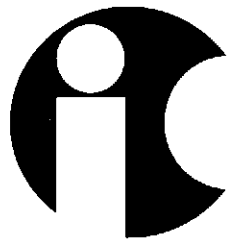




No. 11-083876-00000-0000

Fecha: 2011-07-06 11:17:52
Tra. 11 PATENTEIYII
Act. 411 PRESENTACION

Dep. 2020 DIR.NUEVASGR
Eve: 378 FASENACIONALI
Folios: 59



Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA

DELEGATURA DE PROPIEDAD INDUSTRIAL

División de Nuevas Creaciones

SOLICITUD

PATENTE DE INVENCION

11-83876

21. EXPEDIENTE No.

54. TÍTULO

PROCESO DE AMOXIMACION

51. CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL

71. SOLICITANTE

UNIVERSITY OF SOUTHAMPTON

DOMICILIO

SOUTHAMPTON, REINO UNIDO

74. APODERADO

LUZ CLEMENCIA DE PAEZ
C.C. 35.456.344 de Usaquén

22. BOGOTÁ, D.C.,

07-08-2011



PETITORIO

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 11-083876- -00000-0000

Fecha: 2011-07-06 11:17:52 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 59

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: UNIVERSITY OF SOUTHAMPTON Sociedad constituida y existente bajo las leyes de Reino Unido. Dirección: Centre for Enterprise & Innovation, Building 27, Southampton SO17 1BJ, Reino Unido Domicilio: Southampton, Reino Unido		IDENTIFICACIÓN C.C. ☐ NIT ☐ C.E. ☐ Otro ☐ Cual _____ Número _____
3 REPRESENTANTE O APODERADO	Nombre: LUZ CLEMENCIA DE PAEZ Dirección: Carrera 4ª. No. 72-35 Teléfono: 347 36 11 Fax: 211 86 50 E-mail: clientes@cavelier.com Domicilio: Bogotá, Colombia.		IDENTIFICACIÓN C.C. ☒ NIT ☐ C.E. ☐ Otro ☐ Cual _____ Número 35.456.344 T.P 23.555
4 INVENTOR (ES) (72)	1. Robert RAJA 28 Damson Crescent, Fair Oak, Eastleigh, Hampshire SO50 8RF, Reino Unido 2. Alexander James PATERSON Gartlochbank, Coupar Angus, Perth PH13 9EE, Reino Unido		
5 PCT (86) Solicitud Internacional No. <u>PCT/GB2010/000010</u> Fecha: <u>6 de enero de 2010</u> Publicación Internacional No. <u>WO 2010/079324 A1</u> Fecha: <u>15 de julio de 2010</u>			
6 Título (54) <u>PROCESO DE AMOXIMACIÓN</u>			
7 Clasificación Internacional (51) <u>C07C 249/004</u>			
8 Prioridad	(33) País de Origen	(32) Fecha	(31) Número de Solicitud
SI ☒ NO ☐	<u>GB</u>	<u>07 de enero de 2009</u>	<u>0900198.3</u>
9	Comprobante de pago No.: <u>11-62557</u> Fecha: <u>28 de junio de 2011</u> Comprobante de pago No.: <u>11-62607</u> Fecha: <u>28 de junio de 2011</u> Comprobante de pago No.: <u>11-64400</u> Fecha: <u>01 de julio de 2011</u> Comprobante de pago No.: <u>11-64401</u> Fecha: <u>01 de julio de 2011</u>		

2

10

Anexos:

