, der erste als Hauptvertreter und die übrigen als Stellvertreter, beziehungsweise, als unsere Vertreter in allen was sich auf das industrielle Eigentum bezieht, berechtigt Meldungen zu empfangen und gerichtliche und ausssergerichtliche Bevollmächtigte zu ernennen. Der erste Stellvertreter wird den Hauptvertreter ersetzen wegen zeitweiligen oder definitiven Abwesenheit oder Hindernisses des ersten. Dieselbe Regel wird angewandt werden wenn der zweite Stellvertreter den ersten ersetzen muss, oder der dritte den zweiten. In solchen Fälle der Hauptvertreter, oder der erste oder der zweite Stellvertreter, beziehungsweise, oder beide, werden ihre Absicht aussprechen um nicht die Vertretung auszuüben mittelst Aussage notariell beglaubigt in Kolumbien, oder vor Notar oder vor einem anderen öffentlichen Beamten, oder Kolumbianischen Konsul im Auslande; und wenn es ein Hindernis sei, mittels der betreffenden Beglaubigung. Wenn einer der Genannten immerfort abwesend wäre, der Folgende wird ihn ersetzen. Im Falle dass die Abwesenheit oder das Hindernis des Hauptvertreters, oder diejenigen seines ersten, zweiten oder dritten Vertreters, beziehungsweise, beendet, einer oder anderen, ordnungsgemäss werden die Vertretung ausüben und sie zu sich nehmen nur auf Grund sie auszuüben, mit Aufhören zur Zeit der Ausübung der Vertretung durch den ersten, den zweiten oder den dritten Stellvertreter beziehungsweise.

Además, y bajo las mismas reglas, conferimos poder a los abogados arriba nombrados, para obtener la protección de mi (nuestra) propiedad industrial y contra la competencia desleal, a cuyo efecto autorizo(amos) a los dichos apoderados para que me(nos) representen ante cualesquiera entidades o personas, ejerzan o no jurisdicción, especialmente ante las del orden administrativo, contencioso-administrativo y judicial, en todo lo concerniente a los siguientes asuntos: a) Obtención de patentes de invención, modelos y dibujos industriales; el registro de marcas de fábrica, colectivas, defensivas y de servicios; el depósito de nombres comerciales y enseñas; su renovación, traspaso, cambio de nombre o domicilio, cancelación voluntaria; y el registro de licencias de uso de esos derechos; b) Las acciones de oposición, cancelación, nulidad, medidas cautelares, concesión de licencias y en general los juicios civiles, penales, administrativos o contencioso-administrativos relacionados con estos derechos; acciones y juicios que promovamos o se nos promuevan. Y para que en todos los asuntos arriba determinados, puedan sustituir este mandato, transigir, desistír, cancelar, recibir, renunciar, y ratificar los actos hechos por agentes oficiosos.

Ausserdem, und unter dieselben Regeln, wir verleihen den genannten Rechtsanwälte die Vollmacht, und um den Schutz meines (unseren) industriellen Eigentums zu erhalten, und gegen den unlauteren Wettbewerb; zu diesem Zweck ich (wir) die genannten Bevollmächtigten ernenne(n), damit sie uns vor beliebigen Institutionen oder Personen, die die Rechtsprechung ausüben oder nicht, vor allem vor denen mit Verwaltungs, streitigem Verwaltungs, und juristischem Charakter, in allen was sich auf folgende Angelegenheiten bezieht, zu vertreten, als Bevollmächtigte, als Agenten, Modellen und Zeichnungen, die Registrierung von Waren, Sammel-Defensive, und Servicezeichen, Aufbewahrung von Handelsnamen und -zeichen, ihre Erneuerung und Übertragung, Namen und Wohnsitzänderung, freiwillige Annullierung und die Registrierung von Vertragslizenzen; b) Die Oppositionsklagen, Annullierung, Ungültigkeit, Vorbehaltsmaßnahmen, Lizenzen und im allgemeinen die Zivil, Straf, Verwaltungs- und streitigen Verwaltungsprozesse, die mit diesen Rechten verbunden sind, Aktionen und Verhandlungen, die wir vorantreiben oder die man uns vorantreibt und; c) damit sie in allen oben bestimmten Angelegenheiten dieses Mandat ersetzen, regeln davon Abstand nehmen, annullieren, empfangen, versichern, Meldungen annehmen und gerichtliche und ausssergerichtliche Bevollmächtigte ernennen, und die Handlungen der halbamtlichen Vertreter bestätigen.

Dado y firmado hoy 17 de marzo de 1989

Unterzeichnet heute am 17. März 1989

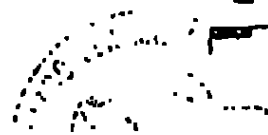
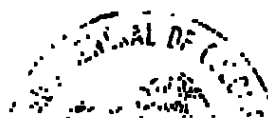
en D-6700 Ludwigshafen

in D-6700 Ludwigshafen

BASF Aktiengesellschaft

[Signature]
Firma
ppa. Welzel

[Signature]
Unterschrift
ppa. Richters



**Ich beglaube hiermit die Echtheit der vorst. ---,
eigenhändig vor mir vollzogenen Unterschriften der für
die Firma BASF Aktiengesellschaft Ludwigshafen am Rhein
handelnden Herren:**

- Die Herren Dr. Welzel und Dr. Richters sind mir persönlich bekannt.

Ludwigshafen am Rhein, den 17. März 1989

Clara

Dr. Walter
 1. Vorsitzender
 als sachverständiger Vertreter
 des Nationalrates der Arbeiter

NOTARIO (E) Thomas E. Walter

Frankenthal (Pfalz), den einundzwanzigsten März neunzehnhundert-neunundachtzig

Präsident des Landgerichts.
F. v. S.



LUZ ARRIAGA DE HARTBER
INDUSTRIAL IN...
Revolución No. 559 Managua

El suscrito Cónsul General de Colombia en Frankfurt
am Main, República Federal de Alemania, vistos los
documentos presentados por los interesados,

C E R T I F I C A:

Que el señor Thomas Walter-----
quien como Notario en Ludwigshafen am Rhein-----
autenticó la(s) firma(s) del(os) signatario(s) del
Poder precedente, ejercía las funciones indicadas y
su firma corresponde a la registrada ante el Tribunal Re-
gional de Frankenthal (Pfalz)-----
que la compañía RASF Aktiengesellschaft-----
es una sociedad constituida de acuerdo con las leyes
de la República Federal de Alemania y cumple su objeto
conforme a las mismas; que el(los) señor(es) Dr. Gunther
WELZEL y el Dr. Peter RICHTERS-----
quien(es) en sus carácter(es) de apoderados-----
----- y cuya(s) firma(s) fué
(fueron) autenticada(s) ante el Notario Thomas Walter----
----- es(son)-----
te(s) legal(es) en este país.

El Cónsul General no asume responsabilidad por el con-
tenido del documento.

Esta Certificación se expide en Frankfurt am Main,
el seis de Abril de mil novecientos ochenta y nueve.

Frankfurt a. M 06 APR 1989

PAGADO IMPUESTO DE TIMBRE

Por \$ 05.62 de Ley E. S. N. N.



N-0077

Martha N. de Stand
Martha Niño de Stand
Cónsul General de Colombia

Die konsularische Legalisierung ist notwendig.

NOTA PARA EL SEÑOR CONSUL COLOMBIANO: Según los artículos 65 del C. de P. C. y 480 del C. de Co., si el poderdante es una sociedad, el señor Cónsul debe certificar que tuvo a la vista las pruebas de su existencia, que ejerce su objeto social, que quien confiere el poder es su representante y puede otorgar poder, seguidamente autenticar la firma de éste.

COPIA NOTARIO SEXTO (N) DEL CIRCULO
DE ECUATE, HAGO CONSTAR QUE LA
FOTOCOPIA CUMPLE CON EL ORIGINAL
QUE HE TENIDO A LA VISTA

12 JUN 2003

PABLO RONDOS

MINISTERIO DE RELACIONES EXTERIORES
LEGALIZACIONES

Bogotá 12 ABR. 1989 No. 85064

MADE EXTERIOR

Martha Nino

Esta firma aparece en el presente
documento, el cual es copia de un original
que se encuentra en el archivo

Chavez

ESTADO PLURALISMO ACUNA
Jefes de las Fuerzas Armadas

TRADUCCION OFICIAL NO. 2056

de un documento escrito en Alemán, el cual para su identificación se sella con el sello de la traductora, lo mismo que la presente.-

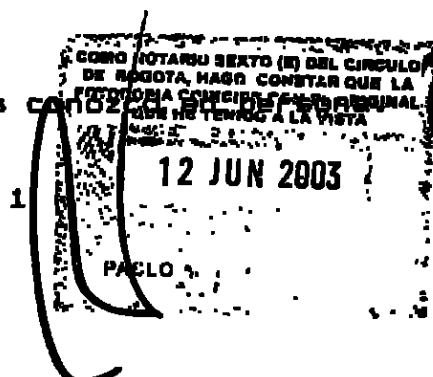
(A continuación del poder conferido a GERMAN CAVELIER, GONZALO PERDOMO, ERNESTO CAVELIER y EMILIO FERRERO, domiciliados en la Cra. 4 No. 72-35, Bogotá, el 17 de marzo de 1989, por la sociedad BASF Aktiengesellschaft, domiciliada en Ludwigshafen, RFA:)

Protocolo notarial No. 1407/B9

Certifico la autenticidad de las firmas anteriores puestas ante mí, por los señores:

1. Dr. Gunther W e l z e l , químico, domiciliado en Ludwigshafen am Rhein,
2. Dr. Peter R i c h t e r s , químico, domiciliado en Ludwigshafen am Rhein.

A los doctores Welzel y Richters los conozco personalmente



LUZ ARRIAGA DE HERBEN
TRADUCTORA E INTERPRETE OFICIAL
Resolución No. 599 Ministerio

7.

Certifico, por haber tenido a la vista el registro de comercio HR B 3000, del juzgado de Ludwigshafen, que los doctores Wlzel y Richters, en su calidad de apoderados, están facultados para representar conjuntamente y firmar por la sociedad BASF Aktiengesellschaft, con sede en Ludwigshafen.