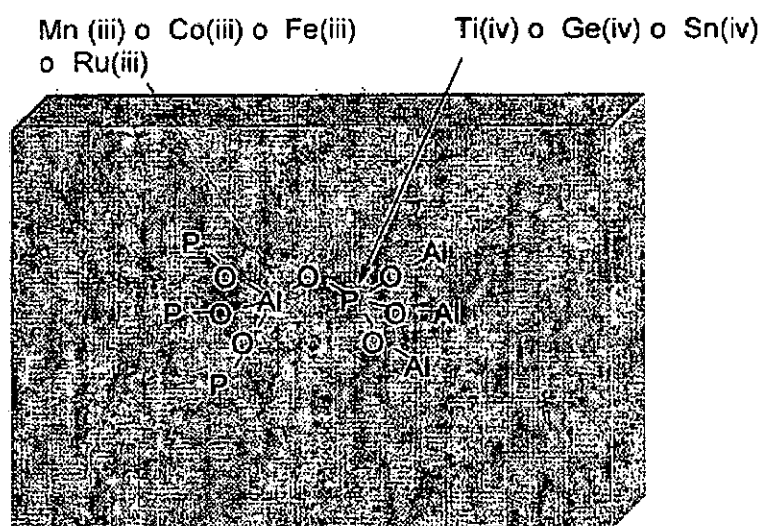
- ☒ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud por \$ 571.000.00.
- ☒ Comprobante de pago por 8 reivindicaciones adicionales después de la décima reivindicación por \$216.000.00.
- ☐ Documento que acredita la existencia y representación legal cuando el solicitante sea persona jurídica.
- ☐ Poderes, si fuere el caso.
- ☐ Documento de cesión del inventor al solicitante o a su causante.
- ☐ Declaraciones.
- ☒ Copia de la carátula de la Publicación Internacional WO 2010/079324 A1.
- ☒ 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 acceso.
- ☐ De ser el caso, documento que acredite 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: VER HOJA DE DOCUMENTOS ANEXOS

3

11

FIGURA CARACTERÍSTICA

Figura 1



12

Solicito la concesión de la patente,

NOMBRE: LUZ CLEMENCIA DE PAEZFIRMA: Luz Clemencia De Paez
C.C. 35.456.344 de Usaquén T.P. 23.555

JGG

4

DOCUMENTOS ANEXOS

1. ☒ Publicación Internacional WO 2010/079324 A1

Descripción:

Páginas en español 31

Reivindicaciones: Número (s) 18

Figuras: Número (s) 6

2. ☒ **Forma PCT/ISA/210.** Informe de Búsqueda Internacional.

3. ☒ **Forma PCT/ISA/237.** Opinión Escrita de la Administración Encargada De La Búsqueda Internacional.

4. ☒ **Forma PCT/IB/306.** Notificación de la inscripción de un cambio en el nombre y la dirección del inventor Alexander James PATERSON.

5. ☒ Extracto de publicación.

**NO SE REALIZARON MODIFICACIONES EN
LA FASE INTERNACIONAL**

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau

(43) International Publication Date
15 July 2010 (15.07.2010)



(10) International Publication Number
WO 2010/079324 A1

(51) International Patent Classification:

C07C 249/04 (2006.01) C07C 251/44 (2006.01)
C07C 249/08 (2006.01) C01B 37/06 (2006.01)
B01J 29/34 (2006.01) C07D 223/10 (2006.01)

(21) International Application Number:

PCT/GB2010/000010

(22) International Filing Date:

6 January 2010 (06.01.2010)

(25) Filing Language:

English

(26) Publication Language:

English

(30) Priority Data:

0900198.3 7 January 2009 (07.01.2009) GB

(71) Applicant (for all designated States except US): UNIVERSITY OF SOUTHAMPTON [GB/GB]; Centre for Enterprise & Innovation, Building 27, Southampton SO17 1BJ (GB).

(72) Inventors; and

(75) Inventors/Applicants (for US only): RAJA, Robert [GB/GB]; 28 Damson Crescent, Fair Oak, Eastleigh, Hampshire SO50 8RF (GB). PATTERSON, Alexander, James [GB/GB]; Gartlochbank, Couper Angus, Perth PH13 9EE (GB).

(74) Agents: HAYES, Adrian, Chetwynd et al.; BOULT WADE TENNANT, Verulam Gardens, 70 Gray's Inn Road, London WC1X 8BT (GB)

(81) Designated States (unless otherwise indicated, for every kind of national protection available): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

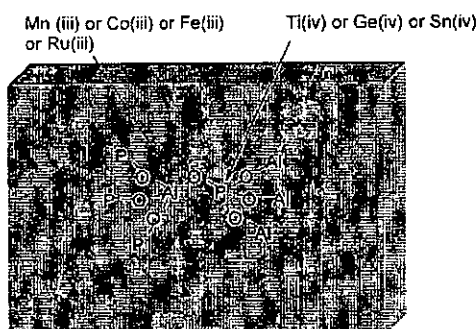
(84) Designated States (unless otherwise indicated, for every kind of regional protection available): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Published:

— with international search report (Art. 21(3))

(54) Title: AMMOXIMATION PROCESS

Figure 1



(57) Abstract: A redox ammoximation process in which a ketone or aldehyde is reacted with ammonia and oxygen in the presence of a catalyst, wherein: the catalyst is an aluminophosphate based redox catalyst having the qualitative general formula (I) $M^1M^2AlPO_5$ (I) in which M^1 is at least one transition metal atom having redox catalytic capability; M^2 is at least one metal atom in the (IV) oxidation state; M^1 and M^2 are different from each other; and a proportion of the phosphorous atoms in the $M^1M^2AlPO_5$ type structure are replaced by M^2 atoms.

WO 2010/079324 A1

PROCESO DE AMOXIMACIÓN

La presente invención se refiere a un proceso de amoximación en el que se utiliza un catalizador redox que
5 consiste en un aluminofosfato, al que se hace referencia comúnmente como un sistema "AlPO".

Los compuestos AlPO son bien conocidos y se conoce su uso como tamices moleculares y como catalizadores para
10 diversos procesos, por ejemplo como se describen en US4567029. Estos son sólidos no porosos con canales que permean todo el material, dando así al material un área superficial muy considerable, la cual puede utilizarse para catálisis. La estructura fundamental consiste en
15 átomos de aluminio, fósforo y oxígeno en los cuales algunos de los átomos de aluminio han sido sustituidos por uno o más átomos diferentes, para obtener la actividad catalítica necesaria.

20 J. M. Thomas & R. Raja, [*Design of a "green" one-step catalytic production of ϵ -caprolactam (precursor of nylon-6)*], Proceedings Natl. Acad. Sci. USA, 102, 13732-13736 (2005)3; R. Raja, G. Sankar & J. M. Thomas, [*Bifunctional molecular sieve catalysts for the benign*
25 *ammoximation of cyclohexanone: One-step, solvent-free*

production of oxima and ϵ -caprolactam with a mixture of air and ammonia, J. Am. Chem. Soc. 123, 8153-8154 (2001)]; y Nature (Octubre 2005, Vol. 437; página 1243) describen un proceso para preparar algunos precursores para nailon, especialmente ϵ -caprolactama, utilizando estos catalizadores AlPO, específicamente catalizadores AlPO que tienen al menos dos sitios activos, siendo uno un sitio redox, generalmente basado en átomos de Co(III), Mn(III) o Fe(III), y los demás siendo un sitio de ácido de Brønsted, generalmente a base de átomos de Zn(II), Mg(II) o Co(II). En estas estructuras ambos metales sustituyen el aluminio en la estructura AlPO. Los dos tipos de sitios están bien separados en la estructura tridimensional de AlPO y funcionan de manera independiente en la corriente de alimentación. Como resultado, es posible convertir la corriente de alimentación ciclohexanona en ϵ -caprolactama con una eficiencia en exceso de 70%, hasta aproximadamente 80%, en un solo paso, en lugar de utilizar el procedimiento de múltiples pasos que actualmente se utiliza - véase Nature (op cit).

Sin embargo, para propósitos comerciales es inadecuada una conversión de 70%, y así, aunque la reacción propuesta en la literatura anterior es muy

importante y de interés científico considerable, en la actualidad es de poco valor comercial.

Además, existe la necesidad de producir compuestos
5 que puedan actuar como intermediarios para otros productos útiles. Estos productos intermedios incluyen oximas, especialmente ciclohexanona-oximas.

Como está descrito en la Solicitud de Patente
10 Internacional No. PCT/GB2008/002286, los presentes inventores sorprendentemente encontraron que una modificación del catalizador que se utiliza en la reacción antes descrita puede llevar a cabo la amoximación con mejor rendimiento. La oxima resultante
15 puede entonces ser convertida con eficiencia, utilizando reacciones bien conocidas, a la ϵ -caprolactama deseada.