Ludwigshafen am Rhein, 17 de marzo de 1989

(sello redondo:)

Dr. Siegfried Kohler

Fdo.: firma ilegible

Notario de Ludwigshafen

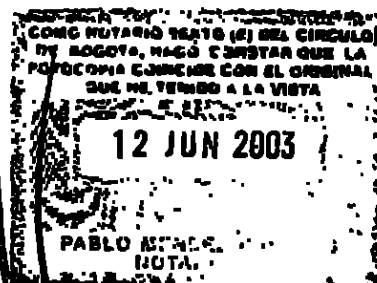
Th. Walter

Asesor del notario como representante oficialmente designado del notario Dr. Siegfried Kohler

Se certifica la autenticidad de la firma anterior del asesor del notario, consejero de justicia Dr. Kohler, domiciliado en Ludwigshafen am Rhein, y la del sello oficial que la acompaña. Al mismo tiempo se certifica que el mencionado notario estaba facultado para realizar ese acto oficial.

Frankenthal (Pfalz), veintiuno de marzo de mil novecientos ochenta y nueve

2



8

El Presidente del Tribunal Regional

Fdn.: firma ilegible (sello redondo:)

(Franz Serfas)

El Presidente del Tribunal Regional
de Frankenthal (Pfalz)

Nota: Derrechos 20,-- DM

EN ESPAÑOL: La legalización de las firmas anteriores por el
Consulado de General de Colombia en Frankfurt, bajo el No.
0077 (Certificación consular) del 6 de abril de 1989 y del
Ministerio de Relaciones Exteriores de Colombia bajo el No.
85061 del 24 de abril de 1989.

Pagado impuesto de timbre US\$ 6,00

ES TRADUCCION FIEL Y COMPLETA, de la cual se deja copia en
los archivos de estas oficinas para su confrontación.

Bogotá, 26 de abril de 1989

LUZ ARRIAGA DE HERBEN
TRADUCTORA E INTERPRETE OFICIAL

Registación No. 599 Ministerio

COMO A
BOGOTÁ, P.
MAYO, PUEBLO

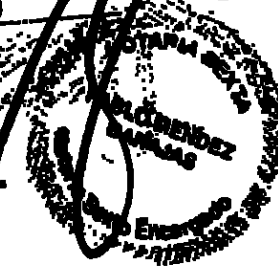
Luz Arriaga de Herben

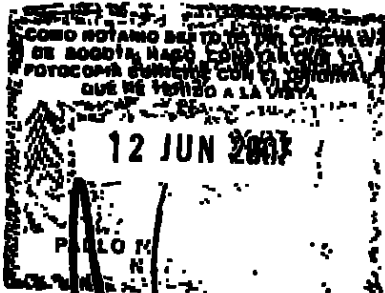
05 AGO. 1999

SANTAFÉ DE BOGOTÁ

COMO NOTARIO SEÑALADO DEL CIRCULO
DE BOGOTÁ, HAY QUE CONSTAR QUE LA
COPIA COINCIDE CON EL ORIGINAL
QUE HE TENIDO A LA VISTA

2 JUN 2003

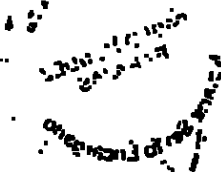




MINISTERIO DE RELACIONES EXTERIORES
LEGALIZACIONES
Bogotá 28.15R.1985 No. 89046
HACE CONSTAR

Que el señor LUZ DE HEREDIA
cuya firma aparece al pie del presente
documento, desempeña en esa fecha
las funciones allí indicadas.

Generales
División Consular
Encargado



881051599954



DECLARACION Y PAGO DEL
IMPUESTO D
TIMBR
NACIONAL

16 013 01 000045 1

16 013 01 000045 1

DATOS GENERALES
CONCEPTO

① Administración de Impuestos de: BOGOTA		Código 0,3	② Teléfono 2120100
③ Documento de Identificación (marque X) C.C. & T.I. ☐ C ☒ NIT. ☐ A ☒ No. 860041367 D.V. ☐ 3		④ Apellidos y Nombres o Razón Social de las partes (máximo 60 caracteres). CAVELIER ABOGADOS	
⑤ C.C. & T.I. ☐ C ☒ NIT. ☐ A ☒ No. 19'301.629 D.V. ☐		⑥ Apellidos y Nombres o Razón Social de las partes (máximo 60 caracteres). FORERO ROCHA JAIME	
⑦ Dirección (de la persona o entidad identificada en la casilla 4) Cra. 4a. No. 72-35		Municipio BOGOTA	Departamento CUNDINAMARCA
⑧ Relación e (los) tipo(s) de documento(s), indicando número, fecha, valor y naturaleza de la transacción. TIMBRE TRADUCCION OFICIAL No. 2056 DE ABRIL 26 DE 1989 PAGO DERECHOS TRADUCCION DE UN PODER COLO 0361-52-218-8			

REVISADO
SE HAN REVISADO LOS DOCUMENTOS
DE LOS ABOGADOS CONJUGES
PABLO MENDOZA Y
SUSANA CONJUGES

COMO NOTARIO SEXTO DE EL CIRCULO
DE BOGOTA, HAGO CONSTAR QUE LA
FOTOCOPIA COINCIDE CON EL ORIGINAL
QUE HE TENIDO A LA VISTA
12 JUN 2003

FIRMA	Responsable del pago
	Nombre
	C.C. No. 19301629

1 VALOR DEL IMPUESTO A PAGAR	750
2 Sanciones	0
3 Impuesto de mora	0
4 TOTAL A PAGAR (suma de 1 + 2 + 3)	750
5	750

PABLO MENDOZA

1 037

*** 750.00

CON PAGO

CAVELIER

ABOGADOS

EDIFICIO SISKI

CARRERA 4ª, No. 72-35
BOGOTÁ 8, COLOMBIA

CORREO ELECTRONICO MUNDIAL CAVE

TELEFONO (57) (1) 2120100

CABLES: CAVELEYES

TELEX: 33420 CAVE UC
(23)7407324 CAVE UC

Señor Jefe de la
DIVISION DE NUEVAS CREACIONES
Superintendencia de Industria y Comercio
E. S. D.

Poderdante: BASF AKTIENGESELLSCHAFT

Poder conferido el: 17-03-89

Yo, GERMAN CAVELIER, obrando en mi calidad de apoderado principal del poderdante arriba mencionado, atentamente manifiesto a Usted que sustituyo el poder conferido en el doctor EMILIO FERRERO, Abogado con Tarjeta Profesional No. 31.929, con todas las facultades que me fueron conferidas.

Hago la anterior sustitución conforme al artículo 66 del Código de Procedimiento Civil ya que los otros sustitutos faltan en este momento.

Señor Jefe,



GERMAN CAVELIER.

T.P.A. No. 832

C.C. No. 2.877.924

UNO NOTARIO DESTO (N) DEL CANCEL
DE BOGOTÁ, HAGO CONSTAR QUE LA
FOTOCOPIA CONCORDA CON EL ORIGINAL
QUE HE TENIDO A LA VISTA

12 JUN 2003

Acepto:



PASLE

EMILIO FERRERO

T.P.A. No 31.929.

C.C. No. 438.019 de Usaquén

2e-780-2

DILIGENCIA DE AUTENTICACION DE FIRMA
CON PRESENTACION PERSONAL

(Art. 1ro. del Decreto 2282 de 1989)

Ante el Notario Cincuenta (50) del Circulo de Santafé de
Bogotá-c. compareció, el Doctor EMILIO FERRAZ

quien exhibió la cédula de ciudadanía número 478.91
expedida en VIAGUERA y la tarjeta profesional
número 31.929 del Ministerio de Justicia, con
el presente documento dirigido a: D. P. HUAINA (MEXICANA)
y declaró que la firma que aparece en el documento

FIRMA AUTOGRAFA DEL DECLARANTE

- 6 OCT. 1993

Santafé de Bogotá, D. C.

AUTORIZO LA ANTERIOR



DILIGENCIA DE AUTENTICACION DE FIRMA
CON PRESENTACION PERSONAL

(Art. 1ro. del Decreto 2282 de 1989)

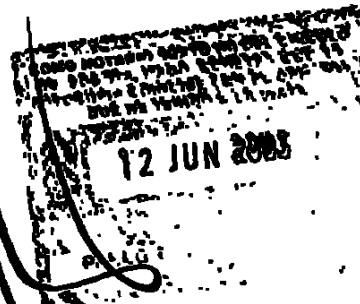
Ante el Notario Cincuenta (50) del Circulo de Santafé de
Bogotá-c. compareció, el Doctor GERMAN

quien exhibió la cédula de ciudadanía número 207794
expedida en 26 y la tarjeta profesional
número 637 del Ministerio de Justicia, con
el presente documento dirigido a: División Nueva Creación
y declaró que la firma que aparece en el documento

FIRMA AUTOGRAFA DEL DECLARANTE

Santafé de Bogotá, D. C. 01 OCT. 1993

AUTORIZO LA ANTERIOR



VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM
GEBIET DES PATENTWESENS

PCT

1792

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts 0050/052006	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsberichts (Formblatt PCT/IPEA/416)	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP01/14578	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 12/12/2001	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 14/12/2000
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK C01B21/14		

Anmelder

BASF AKTIENGESELLSCHAFT et al.

1. Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.
2. Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 4 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.
☐ Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 807 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).
Diese Anlagen umfassen insgesamt Blätter.

3. Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:

- I ☒ Grundlage des Berichts
- II ☐ Priorität
- III ☐ Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
- IV ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung
- V ☒ Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
- VI ☐ Bestimmte angeführte Unterlagen
- VII ☐ Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung
- VIII ☐ Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Datum der Einreichung des Antrags 05/07/2002	Datum der Fertigstellung dieses Berichts 20.03.2003
Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde:  Europäisches Patentamt D-80293 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tlx 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Bevollmächtigter Bediensteter Grundke, H Tel. Nr. +49 89 2399 8564 

**INTERNATIONALER VORLÄUFIGER
PRÜFUNGSBERICHT**

Internationales Aktenzeichen PCT/EP01/1457

I. Grundlage des Berichts

1. Hinsichtlich der Bestandteile der internationalen Anmeldung (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigelegt, weil sie keine Änderungen enthalten (Regeln 70.16 und 70.17):* Beschreibung, Seiten:

1-4 ursprüngliche Fassung

Patentansprüche, Nr.:

1-5 ursprüngliche Fassung

2. Hinsichtlich der Sprache: Alle vorstehend genannten Bestandteile standen der Behörde in der Sprache, in der die internationale Anmeldung eingereicht worden ist, zur Verfügung oder wurden in dieser eingereicht, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

Die Bestandteile standen der Behörde in der Sprache: zur Verfügung bzw. wurden in dieser Sprache eingereicht; dabei handelt es sich um

- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen Recherche eingereicht worden ist (nach Regel 23.1(b)).
- ☐ die Veröffentlichungssprache der internationalen Anmeldung (nach Regel 48.3(b)).
- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen vorläufigen Prüfung eingereicht worden ist (nach Regel 55.2 und/oder 55.3).

3. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz ist die internationale vorläufige Prüfung auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das:

- ☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.
- ☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.
- ☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfassten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

4. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

- ☐ Beschreibung, Seiten:
- ☐ Ansprüche, Nr.:
- ☐ Zeichnungen, Blatt:

13

**INTERNATIONALER VORLÄUFIGER
PRÜFUNGSBERICHT**

Internationales Aktenzeichen PCT/EP01/1457

5. ☐ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)).

(Auf Ersatzblätter, die solche Änderungen enthalten, ist unter Punkt 1 hinzuweisen; sie sind diesem Bericht beizufügen).

6. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

1. Feststellung

Neuheit (N)	Ja: Ansprüche	1-5
	Nein: Ansprüche	
Erfinderische Tätigkeit (ET)	Ja: Ansprüche	1-5
	Nein: Ansprüche	
Gewerbliche Anwendbarkeit (GA)	Ja: Ansprüche	1-5
	Nein: Ansprüche	

- 2. Unterlagen und Erklärungen**
siehe Beiblatt

**INTERNATIONALER VORLÄUFIGER
PRÜFUNGSBERICHT - BEIBLATT**

Internationales Aktenzeichen PCT/EP01/14578

Punkt V:

Es wird auf die folgenden Dokumente verwiesen:

D1: EP-A-0 535 514 (BASF AG) 7. April 1993 (1993-04-07)

Die beanspruchte Erfindung unterscheidet sich von D1 im wesentlichen dadurch, dass in die verschiedenen Reaktionszonen der Hydroxylammoniumsalzherstellung zugegebene Säuremenge durch die Steuerung der Gesamtmenge der Säurezugabe mittels des pH-Wertes einer Reaktionszone, die nicht die erste ist, erfolgt, während bei D1 die Säurezugabe für jede Reaktionszone individuell ermittelt wird und durch individuelle Säureströme erfolgt. Erfindungsgemäss erfolgt die Säurezugabe zu den Reaktionszonen aus einem Gesamtstrom nach Aufteilung in Teilströme, somit weist jeder Teilstrom die gleiche Säurekonzentration auf. Bei D1 dagegen wird in die Reaktionszone verdünnte wässrige Schwefelsäure und in die nachfolgenden Reaktionszonen konzentrierte Schwefelsäure gegeben.

Das beanspruchte Verfahren ermöglicht gegenüber dem Stand der Technik u.a. eine Reduzierung unerwünschter Nebenprodukte mit gleichzeitiger Erhöhung der Ausbeute.

52006

15

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales BüroINTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY
INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED PHYSICS
INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED BIOLOGICAL SCIENCES
INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED MATHEMATICS(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
20. Juni 2002 (20.06.2002) ✓

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/48031 A2 ✓(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C01B 21/00

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/14578 ✓

(22) Internationales Anmeldedatum:
12. Dezember 2001 (12.12.2001)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
100 62 325.5 ✓ 14. Dezember 2000 (14.12.2000) DE(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]:
67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BENDER, Michael
[DE/DE]; Beckermannstrasse 53, 67063 Ludwigshafen
(DE). WILFINGER, Hans, Jörg [AT/DE]; Buschstrasse
11, 67105 Schifferstadt (DE). SCHENKEL, Albert
[DE/DE]; Schillerstrasse 45, 67071 Ludwigshafen (DE).(74) Gemessener Vertreter: BASF AKTIENGE-
SELLSCHAFT; 67056 Ludwigshafen (DE).(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,
MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU,
SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US,
UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK,
ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR),
OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
ML, MR, NE, SN, TD, TO).

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu
veröffentlichen nach Erhalt des BerichtsZur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR CONTINUOUSLY PRODUCING HYDROXYLAMMONIUM SALTS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR KONTINUIERLICHEN HERSTELLUNG VON HYDROXYLAMMONIUMSALZEN

(57) Abstract: The invention relates to a method for continuously producing hydroxylammonium salts by catalytically reducing nitrogen monoxide with hydrogen in a diluted aqueous solution of mineral acid in a plurality of series-connected reaction stages. The inventive method is characterized in that the inflow of the diluted aqueous solution of mineral acid is split into at least two partial streams prior to being supplied to the plurality of series-connected reaction stages. A first partial stream is supplied to the first reaction stage. A second partial stream is supplied to a reaction stage other than the first reaction stage, whereby the inflow of diluted aqueous solution of mineral acid into the plurality of series-connected reaction stages is controlled by the pH value of the reaction stage that is not the first reaction stage.

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Hydroxylammoniumsalzen durch katalytische Reduktion von Stickstoffmonoxid mit Wasserstoff in verdünnter wässriger Lösung von Mineralsäure in mehreren hintereinander geschalteten Reaktionsstufen, dadurch gekennzeichnet, daß man den Zufluß an verdünnter wässriger Lösung von Mineralsäure vor der Zuführung in die mehreren hintereinander geschalteten Reaktionsstufen in mindestens zwei Teilströme teilt, einen ersten der genannten Teilströme der ersten Reaktionsstufe zuführt, einen zweiten der genannten Teilströme einer anderen als der ersten Reaktionsstufe zuführt, wobei man den Zufluß an verdünnter wässriger Lösung von Mineralsäure in die mehreren hintereinander geschalteten Reaktionsstufen mittels des pH-Wertes dieser anderen als der ersten Reaktionsstufe steuert.

WO 02/48031 A2

16

Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Hydroxylammoniumsalzen

5 Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Hydroxylammoniumsalzen durch katalytische Reduktion von Stickstoffmonoxid mit Wasserstoff in verdünnter
10 wässriger Lösung von Mineralsäure in mehreren hintereinander geschalteten Reaktionsstufen, dadurch gekennzeichnet, daß man

den Zufluß an verdünnter wässriger Lösung von Mineralsäure vor der Zuführung in die mehreren hintereinander geschalteten Reak-
15 tionsstufen in mindestens zwei Teilströme teilt,

einen ersten der genannten Teilströme der ersten Reaktionsstufe zuführt,

20 einen zweiten der genannten Teilströme einer anderen als der ersten Reaktionsstufe zuführt, wobei man den Zufluß an verdünnter wässriger Lösung von Mineralsäure in die mehreren hintereinander geschalteten Reaktionsstufen mittels des pH-Wertes dieser anderen
als der ersten Reaktionsstufe steuert.

25 Die kontinuierliche Herstellung von Hydroxylammoniumsalzen durch katalytische Reduktion von Stickstoffmonoxid mit Wasserstoff in verdünnter wässriger Lösung von Mineralsäure in Gegenwart eines suspendierten Edelmetallkatalysators ist ein bekanntes Verfahren
30 und beispielsweise in DE-C-1 177 118 beschrieben. Hierbei wird eine wässrige Lösung von Mineralsäure, die den Katalysator suspendiert enthält, durch mehrere hintereinander geschaltete Reaktionsstufen geleitet, in jede Reaktionsstufe ein Gemisch aus Stickstoffmonoxid und Wasserstoff geleitet und der letzten Reak-
35 tionsstufe katalysatorhaltige Hydroxylammoniumsalz-Lösung entnommen. Nachteilig bei diesem Verfahren ist die Bildung unerwünschter Nebenprodukte, wie Distickstoffmonoxid, Stickstoff und Ammoniumsalzen, die zu einer Verminderung der Ausbeute an Hydroxylammoniumsalz und zudem im Falle hoher Distickstoffmonoxid-Kon-
40 zentrationen zu explosiblen Gemischen führt.

Zur Reduzierung der Bildung von Nebenprodukten bei dieser Reaktion wird in EP-B-0 059 366 vorgeschlagen, in der letzten Reaktionsstufe einen pH-Wert von kleiner 2,0 einzuhalten und mittels
45 des pH-Wertes dieser letzten Reaktionsstufe den Zufluß an frischer wässriger Lösung von Mineralsäure zu steuern. Unbefriedigend bei dieser Verfahrensweise ist die Neigung von Meßgröße (pH-

Wert der letzten Reaktionsstufe) und Steuergröße (Zufluß an wässriger Lösung von Mineralsäure in die erste Reaktionsstufe) zur Oszillation, die insbesondere bei hohen Stickstoffmonoxid-Umsätzen zu Ausbeuteverlusten infolge von Nebenprodukt-Bildung führt.

Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren bereitzustellen, das die kontinuierliche Herstellung von Hydroxylammoniumsalzen durch katalytische Reduktion von Stickstoffmonoxid mit Wasserstoff in verdünnter wässriger Lösung von Mineralsäure in mehreren hintereinander geschalteten Reaktionsstufen auf technisch einfache Weise ermöglicht unter Vermeidung der genannten Nachteile.

Demgemäß wurde das eingangs definierte Verfahren gefunden.

In der Regel wendet man Wasserstoff und Stickstoffmonoxid im Molverhältnis von 1,5:1 bis 6:1 an. Besonders gute Ergebnisse erhält man, wenn man darauf achtet, daß in den einzelnen Reaktionsstufen ein Molverhältnis von Wasserstoff zu Stickstoffmonoxid von 1,5:1 bis 2,5:1, insbesondere 2:1, aufrechterhalten wird.