En particular, la Solicitud de Patente Internacional No. PCT/GB2008/002286 describe un proceso de amoximación
20 redox en el cual una cetona o aldehído reacciona con amoníaco y oxígeno en presencia de catalizador, donde el catalizador es un catalizador redox a base de aluminofosfato que tiene al menos dos sitios catalíticos redox diferentes que contienen distintos átomos de
25 metales de transición. El catalizador que se describe en

la Solicitud de Patente Internacional No. PCT/GB2008/002286 tiene la fórmula general (I) o (II) cualitativa:



5

o



en las cuales M^1 y M^2 son diferentes entre sí y cada uno representa un átomo de metal de transición que tiene la capacidad catalítica redox; y
10 algunos de los átomos de fósforo pueden ser sustituidos por otros átomos equivalentes.

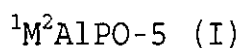
Aunque los catalizadores que se describen en la
15 Solicitud de Patente Internacional No. PCT/GB2008/002286 proporcionaron las propiedades catalíticas mejoradas sobre los catalizadores conocidos, por ejemplo, para llevar a cabo reacciones de amoximación, los inventores de la presente han preparado catalizadores novedosos que
20 muestran sorprendentemente mejores propiedades catalíticas o propiedades catalíticas comparables con los descritos en la Solicitud de Patente Internacional No. PCT/GB2008/002286. Los catalizadores que se describen en la presente muestran elevada selectividad y tasas de
25 conversión (% molar) para la ciclohexano oxima [sic]

cuando la amoximación de ciclohexanona con amoniaco se lleva a cabo utilizando aire como oxidante.

Un objetivo de la presente invención es solucionar al menos uno de los problemas y desventajas de la técnica anterior y ofrecer un proceso de amoximación eficiente y selectivo.

En el primer aspecto de la presente invención se proporciona un proceso de amoximación redox en el cual una cetona o aldehído reacciona con amoniaco y oxígeno en presencia de un catalizador, en donde:

el catalizador es un catalizador redox a base de aluminofosfato que tiene la fórmula general cualitativa (I)



en la cual M^1 es al menos un átomo de metal de transición que tiene capacidad catalítica redox;

M^2 es al menos un metal en el estado de oxidación (IV);

M^1 y M^2 son diferentes entre sí; y una parte de los átomos de fósforo de la estructura tipo $M^1M^2AlPO-5$ está sustituida por átomos de M^2 .

En el segundo aspecto de la presente invención se proporciona un catalizador redox a base de aluminofosfato que tiene la fórmula general cualitativa (I)



en la cual M^1 es al menos un átomo de metal de transición que tiene capacidad catalítica redox;

M^2 es al menos un metal en el estado de oxidación (IV);

10 M^1 y M^2 son diferentes entre sí; y una parte de los átomos de fósforo de la estructura tipo $M^1M^2AlPO-5$ están sustituida por átomos de M^2 .

El término "el aluminofosfato que tiene la fórmula
15 general cualitativa (I): M^1M^2AlPO (I)", cuando se utiliza en la presente, se utiliza para describir un catalizador tamiz molecular de aluminofosfato con sustitución bimetalica. Los aluminofosfatos están constituidos de AlO_4^{5-} y PO_4^{3-} tetraédricos alternos ligados entre sí por
20 un puente de oxígeno común.

Estas unidades se combinan entre sí para producir una variedad de unidades constructivas secundarias que se unen entre sí en diferentes ordenamientos para
25 formar la estructura $AlPO-5$. Los sitios redox y activos

se generan mediante la sustitución (sustitución isomorfa) de cantidades pequeñas del entramado de aluminio y fosfato con iones M^1 y M^2 . Esto se ejemplifica en el diagrama de la Figura 1. Al hacer la

5 sustitución isomorfa solo mínima (normalmente desde aproximadamente 2% hasta 18%, o desde aproximadamente 2 hasta 10% en peso de los iones aluminio y desde aproximadamente 2% hasta 18%, o desde aproximadamente 2 hasta 10% en peso de los iones fósforo) dos tipos del

10 sitio activo se generan los cuales normalmente están bien separados (y normalmente aislados) y por lo regular distribuidos en una forma considerablemente uniforme a lo largo del entramado del $AlPO_4$, generando así dos catalizadores heterogéneos de un solo sitio,

15 coexistentes. Los aluminofosfatos que contienen metal y los procesos para su preparación son conocidos en la técnica, los detalles de los cuales se dan más adelante. La terminología " $M^1M^2AlPO_4$ " es bien conocida en la técnica, véase por ejemplo, R. Raja, G. Sankar & J.