Im allgemeinen verwendet man als Mineralsäure nichtreduzierende starke Mineralsäuren, wie Perchlorsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure oder Phosphorsäure oder saure Salze, wie Ammoniumhydrogensulfat, oder deren Gemische. Bevorzugt kommen Schwefelsäure oder Ammoniumhydrogensulfat oder deren Gemische in betracht, insbesondere Schwefelsäure.

In der Regel sollte man von 4 bis 6 normalen wässrigen Lösungen der Mineralsäure ausgehen. Üblicherweise findet ein Abfall der Säurekonzentration über die Reaktionsstufen hinweg statt.

Die Umsetzung kann man vorteilhaft bei erhöhter Temperatur, vorzugsweise bei Temperaturen im Bereich von 30 bis 80°C, insbesondere 40 bis 60°C, durchführen.

Die Umsetzung kann man in der Regel im Bereich zwischen normalem Umgebungsdruck und erhöhtem Druck, beispielsweise einem Überdruck gegenüber Umgebungsdruck von bis zu 10 MPa, vorzugsweise bis zu 5 MPa, insbesondere bis zu 3 MPa, durchführen.

Als Katalysator für die Reduktion des Stickstoffmonoxids kommen vorteilhaft Edelmetallkatalysatoren, vorzugsweise Platinmetalle in Betracht, die im allgemeinen auf Träger, vorzugsweise auf Kohlenstoff, insbesondere auf Graphit, aufgebracht verwendet werden. Besonders bewährt hat sich Platin auf Kohlenstoff, insbesondere

auf Graphit. Die Katalysatoren werden in fein verteilter Form als Suspension angewandt. Vorzugsweise hat ein solcher Katalysator einen Gehalt von 0,2 bis 5 Gewichtsprozent Platin. Vorteilhaft enthalten die Katalysatoren zusätzlich ein oder mehrere Elemente der 5. Gruppe des Periodensystems mit einem Atomgewicht über 31, der 6. Gruppe des Periodensystems mit einem Atomgewicht über 31 oder schwefelhaltige Verbindungen als vergiftendes Mittel. Geeignete Katalysatoren und deren Herstellung sind beispielsweise in DE-C-1 088 037, DE-C-920 963, DE-C-956 038, DE-C-945 752, 10 EP-0 059 366, beschrieben.

Die Umsetzung wird in mehreren hintereinander geschalteten Reaktionsstufen durchgeführt. In der Regel wendet man 2 bis 10, vorzugsweise 4 bis 8 Reaktionsstufen an. Vorteilhaft stehen die 15 Reaktionsstufen kommunizierend miteinander in Verbindung.

Zweckmäßig führt man den Reaktionsstufen wässrige Lösung von Mineralsäure zu, die den Katalysator suspendiert enthält.

20 Erfindungsgemäß teilt man den Zufluß an verdünnter wässriger Lösung von Mineralsäure vor der Zuführung in die mehreren hintereinander geschalteten Reaktionsstufen in mindestens zwei, wie zwei, drei oder vier, vorzugsweise zwei Teilströme.

25 Erfindungsgemäß führt man einen ersten der genannten Teilströme der ersten Reaktionsstufe zu und einen zweiten der genannten Teilströme einer anderen als der ersten Reaktionsstufe, vorzugsweise der letzten Reaktionsstufe, zu.

30 Setzt man zwei Teilströme ein, so sollte das Volumenstromverhältnis des ersten der genannten Teilströme zu dem zweiten der genannten Teilströme im Bereich von 100:1 bis 5:1, vorzugsweise 20:1 bis 10:1 liegen.

35 Der erste der genannten Teilströme durchfließt dann nacheinander die einzelnen Reaktionsstufen, wobei der Gehalt an Hydroxylammoniumsalz unter Verbrauch der Säure fortlaufend zunimmt.

Der letzten Reaktionsstufe wird das Reaktionsgemisch in dem Maße 40 entnommen, wie den Reaktionsstufen verdünnte wässrige Lösung von Mineralsäure zugeführt wird.

Vorteilhaft beschickt man die Reaktionsstufen jeweils getrennt mit einem Gemisch aus Stickstoffmonoxid und Wasserstoff, sammelt 45 die entstehenden Abgase und leitet sie, vorteilhaft nach Abrei-

19
cherung von Nebenprodukten und Zugabe von Stickstoffmonoxid, den Reaktionsstufen, vorzugsweise der ersten Reaktionsstufe, zu.

Erfindungsgemäß steuert man den Zufluß an verdünnter wässriger Lösung von Mineralsäure in die mehreren hintereinander geschalteten Reaktionsstufen mittels des pH-Wertes der Reaktionsstufe, der man den zweiten der genannten Teilströme zuführt. Die Messung des pH-Wertes kann in an sich bekannter Weise kontinuierlich, beispielsweise mittels entsprechender kommerziell verfügbarer Elektroden, oder diskontinuierlich, beispielsweise mittels pH-Papier oder pH-Meßstäbchen, erfolgen.

Der genannte pH-Wert sollte vorteilhaft kleiner als 2 sein, vorzugsweise im Bereich von 0,9 bis 1,8 liegen. Setzt man als Mineralsäure Schwefelsäure ein, so hat sich ein pH-Wert im Bereich von 1,0 bis 1,5 als besonders vorteilhaft erwiesen.

Die Steuerung des genannten pH-Werts kann durch die Regelung der genannten Teilströme in technisch einfacher Weise erfolgen. In einer vorteilhaften Ausführungsform hält man den ersten Teilstrom konstant und regelt den genannten pH-Wert mittels des zweiten Teilstroms.

Hydroxylammoniumsalze, die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhalten werden, eignen sich zur Herstellung von Cyclohexanonoxim, einer Ausgangsverbindung für die Herstellung von Caprolactam.

30

35

40

45

Patentansprüche

1. Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Hydroxylammo-
niumsalzen durch katalytische Reduktion von Stickstoffmonoxid
mit Wasserstoff in verdünnter wässriger Lösung von Mineral-
säure in mehreren hintereinander geschalteten Reaktions-
stufen, dadurch gekennzeichnet, daß man
- den Zufluß an verdünnter wässriger Lösung von Mineralsäure
vor der Zuführung in die mehreren hintereinander geschalteten
Reaktionsstufen in mindestens zwei Teilströme teilt,
einen ersten der genannten Teilströme der ersten Reaktions-
stufe zuführt,
einen zweiten der genannten Teilströme einer anderen als der
ersten Reaktionsstufe zuführt, wobei man den Zufluß an ver-
dünnter wässriger Lösung von Mineralsäure in die mehreren
hintereinander geschalteten Reaktionsstufen mittels des pH-
Wertes dieser anderen als der ersten Reaktionsstufe steuert.
2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei man einen zweiten der ge-
nannten Teilströme in die letzte der hintereinander geschal-
teten Reaktionsstufen leitet.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei man in der Reaktions-
stufe, der man den zweiten der genannten Teilströme zuführt,
einen pH-Wert von kleiner 2 einhält.
4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, wobei man als Mineral-
säure Schwefelsäure einsetzt.
5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, wobei man als Mineral-
säure Schwefelsäure einsetzt, den zweiten der genannten Teil-
ströme in die letzte der hintereinander geschalteten Reak-
tionsstufen leitet und in dieser Stufe einen pH-Wert im
Bereich von 1,0 bis 1,5 einhält.

52006

2/

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY
INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED PHYSICS
INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED BOTANICAL AND ZOOLOGICAL SCIENCES

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
20. Juni 2002 (20.06.2002) ✓

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/048031 A3 ✓

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C01B 21/14

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/14578

(22) Internationales Anmeldedatum:
12. Dezember 2001 (12.12.2001)

(25) Erreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
100 62 325.5 14. Dezember 2000 (14.12.2000) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): BASF AKTIENGESSELLSCHAFT [DE/DE];
67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BENDER, Michael
[DE/DE]; Eckermannstrasse 53, 67063 Ludwigshafen
(DE). WILFINGER, Hans, Jörg [AT/DE]; Boschstrasse
11, 67105 Schiffenstadt (DE). SCHENKEL, Albert
[DE/DE]; Schillerstrasse 45, 67071 Ludwigshafen (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGE-
SELLSCHAFT; 67056 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,
MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU,
SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US,
UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK,
ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR),
OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
ML, MR, NE, SN, TD, TO).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Forschungsbericht

(88) Veröffentlichungsdatum des internationalen
Forschungsberichts: 9. Januar 2003

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR CONTINUOUSLY PRODUCING HYDROXYLAMMONIUM SALTS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR KONTINUIERLICHEN HERSTELLUNG VON HYDROXYLAMMONIUMSALZEN

(57) Abstract: The invention relates to a method for continuously producing hydroxylammonium salts by catalytically reducing nitrogen monoxide with hydrogen in a diluted aqueous solution of mineral acid in a plurality of series-connected reaction stages. The inventive method is characterized in that the inflow of the diluted aqueous solution of mineral acid is split into at least two partial streams prior to being supplied to the plurality of series-connected reaction stages. A first partial stream is supplied to the first reaction stage. A second partial stream is supplied to a reaction stage other than the first reaction stage, whereby the inflow of diluted aqueous solution of mineral acid into the plurality of series-connected reaction stages is controlled by the pH value of the reaction stage that is not the first reaction stage.

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Hydroxylammoniumsalzen durch katalytische Reduktion von Stickstoffmonoxid mit Wasserstoff in verdünnter wässriger Lösung von Mineralsäure in mehreren hintereinander geschalteten Reaktionsstufen, dadurch gekennzeichnet, daß man den Zufluß an verdünnter wässriger Lösung von Mineralsäure vor der Zuführung in die mehreren hintereinander geschalteten Reaktionsstufen in mindestens zwei Teilströme teilt, einen ersten der genannten Teilströme der ersten Reaktionsstufe zuführt, einen zweiten der genannten Teilströme einer anderen als der ersten Reaktionsstufe zuführt, wobei man den Zufluß an verdünnter wässriger Lösung von Mineralsäure in die mehreren hintereinander geschalteten Reaktionsstufen mittels des pH-Wertes dieser anderen als der ersten Reaktionsstufe steuert.