20 M. Thomas, [*Bifunctional molecular sieve catalysts for the benign ammoximation of cyclohexanone: One-step, solvent-free production of oxima and ϵ -caprolactam with a mixture of air and ammonia*, J. Am. Chem. Soc. 123, 8153-8154 (2001)].

El término "estructura tipo $M^1M^2AlPO_5$ " se utiliza para describe el entramado abierto de los tamices moleculares de aluminofosfato. Estructuras como estas son bien conocidas en la técnica.

5

El término "en donde una proporción de los átomos de fósforo de la estructura tipo $M^1M^2AlPO_5$ es sustituida por átomos de M^2 "; se utiliza para describir en donde una proporción de los átomos de fósforo de la Fórmula (I) es
10 sustituida por átomos de M^2 , lo cual da como resultado la sustitución isomorfa en el entramado de $AlPO_5$. Por ejemplo, algunos de los átomos de fósforo pueden ser sustituido por átomos de titanio. Por lo regular desde 2 hasta 18% en peso, más preferentemente desde 2 hasta 10%
15 en peso de los iones fósforo será sustituido por iones M^2 .

Un átomo metálico con capacidad redox se define en la presente como aquel en el que existe un cambio en el
20 estado de oxidación del átomo metálico durante el proceso catalítico. Por ejemplo, $Co(III)$, $Mn(III)$, etc., se reducen a $Co(II)$ y $Mn(II)$ durante el proceso catalítico. Sin desear apegarse a alguna teoría específica, se considera que el cambio en el estado de oxidación lleva a
25 la formación de radicales libres (paso de iniciación) el

cual da origen a la oxidación concomitante de la cetona a la oxima a través de una vía de radicales libres en presencia de oxígeno.

5 Cada aspecto como se define en la presente puede combinarse con cualquier otro aspecto o aspectos, a menos que se indique claramente lo contrario. En particular, cualquier característica que se indique como preferida o ventajosa puede combinarse con cualquier otra
10 característica o características que se indique como preferida o ventajosa.

Sin desear apegarse a alguna teoría específica, se considera que la incorporación de los centros M^2
15 (preferentemente Ti(IV)) junto con un sitio redox (M^1) (en particular Co(III) y Mn(III)) da como resultado la producción de sitios activos M^2 tetrahédricos (preferentemente Ti(IV)). Esto ha sido puesto en evidencia por estudios UV/Vis de reflectancia difusa.
20 Contrario a lo anterior, en los catalizadores TiAlPO-5 monometálicos a 230 nm se observa un ensanchamiento distintivo del pico. Se considera que esto se debe a la presencia de especies de titanio octahédricas. Parece ser que la presencia de centros activos redox tetrahédricos
25 de M^1 en proximidad cercana con M^2 tetrahédrico

(preferentemente Ti(IV)) tiene una influencia sinérgica de la actividad catalítica y la selectividad de los sitios redox, dando como resultado un catalizador mejorado y un proceso de amoximación mejorado.

5

M^1 es un átomo de metal de transición que tiene capacidad catalítica redox. Preferentemente M^1 se selecciona de Co(III), Mn(III), Fe(III), Cr(VI), Cu(III), V(V), Ru(III), y mezclas de éstos. En una modalidad, M^1 se selecciona de uno de los siguientes: Co(III), Mn(III), Fe(III), Cr(VI), Cu(III), V(V) y Ru(III). Más preferentemente, M^1 se selecciona de Co(III), Mn(III), Fe(III) y mezclas de éstos. Todavía más preferentemente, M^1 se elige de Co(III), Mn(III) y mezclas de éstos.