WO 02/048031 A3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 01/14578

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C01B21/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C01B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data, PAJ, EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 535 514 A (BASF AG) 7 April 1993 (1993-04-07) the whole document	1-5
A	EP 0 059 366 A (BASF AG) 8 September 1982 (1982-09-08) cited in the application page 4, line 1 - line 23; claims	1-5
A	FR 2 121 005 A (BASF AG) 18 August 1972 (1972-08-18)	
A	US 3 313 595 A (HERMANN MEIER ET AL) 11 April 1967 (1967-04-11) cited in the application	

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- *S* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

8 October 2002

Date of mailing of the international search report

15/10/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentkan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Zalm, W

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Serial Application No

PCT/EP 01/14578

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0535514 A	07-04-1993	DE 4132800 A1	08-04-1993
		EP 0535514 A1	07-04-1993
		JP 5208803 A	20-08-1993
EP 0059366 A	08-09-1982	DE 3107702 A1	16-09-1982
		DE 3264817 D1	29-08-1985
		EP 0059366 A1	08-09-1982
		JP 57156312 A	27-09-1982
		US 4477424 A	16-10-1984
FR 2121005 A	18-08-1972	DE 2100036 A1	27-07-1972
		BE 777643 A1	03-07-1972
		FR 2121005 A5	18-08-1972
		GB 1372108 A	30-10-1974
		IT 945741 B	10-05-1973
		LU 64539 A1	20-06-1972
		NL 7118059 A ,B,	04-07-1972
		US 3856924 A	24-12-1974
US 3313595 A	11-04-1967	DE 1177118 B	03-09-1964
		CH 464156 A	31-10-1968
		FR 1392764 A	19-03-1965
		GB 1046656 A	26-10-1966
		NL 123476 C	
		NL 6402320 A	09-09-1964

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Patentes Abzeichen
PCT/EP 01/14578

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C01B21/14

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RESEARCHIERTE GEBIETE

Researchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C01B

Researchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die researchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

WPI Data, PAJ, EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 535 514 A (BASF AG) 7. April 1993 (1993-04-07) das ganze Dokument	1-5
A	EP 0 059 366 A (BASF AG) 8. September 1982 (1982-09-08) in der Anmeldung erwähnt Seite 4, Zeile 1 - Zeile 23; Ansprüche	1-5
A	FR 2 121 005 A (BASF AG) 18. August 1972 (1972-08-18)	
A	US 3 313 595 A (HERMANN MEIER ET AL.) 11. April 1967 (1967-04-11) in der Anmeldung erwähnt	

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"I" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

8. Oktober 2002

Abmeldedatum des internationalen Recherchenberichts

15/10/2002

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5518 Patentamt 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 851 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3010

Bevollmächtigter Beauftragter

Zalm, W

INTERNATI NALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlich en, die zur selben Patentfamilie gehören

In " densies Aktenzeichen
PLI/EP 01/14578

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0535514 A	07-04-1993	DE 4132800 A1	08-04-1993
		EP 0535514 A1	07-04-1993
		JP 5208803 A	20-08-1993
EP 0059366 A	08-09-1982	DE 3107702 A1	16-09-1982
		DE 3264817 D1	29-08-1985
		EP 0059366 A1	08-09-1982
		JP 57156312 A	27-09-1982
		US 4477424 A	16-10-1984
FR 2121005 A	18-08-1972	DE 2100036 A1	27-07-1972
		BE 777643 A1	03-07-1972
		FR 2121005 A5	18-08-1972
		GB 1372108 A	30-10-1974
		IT 945741 B	10-05-1973
		LU 64539 A1	20-06-1972
		NL 7118059 A ,B,	04-07-1972
		US 3856924 A	24-12-1974
US 3313595 A	11-04-1967	DE 1177118 B	03-09-1964
		CH 464156 A	31-10-1968
		FR 1392764 A	19-03-1965
		GB 1046656 A	26-10-1966
		NL 123476 C	
		NL 6402320 A	09-09-1964

26

Continuous preparation of hydroxylammonium salts

The present invention relates to a process for the continuous
5 preparation of hydroxylammonium salts by catalytic reduction of
nitrogen monoxide by means of hydrogen in a dilute aqueous
solution of mineral acid in a plurality of reaction stages
connected in series, which comprises

10 dividing the incoming stream of dilute aqueous solution of
mineral acid into at least two substreams before it is fed into
the plurality of reaction stages connected in series,

feeding a first of these substreams to the first reaction stage,
15

feeding a second of these substreams to a reaction stage other
than the first, where the inflow of dilute aqueous solution of
mineral acid into the plurality of reaction stages connected in
series is controlled by means of the pH in this reaction stage
20 other than the first.

The continuous preparation of hydroxylammonium salts by catalytic
reduction of nitrogen monoxide by means of hydrogen in a dilute
aqueous solution of mineral acid in the presence of a suspended
25 noble metal catalyst is a known method and is described, for
example, in DE-C-1 177 118. Here, an aqueous solution of mineral
acid in which the catalyst is suspended is passed through a
plurality of reaction stages connected in series, a mixture of
nitrogen monoxide and hydrogen is fed into each reaction stage
30 and catalyst-containing hydroxylammonium salt solution is taken
from the last reaction stage. A disadvantage of this process is
the formation of undesirable by-products such as dinitrogen
monoxide, nitrogen and ammonium salts which leads to a reduction
in the yield of hydroxylammonium salt and also leads to explosive
35 mixtures in the case of high dinitrogen monoxide concentrations.

To reduce the formation of by-products in this reaction,
EP-B-0 059 366 proposes maintaining a pH of less than 2.0 in the
last reaction stage and controlling the inflow of fresh aqueous
40 solution of mineral acid by means of the pH in this last reaction
stage. An unsatisfactory aspect of this method is the tendency of
the measured parameter (pH in the last reaction stage) and
control parameter (inflow of aqueous solution of mineral acid
into the first reaction stage) to oscillate, which leads,
45 particularly in the case of high nitrogen monoxide conversions,
to losses in yield as a result of by-product formation.

It is an object of the present invention to provide a process which makes possible a technically simple, continuous preparation of hydroxylammonium salts by catalytic reduction of nitrogen monoxide by means of hydrogen in a dilute aqueous solution of 5 mineral acid in a plurality of reaction stages connected in series while avoiding the abovementioned disadvantages.

We have found that this object is achieved by the process defined at the outset.

10

In general, hydrogen and nitrogen monoxide are employed in a molar ratio of from 1.5:1 to 6:1. Particularly good results are obtained when it is ensured that a molar ratio of hydrogen to nitrogen monoxide of from 1.5:1 to 2.5:1, in particular 2:1, is 15 maintained in the individual reaction stages.

In general, nonreducing strong mineral acids such as perchloric acid, nitric acid, sulfuric acid or phosphoric acid or acid salts such as ammonium hydrogen sulfate or mixtures thereof are used as 20 mineral acid. Preference is given to sulfuric acid or ammonium hydrogen sulfate or mixtures thereof, in particular sulfuric acid.

In general, aqueous solutions of the mineral acid having a 25 concentration of from 4 to 6 normal should be used initially. A decrease in the acid concentration over the reaction stages usually takes place.

The reaction can advantageously be carried out at elevated 30 temperature, preferably at from 30 to 80°C, in particular from 40 to 60°C.

The reaction can generally be carried out at ambient atmospheric pressure or superatmospheric pressure, for example at gauge 35 pressure of up to 10 MPa, preferably up to 5 MPa, in particular up to 3 MPa.

As catalyst for the reduction of the nitrogen monoxide, it is advantageous to use noble metal catalysts, preferably platinum 40 metals, which are generally applied to supports, preferably to carbon, in particular graphite. Platinum on carbon, in particular on graphite, has been found to be particularly useful. The catalysts are employed in finely divided form as a suspension. Such a catalyst preferably contains from 0.2 to 5 percent by 45 weight of platinum. The catalysts advantageously further comprise one or more elements of group 5 of the Periodic Table having an atomic weight above 31, of group 6 of the Periodic Table having

28

3

an atomic weight above 31 or sulfur-containing compounds as poisoning agents. Suitable catalysts and their preparation are described, for example, in DE-C-1 088 037, DE-C-920 963, DE-C-956 038, DE-C-945 752, EP-0 059 366.

5

The reaction is carried out in a plurality of reaction stages connected in series. In general, from 2 to 10, preferably from 4 to 8, reaction stages are employed. The reaction stages are advantageously connected so that they communicate with one

10 another.

An aqueous solution of mineral acid in which the catalyst is suspended is advantageously fed to the reaction stages.

15 According to the present invention, the incoming stream of dilute aqueous solution of mineral acid is divided into at least two, for example two, three or four, preferably two, substreams before it is fed into the plurality of reaction stages connected in series.

20

According to the present invention, a first of these substreams is fed to the first reaction stage and a second of the substreams is fed to a reaction stage other than the first, preferably to the last reaction stage.

25

If two substreams are employed, the volume flow ratio of the first of the substreams to the second of the substreams should be in the range from 100:1 to 5:1, preferably from 20:1 to 10:1.

30 The first of the abovementioned substreams then flows through the individual reaction stages in succession, with the content of hydroxylammonium salt increasing continually with consumption of the acid.

35 The reaction mixture is taken from the last reaction stage at the same rate at which dilute aqueous solution of mineral acid is fed to the reaction stages.

Advantageously, the reaction stages are each supplied separately
40 with a mixture of nitrogen monoxide and hydrogen, the offgases formed are collected and conveyed, advantageously after at least partial removal of by-products and addition of nitrogen monoxide, to the reaction stages, preferably to the first reaction stage.

45 According to the present invention, the inflow of dilute aqueous solution of mineral acid into the plurality of reaction stages connected in series is controlled by means of the pH in the

reaction stage into which the second of the abovementioned substreams is fed. The measurement of the pH can be carried out in a manner known per se, either continuously, for example by means of appropriate commercially available electrodes, or
5 discontinuously, for example by means of pH paper or pH measurement strips.

The abovementioned pH should advantageously be less than 2, preferably in the range from 0.9 to 1.8. If sulfuric acid is used
10 as mineral acid, a pH in the range from 1.0 to 1.5 has been found to be particularly advantageous.

The control of the abovementioned pH value can be carried out in a technically simple manner by regulating the abovementioned
15 substreams. In an advantageous embodiment, the first substream is kept constant and the abovementioned pH is regulated by means of the second substream.

Hydroxylammonium salts obtained by the process of the present
20 invention are suitable for the preparation of cyclohexanone oxime, a starting compound for the preparation of caprolactam.

25

30

35

40

45

30

We claim:

- 5 1. A process for the continuous preparation of hydroxylammonium salts by catalytic reduction of nitrogen monoxide by means of hydrogen in a dilute aqueous solution of mineral acid in a plurality of reaction stages connected in series, which comprises
 - 10 dividing the incoming stream of dilute aqueous solution of mineral acid into at least two substreams before it is fed into the plurality of reaction stages connected in series,
 - 15 feeding a first of these substreams to the first reaction stage,
 - feeding a second of these substreams to a reaction stage other than the first, where the inflow of dilute aqueous solution of mineral acid into the plurality of reaction stages connected in series is controlled by means of the pH in this reaction stage other than the first.
- 20 2. A process as claimed in claim 1, wherein a second of the abovementioned substreams is introduced into the last of the reaction stages connected in series.
- 25 3. A process as claimed in claim 1 or 2, wherein a pH of less than 2 is maintained in the reaction stage into which the second of the abovementioned substreams is fed.
- 30 4. A process as claimed in any of claims 1 to 3, wherein the mineral acid used is sulfuric acid.
- 35 5. A process as claimed in any of claims 1 to 4, wherein the mineral acid used is sulfuric acid, the second of the abovementioned substreams is fed into the last of the reaction stages connected in series and a pH in the range
 - 40 from 1.0 to 1.5 is maintained in this stage.

45

Continuous preparation of hydroxylammonium salts

Abstract

5

A process for the continuous preparation of hydroxylammonium salts by catalytic reduction of nitrogen monoxide by means of hydrogen in a dilute aqueous solution of mineral acid in a plurality of reaction stages connected in series comprises

10

dividing the incoming stream of dilute aqueous solution of mineral acid into at least two substreams before it is fed into the plurality of reaction stages connected in series,

15 feeding a first of these substreams to the first reaction stage,

feeding a second of these substreams to a reaction stage other than the first, where the inflow of dilute aqueous solution of mineral acid into the plurality of reaction stages connected in

20 series is controlled by means of the pH in this reaction stage other than the first.

25

30

35

40

45

Procedimiento para la obtención continua de sales de hidroxilamonio

Descripción

5

La presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención continua de sales de hidroxilamonio por reducción catalítica de monóxido de nitrógeno con hidrógeno en solución diluida de un ácido mineral en varias etapas de reacción

10

conectadas en serie, caracterizado porque

la corriente de alimentación de la solución acuosa diluida de ácido mineral se divide antes de introducirla en las diferentes etapas de reacción conectadas en serie en por lo menos dos

15

corrientes parciales,

una primera corriente parcial de las corrientes parciales mencionadas se introduce en la primera etapa de reacción,

20

una segunda corriente parcial de las corrientes parciales mencionadas se introduce en otra etapa de reacción diferente a la primera, regulándose la alimentación de la solución acuosa diluida de ácido mineral en las varias etapas de reacción conectadas en serie por medio del valor pH de esta otra etapa de

25

reacción diferente a la primera.

La obtención continua de sales de hidroxilamonio por reducción catalítica de monóxido de nitrógeno con hidrógeno en solución acuosa diluida de un ácido mineral, en presencia de un

30

catalizador de metal noble suspendido, es un procedimiento conocido, que se describe, por ejemplo, en la DE-C-1 177 113. En este procedimiento se conduce una solución acuosa de un ácido mineral, que contiene el catalizador en forma suspendida, a través de varias etapas de reacción conectadas en serie, se

35

introduce en cada etapa de reacción una mezcla de monóxido de nitrógeno e hidrógeno y se elimina de la última etapa de reacción una solución de sal de hidroxilamonio que contiene catalizador.

La desventaja de este procedimiento es que se forman productos secundarios indeseados, tales como monóxido de dinitrógeno, nitrógeno y sales de amonio, que resultan en una disminución del rendimiento en sal de hidroxilamonio y, además, producen en caso de altas concentraciones en monóxido de nitrógeno, mezclas explosivas.

Para reducir la formación de productos secundarios en esta reacción, se propone en la EP-B-0 059 366 mantener en la última etapa de reacción un valor pH por debajo de 2,0 y regular por medio del valor pH de esta última etapa de reacción la alimentación en solución acuosa fresca. Este método es insatisfactorio en que la magnitud de medida (valor pH de la última etapa de reacción) y la magnitud de regulación (alimentación en solución acuosa de ácido mineral en la primera etapa de reacción) tienden a oscilar, lo que, especialmente, en caso de altas conversiones de monóxido de nitrógeno resulta en pérdidas de rendimiento, debido a la formación de productos secundarios.

La presente invención tiene por objeto proveer un procedimiento, que permita realizar la producción continua de sales de hidroxilamonio por reducción catalítica de monóxido de nitrógeno con hidrógeno en solución acuosa diluida de un ácido mineral en varias etapas de reacción concetadas en serie, de manera técnicamente sencilla y evitando las desventajas mencionadas.

Por tanto, se encontró el procedimiento definido al comienzo.

Por regla general, se usan hidrógeno y monóxido de nitrógeno en la relación molar de 1,5:1 a 5:1. Se obtienen resultados especialmente favorables cuando se cuida de que en las etapas de reacción individuales se mantenga una relación molar de hidrógeno a monóxido de nitrógeno de 1,5:1 a 2,5:1, especialmente, 2:1.

Generalmente se usa como ácido mineral un ácido mineral fuerte no reductor, como p.ej.: ácido perclórico, ácido nítrico, ácido

sulfúrico o ácido fosfórico, o sales ácidas, como p.ej. hidrogensulfato de amonio o sus mezclas, especialmente, se usa el ácido sulfúrico.

- 5 Por regla general, se usarán soluciones acuosas 4 a 6 normales del ácido mineral. Generalmente, la concentración en ácido disminuirá en el curso de las etapas de reacción.

- Ventajosamente, se realiza la reacción a alta temperatura,
10 preferentemente, a temperaturas de 30 a 80°C, especialmente, 40 a 60°C.

- La reacción se puede realizar, generalmente, a una presión de entre presión atmosférica y alta presión, por ejemplo, a una
15 sobrepresión con respecto a la presión atmosférica de hasta 10 MPa, preferentemente, hasta 5 MPa, especialmente, hasta 3 MPa.

- Como catalizadores para la reducción del monóxido de nitrógeno son apropiados, ventajosamente, los catalizadores de metal noble,
20 preferentemente, de metales de platino, que se suelen usar aplicados sobre un soporte, especialmente, grafito. Se ha acreditado especialmente platino sobre carbono, especialmente, sobre grafito. Los catalizadores se usan en forma finamente
25 este tipo contendrá 0,2 a 5 por ciento en peso de platino.

- Ventajosamente, los catalizadores contienen, adicionalmente, uno o varios elementos de quinto grupos del sistema periódico de los elementos con un peso atómico por encima de 31, o del sexto grupo del sistema periódico de los elementos con un peso atómico por
30 encima de 31 o compuestos conteniendo azufre como medio envenenante. Catalizadores apropiados y su obtención se describen, por ejemplo, en la DE-C-1 089 137, DE-C-920 963, DE-C-956 033, DE-C-945 752, EP-C 059 366.

- 35 La reacción se realiza en varias etapas de reacción conectadas en serie. Generalmente, se usan 2 a 10, preferentemente, 4 a 8

35

etapas de reacción. Ventajosamente, las etapas de reacción están en contacto entre si en forma comunicante.

Convenientemente, se introduce en las etapas de reacción solución acuosa de ácido mineral que contiene el catalizador en forma suspendida.

Según la invención, se subdivide la solución de ácido mineral diluida alimentada antes de su alimentación en las varias etapas de reacción conectadas en serie en por lo menos dos, por ejemplo, dos, tres o cuatro corrientes parciales, preferentemente, en dos corrientes parciales.

Según la invención, se introduce una primera corriente parcial de las corrientes parciales mencionadas en la primera etapa de reacción y una segunda corriente parcial de las corrientes parciales mencionadas en otra etapa de reacción que la primera, preferentemente, en la última etapa de reacción.

Si se usan dos corrientes parciales, entonces la relación en volumen de la primera de las corrientes parciales mencionadas a la segunda de las corrientes parciales deberá oscilar de 100:1 hasta 5:1, preferentemente, de 20:1 hasta 10:1.

La primera de las corrientes parciales mencionadas atraviesa, entonces, sucesivamente las diferentes etapas de reacción, aumentando el contenido de sal de hidroxilamonio progresivamente bajo consumo del ácido.

La mezcla de reacción se descarga de la última etapa de reacción en la medida en que se alimenta solución acuosa diluida de ácido mineral en las etapas de reacción.

Ventajosamente, se cargan las etapas de reacción cada vez separadamente con una mezcla de monóxido de nitrógeno e hidrógeno, se coleccionan los gases de escape y se conducen los mismos, ventajosamente, después de desenriquecerlos de productos

secundarios y adicionarles monóxido de nitrógeno, a las etapas de reacción, preferentemente, la primera etapa de reacción.

Según la invención, se regula la alimentación de la solución
5 acuosa diluida de ácido mineral en las varias etapas de reacción
conectadas en serie por medio del valor pH de aquella etapa de
reacción, en la que se introduce la segunda de las corrientes
parciales mencionadas. El valor pH se mide de manera conocida en
forma continua, por ejemplo, mediante electrodos que se obtienen
10 en el comercio, o en forma discontinua, por ejemplo, mediante
papel tornasol de pH o varillas de medición del pH.