15

M^2 es al menos un metal en el estado de oxidación (IV). Preferentemente, M^2 se selecciona de al menos uno de los siguientes Ge(IV), Sn(IV), un metal de transición en el estado de oxidación (IV), y mezclas de éstos. Por ejemplo, M^2 puede ser al menos un metal de transición en el estado de oxidación (IV) seleccionado de Ti(IV), Re(IV), V(IV) y mezclas de éstos. Preferentemente, M^2 se selecciona de Ge(IV), Sn(IV), Ti(IV), Re(IV), V(IV) y mezclas de éstos. En una modalidad, M^2 se selecciona de uno de los siguientes Ge(IV), Sn(IV), Ti(IV), Re(IV), y

25

V(IV). En otra modalidad, M^2 se selecciona de uno de los siguientes: Ge(IV), Sn(IV), Re (IV), V(IV) y mezclas de éstos. Más preferentemente, M^2 se selecciona de Ti(IV), V(IV) y mezclas de éstos. Todavía de mayor preferencia,
5 M^2 es Ti(IV).

En una modalidad, M^2 es al menos un metal de transición en el estado de oxidación (IV) diferente de Ti(IV).

10

En otra modalidad, M^1 se selecciona de Co(III), Mn(III), Fe(III), Cr(VI), Cu(III), V(V), Ru(III), y mezclas de éstos, y M^2 se selecciona de al menos uno de los siguientes: Ge(IV), Sn(IV), un metal de transición en
15 el estado de oxidación (IV) y mezclas de éstos. Preferentemente, M^1 se selecciona de Co(III), Mn(III), Fe(III) y mezclas de éstos, y M^2 se selecciona de uno de los siguientes Ge(IV), Sn(IV), Ti(IV), Re (IV), V(IV) y mezclas de éstos.

20

En otra modalidad, M^1 se selecciona de Co(III), Mn(III), Fe(III), Cr(VI), Cu(III), V(V), Ru(III), y mezclas de éstos, y M^2 se selecciona de al menos un metal de transición en el estado de oxidación (IV) y mezclas de
25 éstos. Preferentemente, M^1 se selecciona de Co(III),

Mn(III), Fe(III) y mezclas de éstos, y M^2 se selecciona de al menos uno de los siguientes: Ti(IV), Re (IV), V(IV) y mezclas de éstos.

5 En otra modalidad, M^1 se selecciona de Co(III), Mn(III), Fe(III), Cr(VI), Cu(III), V(V), Ru(III), y mezclas de éstos, y M^2 se selecciona de Ge(IV), Sn(IV) y mezclas de éstos. Preferentemente, M^1 se selecciona de Co(III), Mn(III), Fe(III) y mezclas de éstos, y M^2 se
10 selecciona de Ge(IV), Sn(IV) y mezclas de éstos.

En una modalidad preferida, el catalizador se selecciona de $\text{Co}^{\text{III}}\text{Ti}^{\text{IV}}\text{AlPO}$, $\text{Mn}^{\text{III}}\text{Ti}^{\text{IV}}\text{AlPO}$, $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Ti}^{\text{IV}}\text{AlPO}$, $\text{Cr}^{\text{VI}}\text{Ti}^{\text{IV}}\text{AlPO}$, $\text{Cu}^{\text{III}}\text{Ti}^{\text{IV}}\text{AlPO}$, $\text{V}^{\text{V}}\text{Ti}^{\text{IV}}\text{AlPO}$ y $\text{Ru}^{\text{III}}\text{Ti}^{\text{IV}}\text{AlPO}$. Más
15 preferentemente, el catalizador se selecciona de $\text{Co}^{\text{III}}\text{Ti}^{\text{IV}}\text{AlPO}$ y $\text{Mn}^{\text{III}}\text{Ti}^{\text{IV}}\text{AlPO}$.

En una modalidad, solo un tipo de M^1 y un tipo de M^2 están presentes en el catalizador. En otra modalidad, al
20 menos dos tipos de M^1 y un tipo de M^2 están presentes en el catalizador. En otra modalidad, al menos un tipo de M^1 y dos tipos de M^2 están presentes en el catalizador. En todavía otra modalidad, al menos dos tipos de M^1 y al menos dos tipos de M^2 están presentes en el catalizador.

Los ejemplos específicamente preferidos de estos catalizadores son $\text{Co}^{\text{III}}\text{Ti}^{\text{IV}}\text{AlPO-5}$ o $\text{Mn}^{\text{III}}\text{Ti}^{\text{IV}}\text{AlPO-5}$. Estos son de uso particular para los procesos de amoximación y específicamente se utilizan en la amoximación de
5 ciclohexanona.

El catalizador de la presente invención puede contener silicio(IV). Preferentemente, Si(IV) sustituye al menos una proporción de átomos de fósforo en la
10 estructura tipo $\text{M}^1\text{M}^2\text{AlPO-5}$. Así pues, en una modalidad de la presente invención, el catalizador redox a base de aluminofosfato tiene la fórmula general cualitativa (II)



15

en la cual M^1 es al menos un átomo de metal de transición que tiene capacidad catalítica redox;
 M^2 es al menos un metal en el estado de oxidación (IV);
 M^1 y M^2 son diferentes entre sí; y una proporción de los
20 átomos de fósforo de la estructura tipo $\text{M}^1\text{M}^2\text{AlPO-5}$ es sustituida por átomos de M^2 .

Las referencias a M^1 y M^2 tal y como están descritas en la presente con referencia a la fórmula (I) aplican de
25 igual modo a M^1 y M^2 en la fórmula (II).

Los catalizadores aluminofosfato que contienen metal y los procesos para su preparación son conocidos en la técnica. Los catalizadores que contienen un solo sitio catalizador redox están descritos, por ejemplo, en US-A- 4,567,029, "Catalytically active centres in porous oxides: design and performance of highly selective new catalysts", J. M. Thomas and R. Raja, Chem. Comm. , 2001,675-687 and "Design of a green one-step catalytic production of ϵ -caprolactam (precursor of nylon-6)", J. M Thomas and R. Raja, PNAS, Vol. 102/39), 13732-13736. Los catalizadores con dos sitios metálicos pueden prepararse de forma semejante. Catalizadores con tres sitios metálicos también pueden prepararse de una forma semejante, véase, por ejemplo, Catal. Lett. 99, 2005, 231 por Zhou et al.

Una descripción del procedimiento es el siguiente: la fuente de fósforo (normalmente H_3PO_4 al 85%) y la cantidad necesaria de H_2O deionizada, destilada, se mezclan primero, por ejemplo, agitando suavemente (400 rpm), por ejemplo, utilizando un agitador mecánico en una autoclave revestida de Teflon. A esta se adiciona la fuente de aluminio (por lo regular $Al(OH)_3$), de preferencia lentamente. Las dos fuentes de metales redox (M^1 y M^2) se disuelven en agua y luego se adicionan, de

preferencia lentamente, a la mezcla $\text{Al-H}_3\text{PO}_4$ anteriormente preparada (de preferencia con agitación). Luego se introduce una plantilla apropiada (dependiendo del tipo de estructura deseado) (el agente que dirige la estructura), gota a gota, con agitación vigorosa (p. ej., a 1700 rpm) y se madura el gel, por ejemplo, durante aproximadamente 1-2 horas a 298 K. El gel se calienta entonces para sintetizar un tipo de estructura deseado, por ejemplo, puede ser introducido en la autoclave de acero inoxidable revestida de Teflón y calentado a la temperatura deseada, a presión autógena, durante la cantidad de tiempo necesaria. El producto sólido se separa, de preferencia por filtración o centrifugación (después de la cristalización), se lava con cantidades abundantes de agua deionizada, destilada, y se seca en vacío (90-120°C). El producto tal y como se preparó se calcina, por ejemplo a 550°C, primero en nitrógeno durante 4 horas y luego en oxígeno seco durante 16 horas, antes de utilizarlo como un catalizador.

20

La pureza de las fases, la integridad estructural y la cristalinidad del catalizador final pueden confirmarse utilizando una combinación de difracción de rayos x de polvo (XRD), espectroscopia de absorción de rayos X (XAS) y tomografía electrónica de alta resolución. La

25

estequiometría precisas (con un error de aproximadamente $\pm 3 \times 10^{-3}$) puede determinarse por análisis ICP (metal) (de plasma acoplado inductivamente).

5 La presente invención ahora será descrita además, por medio de ejemplo solamente, con referencia a los siguientes dibujos, en los cuales:

La Figura 1 es un diagrama esquemático de los sitios
10 de sustitución.

Las Figuras 2 y 3 muestran patrones de difracción de rayos X de dos metales incorporados en AlPO_5 .