El valor pH mencionado, ventajosamente, deberá ser por debajo de
2, preferentemente, deberá oscilar de 0,9 a 1,3. Si como ácido
15 mineral se usa ácido sulfúrico, entonces ha demostrado ser
especialmente ventajoso un valor pH de 1,2 a 1,5.

El valor pH mencionado puede ser regulado de manera técnicamente
sencilla, por medio de la regulación de las corrientes parciales.
20 En una modalidad ventajosa se mantiene constante la primera
corriente parcial y se regula el valor pH por medio de la segunda
corriente parcial.

Las sales de hidroxilamonio obtenidas según el procedimiento de
25 la invención son apropiadas para la obtención de ciclohexanon-
oxima, un compuesto de partida para la obtención de caprolactama.

Reivindicaciones

1. Procedimiento para la obtención continua de sales de hidroxilamonio por reducción catalítica de monóxido de nitrógeno con hidrógeno en solución diluida de un ácido mineral en varias etapas de reacción conectadas en serie, caracterizado porque
5 la corriente de alimentación de la solución acuosa diluida de ácido mineral se divide antes de introducirla en las diferentes etapas de reacción conectadas en serie en por lo menos dos corrientes parciales,
10 una primera corriente parcial de las corrientes parciales mencionadas se introduce en la primera etapa de reacción,
15 una segunda corriente parcial de las corrientes parciales mencionadas se introduce en otra etapa de reacción diferente a la primera, regulándose la alimentación de la solución acuosa diluida de ácido mineral en las varias etapas de reacción conectadas en serie por medio del valor pH de esta otra etapa de reacción diferente a la primera.
20
2. Procedimiento según la reivindicación 1, en donde una segunda corriente parcial de las corrientes parciales mencionadas se introduce en la última de las etapas de reacción conectadas en serie.
25
3. Procedimiento según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en donde en aquella etapa de reacción, en la que se introduce la segunda de las corrientes parciales mencionadas, se mantiene un valor pH por debajo de 2.
30
4. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, en donde como ácido mineral se usa ácido sulfúrico.
35

5. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, en donde como ácido mineral se usa ácido sulfúrico, la segunda de las corrientes parciales mencionadas se introduce en la última de las etapas de reacción concetadas en serie y en esta etapa se mantiene un valor pH de 1,0 a 1,5.

Procedimiento para la obtención continua de sales de
hidroxilamonio

Resumen

5

Procedimiento para la obtención continua de sales de
hidroxilamonio por reducción catalítica de monóxido de nitrógeno
con hidrógeno en solución diluida de un ácido mineral en varias
etapas de reacción conectadas en serie, caracterizado porque

10

la corriente de alimentación de la solución acuosa diluida de
ácido mineral se divide antes de introducirla en las diferentes
etapas de reacción conectadas en serie en por lo menos dos
corrientes parciales,

15

una primera corriente parcial de las corrientes parciales
mencionadas se introduce en la primera etapa de reacción,

20

una segunda corriente parcial de las corrientes parciales
mencionadas se introduce en otra etapa de reacción diferente a la
primera, regulándose la alimentación de la solución acuosa
diluida de ácido mineral en las varias etapas de reacción
conectadas en serie por medio del valor pH de esta otra etapa de
reacción diferente a la primera.

25

0050/052006

CESION

ASSIGNMENT

Yo, (nosotros), abajo firmado(s)

Michael Bender, Eckermannstr. 53, 67063
Ludwigshafen. Alemania. ciudadano
alemán
Hans Jörg Wilfinger, Buschstr. 11, 67105
Schifferstadt. Alemania. ciudadano
alemán
Albert Schenkel, Schillerstr. 45, 67071
Ludwigshafen. Alemania. ciudadano
alemán.

declaro(amos) bajo juramento ser único(s) y verdadero(s)
inventor(es) de la invención:

Procedimiento para la obtención
continua de sales de hidroxila-
monio

declaro(amos) así mismo que cedo(amos) y
transfiero(amos), sin limitación, a favor de la sociedad

BASF Aktiengesellschaft

constituída y existente de conformidad con las leyes de

Alemania.

domiciliada en

67056 Ludwigshafen, Alemania

todos los derechos inherentes a dicha invención y que la
citada Compañía queda facultada para solicitar en su
nombre la patente correspondiente en la República de
Colombia.

I (we), the undersigned

Michael Bender, Eckermannstr. 53, 67063 Ludwigshafen,
Germany
Citizen of Germany
Hans Jörg Wilfinger, Buschstr. 11, 67105 Schifferstadt,
Germany
Citizen of Austria
Albert Schenkel, Schillerstr. 45, 67071 Ludwigshafen,
Germany
Citizen of Germany

state(s) under oath to be sole and true inventor(s) of the
invention:

Continuous preparation of
hydroxylammonium salts

state as well, that assign, without reservations or limitations
in favour of

BASF Aktiengesellschaft

a corporation constituted and existing in conformity with
the laws of

Germany

domiciled in

67056 Ludwigshafen, Germany

all rights inherent to said invention and that the above
mentioned company hereby is enabled to apply, in its name,
for the corresponding patent in the Republic of Colombia.

41

Dado y firmado hoy Given and signed this 25. Okt. 2001

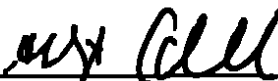
Firma Signature



Michael Bender



Hans Jörg Wilfinger



Albert Schenkel

42

AUTENTICACION NOTARIAL (INDIVIDUO)

NOTARIAL AUTHENTICATION (INDIVIDUAL)

A los días del mes de de 200

On this 25th day of October 2001

ante mí, Notario Público de

before me, a Notary Public at Ludwigshafen,
Federal Republic of Germany

compareció(eron) personalmente

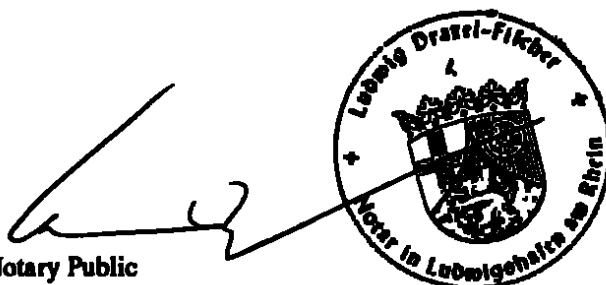
personally appeared Michael Bender, Hans Jörg
Wilfinger and Albert Schenkel

a quien(es) doy fe de conocer y me consta que es(son) la(s)
persona(s) firmante(s) del documento que precede, y
quien(es) tiene(n) capacidad legal para otorgarlo.

to me known, and known to me to be the person(s) who
executed that foregoing document, and who ~~has~~ (have)
legal capacity to execute it.

Notario Público

Notary Public



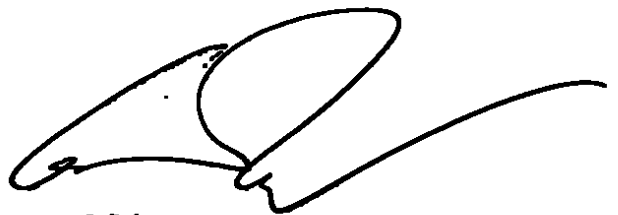
Urk.R.Nr. 2679/2001

I, Ludwig Draxel-Fischer, notary public at Ludwigshafen/Rhine, Federal Republic of Germany, hereby testify and confirm that the foregoing signatures of

1. Mr. Michael Bender, residing at Eckermannstraße 53, 67063 Ludwigshafen, Germany, personally known to me,
2. Mr. Hans Jörg Wilfinger, residing at Buschstraße 11, 67105 Schifferstadt, Germany, personally known to me,
3. Mr. Albert Schenkel, residing at Schillerstraße 45, 67071 Ludwigshafen, Germany, personally known to me,

are true and valid.

Ludwigshafen/Rhine, this 25th day of October, 2001



Notary Public

Wert: 10.000,-- DM

44

A P O S T I L L E

(Convention de La Haye du 5 octobre 1961)

1. Land : Bundesrepublik Deutschland
Diese Öffentliche Urkunde
2. ist unterschrieben von Notar
Ludwig Draxel-Fischer
3. in seiner Eigenschaft als
öffentlicher Notar
4. sie ist versehen mit dem Siegel/Stempel
des Notars Ludwig Draxel-Fischer
in Ludwigshafen am Rhein

Bestätigt

5. in Frankenthal (Pfalz)
6. am 30. Oktober 2001
7. durch den Präsidenten des Landgerichts
8. unter Nr. 91 Eb - 1064-1066/01

- | | |
|--------------------|--------------------------------|
| 9. Siegel/Stempel: | 10. Unterschrift
Im Auftrag |
|--------------------|--------------------------------|



.....
(Christian Köneke)
Richter am Landgericht

Kostenvermerk:
Gebühr 20,00 DM

TRADUCCIÓN OFICIAL 083/2003 DE UN DOCUMENTO ESCRITO EN INGLÉS Y EN ESPAÑOL, REALIZADA POR EDUARDO CALADO NOGUERA, TRADUCTOR OFICIAL APROBADO POR RESOLUCIÓN 541 DEL 27 DE FEBRERO DE 1976 POR EL MINISTERIO DE JUSTICIA Y DEBIDAMENTE REGISTRADO ANTE EL MINISTERIO DE RELACIONES EXTERIORES DE LA REPÚBLICA DE COLOMBIA Y MEDIANTE EL CUAL MICHAEL BENDER, DE ECKERMANNSTR. 53, 67063 LUDWIGSHAFEN, ALEMANIA, CIUDADANO ALEMAN; HANS JÖRG WILFINGER, DE BUSCHSTR. 11, 67105 SCHIFFERSTADT, ALEMANIA; CIUDADANO AUSTRIACO Y ALBERT SCHENKEL, SCHILLERSTR. 45, 67071 LUDWIGSHAFEN, ALEMANIA, CIUDADANO DE ALEMANIA; INVENTORES ÚNICOS Y VERDADERO DE LA INVENCION: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCIÓN CONTÍNUA DE SALES DE HIDROXILAMONIO, DECLARAMOS POR EL PRESENTE QUE CEDEMOS DICHA INVENCION A BASF AKTIENGESELLSCHAFT EMPRESA ORGANIZADA Y EXISTENTE BAJO LAS LEYES DE ALEMANIA, DOMICILIADA EN 67056 LUDWIGSHAFEN, ALEMANIA, JUNTO CON TODOS LOS DERECHOS INHERENTES Y QUE DICHA COMPAÑÍA QUEDA FACULTADA PARA SOLICITAR EN SU NOMBRE LA PATENTE CORRESPONDIENTE EN LA REPÚBLICA DE COLOMBIA.

DADO Y FIRMADO HOY 25 DE OCTUBRE DE 2001.

FIRMA ILEGIBLE.

AUTENTICACIÓN NOTARIAL INDIVIDUAL en inglés y en español, de fecha 25 de octubre de 2001, expedida en Ludwigshafen, República Federal de Alemania para certificar la comparecencia personal de Michael Bender, Hans Jörg Wilfinger y Albert Schenkel, para hacer constar que son los firmantes del documento precedente y que tienen la capacidad legal para otorgarlo.

Firmado: Notario público

URK R NR 2679/2001

Yo, Ludwig Draxel-Fischer, notario público de Ludwigshafen/Rhine, República Federal de Alemania, por el presente testifico y confirmo que las firmas anteriores de

1. Michael Bender, residente en Eckermannstrasse 53, 67063 Ludwigshafen, Alemania, conocido personalmente por mí
2. Hans Jörg Wilfinger, residente en Buschstrasse 11, 67105 Schifferstadt, Alemania, conocido personalmente por mí.
3. El señor Albert Schenkel, residente en Schillerstrasse 45, 67071 Ludwigshafen, Alemania, conocido personalmente por mi, son verídicas y válidas.

Ludwigshafen/Rhine, 25 de octubre de 2001.

Firmado: (ilegible)

notario público

Apostilla en idioma alemán número 91 Eb-1064-1066/01 del 30 de octubre de 2001.

COLO-00361-841-008-2

WPCL002G ID 4550

Bogotá, 12 de junio de 2003.

Eduardo Calado N.

Eduardo Calado Noguera
TRADUCCIONES OFICIALES
ESPAÑOL - ESPAÑOL
Des. 541 Febrero de 1997

[Handwritten signature]
CALLE 100 N. 100
BOGOTÁ, D.C.
COLOMBIA
CÓDIGO POSTAL 110000
TELÉFONO 011 234 5678
FAX 011 234 5678
CORREO ELECTRÓNICO
BOGOT@BOGOTACOL.COM

OFICIO NOTARIO SEXTO DEL CIRCUITO DE SANTAFÉ DE BOGOTÁ
BOGOTÁ, D.C. HAY QUE CONSTAR QUE LA(S) FIRMA(S)
[Handwritten signature]
[Handwritten signature]
CONCIDE(N) CON LA FIRMA REGISTRADA POR
EL (ELLOS) EN ESTA NOTARIA
SANTAFÉ DE BOGOTÁ, 2 JUN 2003
[Notary Seal]

[Handwritten signature]

VJ

TRADUCCION OFICIAL No. 9597

de un documento escrito en Alemán, efectuada por Luz Arriaga de Herber, resolución del Ministerio de Justicia 599 del 6 de marzo 1978.-

Traducción de los sellos y autenticaciones en alemán que aparecen a continuación de un documento de Cesión, escrito en español e inglés, por medio del cual los señores

Michael Bender, Eckermannstr. 53, 67063 Ludwigshafen, Alemania, ciudadano alemán

Hans-Jörg Wilfinger, Buschstr. 11, 67105 Schifferstadt, Alemania, ciudadano austriaco,

Albert Schenkel, Schillerstr. 45, 67071 Ludwigshafen, Alemania, ciudadano alemán,

declaran bajo juramento ser únicos y verdaderos inventores de la invención: "Preparación continua de sales de hidroxilamonio" y declaran que ceden sin limitación a favor de la sociedad BASF Aktiengesellschaft, constituida y existente de conformidad con las leyes de Alemania, domiciliada en 67056 Ludwigshafen, Alemania, todos los derechos inherentes a dicha invención y que la citada

LUZ ARRIAGA DE HERBER
TRADUCTORA Y INTERPRETE OFICIAL

Resolución No 599 Ministerio

48

compañía queda facultada para solicitar en su nombre la patente correspondiente en la República de Colombia. Hay tres firmas ilegibles de los mencionados señores. Dado y firmado octubre 2001.

Siguen autenticaciones de las firmas antecedentes, por el notario de Ludwigshafen, Draxel-Fischer.

(Hilo y oblea notarial en relieve.)

Valor: 10.000 DM.

APOSTILLE

(Convention de La Haye du 5 octobre 1961)

1. País: República Federal de Alemania

Este documento público

2. Ha sido firmado por el notario Ludwig Draxel-Fischer

3. Actuando en calidad de notario público,

4. Lleva el sello oficial del notario de Ludwigshafen am Rhein, Ludwig Draxel-Fischer

Certificado

5. en Frankenthal

6. el 30 de octubre 2001

LUZ ARRIAGA DE HEREDIA
TRADUCTORA E INTERPRETE OFICIAL

Resolución No.599 Minjusticia

7. por el Presidente del Tribunal Regional

8. bajo el No 91 Eb - 1064-1066/01

9. Sello

10. Firma

(Hilo y oblea del

Fdo .: ilegible

Tribunal Regional

(Christian Köneke)

Juez del Tribunal Regional

Costas

Derechos 20,-- DM

ES TRADUCCION FIEL Y COMPLETA, de la cual se deja copia en los
archivos de estas oficinas para su confrontación.

Bogotá, 11 de junio 2003

LIZ ANRIAGA DE HERBER
INTERPRETE OFICIAL
[Signature]
Resolución No 540 del 2003

XTE
JUN 12 7 12:05
[Signature]

633737
[Signature]
CUBA
0021

OFICIO NOTARIO TEXTO DEL CIRCULO DE POSTAGE DE
BOGOTA, HAGO CONSTAR QUE LA(S) [Signature]
[Signature]
CON LA FIRMA REGISTRADA POR
EL (ELLOS) EN ESTA NOTARIA
SANTAFE DE BOGOTA, 12 JUN. 2003

[Signature]
PAISOTI
BAGAN

50

SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO
Radicacion : 63050086 00000000 Folios: 50
Fecha (MM): 2003-06-12 17:19:44
Tramite : 011 PCT-PATENT 379 FASE INCI 411 PRESENTAC
Dependencia: 8020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

NIT : 800176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 3 - 39,826
FECHA : JUNIO 9 DE 2003

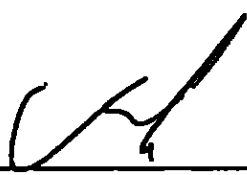
***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO .	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	Vr. PAGO
CAVELIER ABOGADOS	CONSIGNACION	BANCO POPULAR	050-00110-6	15534321	09/06/2003	19,207,080.00

***** CONCEPTO *****

CANT. RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1 50005-01-01 SOLICITUDES	1 TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE IN	400,000.00
	TOTAL :	\$ 400,000.00

SON: CUATROCIENTOS MIL PESOS

RESPONSABLE : 

000 00361- 841-008-2

REQUISITOS NECESARIOS PARA PRESENTACION Y AGILIZACION DEL TRAMITE

	USUARIO	RADICADOR
PATENTE DE INVENCION ✓ MODELO DE UTILIDAD	()	()
- Indicación de que se solicita la concesión de una patente.		()
- Datos de identificación del solicitante o de la persona que se presenta la solicitud.		()
- Descripción de la invención.		()
- Dibujos de ser estos pertinentes.		()
- Comprobante de Pago de las tasas establecidas.		()

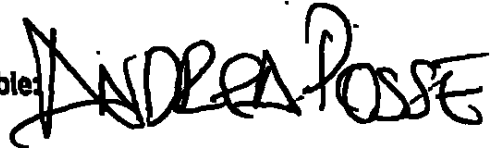
COMPLETA ()	INCOMPLETA ()
--------------	----------------

DISEÑO INDUSTRIAL ()

- Indicación de que se solicita el registro de Diseño Industrial	()	()
- Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud.	()	()
- Representación gráfica y fotográfica del Diseño Industrial o muestra del Material que incorpora el diseño.	()	()
- Comprobante de pago de las tasas establecidas	()	()
COMPLETA ()	INCOMPLETA ()	

ESQUEMA DE TRAZADO ()

- Indicación de que solicita el registro de un Esquema de trazado.	()	()
- Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta La solicitud.	()	()
- Representación gráfica del esquema de trazado	()	()
- Comprobante de pago de las tasas establecidas.	()	()
COMPLETA ()	INCOMPLETA ()	

Firma Responsable: 

Fecha:



Folio 52

2020
Bogotá DC

Doctor(a)
EMILIO FERRERO
Apoderado(a)
BASF AKTIENGESELLSCHAFT

REFERENCIA:	Radicación No.	03-50086
	Solicitud Internacional	PCT/EP2001/14578
	Fecha inicio fase nacional	14/07/2003
	Trámite	011
	Evento	379
	Actuación	416
	Oficio No.	1140
	Folios	001

Teniendo en cuenta que la solicitud de privilegio de patente que se tramita bajo el expediente indicado en la referencia, reúne los requisitos de forma establecidos en la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, el Tratado de Cooperación en Materia de Patentes (PCT), el Reglamento y la Circular Unica de la Superintendencia de Industria y Comercio, se envía el extracto de la solicitud a la Oficina de Comunicaciones para efecto de su publicación en la Gaceta de Propiedad Industrial.

Cúmplase
Dado en Bogotá DC, 22 SET. 2003


ALIX CARMENZA CÉSPEDES DE VERGEL
Jefe de la División de Nuevas Creaciones

202058

533