15 La Figura 4 muestra una imagen de microscopía electrónica de barrido de CoMnAlPO_5 .

La Figura 5 muestra una imagen de la microscopía electrónica de barrido de CoTiAlPO_5 .

20

La Figura 6 muestra una imagen de la microscopía electrónica de barrido de MnTiAlPO_5 .

En el proceso de la presente invención una cetona o
25 aldehído reacciona con amoníaco y oxígeno. La cetona o

22

aldehído puede ser cualquier cetona o aldehído, por ejemplo una cetona de C_3 - C_{20} o aldehído de C_2 - C_{20} , y puede ser lineal, ramificado o cíclico. Las cetonas preferidas son cetonas cíclicas, por ejemplo cetonas cíclicas de C_5 -
5 C_{12} siendo más preferidas las cetonas de C_6 y C_{12} . La ciclohexanona es una cetona particularmente preferida. Los aldehídos preferidos contienen anillo cíclico o aromático, especialmente un anillo de C_6 . Un aldehído preferido es benzaldehído. La cetona o aldehído puede
10 estar no sustituido o sustituido, por ejemplo por un grupo alquilo de C_1 - C_4 o alquenilo, -OH o halógeno. El amoníaco puede estar en forma de un gas o disuelto en un disolvente como agua. Para aplicaciones comerciales, preferentemente estará en forma de un gas. En otras
15 aplicaciones, puede ser preferible que esté en forma de hidróxido de amonio acuoso. Además del agua presente a partir del hidróxido de amonio acuoso, ningún disolvente adicional normalmente se necesita, pero puede utilizarse, si se desea. Si se utiliza un disolvente adicional,
20 preferentemente será inerte. El oxígeno se proporciona en forma de gas, por ejemplo como O_2 o aire.

El producto de la reacción generalmente es una oxima correspondiente a la materia de inicio cetona o aldehído.
25 Así pues, por ejemplo, la presente invención puede

utilizarse para la amoximación de ciclohexanona a ciclohexanona-oxima, que es un precursor para ϵ -caprolactama, siendo la propia ϵ -caprolactama un precursor importante para el nailon-6, para el cual
5 existe un mercado grande y en crecimiento, y así esta reacción es particularmente preferida. También puede utilizarse para la amoximación de benzaldehído a benzaldehído-oxima. En esta reacción, ciclohexanona o benzaldehído reaccionan con amoniaco (preferentemente en
10 forma gaseosa para la aplicación comercial, no obstante puede estar en forma de hidróxido de amonio acuoso) y oxígeno (el cual puede ser proporcionado en forma de oxígeno puro o aire) en presencia del catalizador.

15 La reacción se llevará a cabo sobre un intervalo amplio de temperaturas y presiones, y la temperatura y presión exactas elegidas no es crucial para la presente invención. Sin embargo, generalmente preferimos llevar a cabo la reacción con calentamiento, p. ej., a una
20 temperatura en el intervalo desde 40 hasta 200°C, preferentemente desde 50 hasta 150°C, más preferentemente desde 50 hasta 90°C. Por ejemplo, una presión desde 0.5MPa [5 bar] a 10MPa [100bar], se utiliza de preferencia, más preferentemente de 1 a 5MPa y más
25 preferentemente 3 [30 bar] hasta 3.5 MPa [35 bar].

24

La oxima que se produce puede convertirse en otros compuestos, por ejemplo una lactama. Un método apropiado está descrito en PNAS 102 (39) 13732-13736 utilizando un reordenamiento de Beckmann.

5

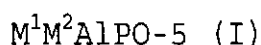
La oxima puede convertirse a ϵ -caprolactama mediante los métodos conocidos. Uno de estos métodos conocidos está descrito en K Weissermel and H. J. Arpe, Industrial Organic Chemistry 1978, p255.

10

El proceso de la presente invención proporciona el producto oxima en una tasa de conversión inesperadamente alta y con buena selectividad. Los datos de la Tabla 1 de J. Am. Chem. Soc. 2001, 123,8153-4 muestra una tasa de conversión a las 6 horas de hasta 20%. El proceso de la presente invención consigue una tasa de conversión de al menos 40%, preferentemente al menos 50%, o al menos 60%, como está descrito en los siguientes Ejemplos.

20

En un aspecto de la presente invención se proporciona un catalizador redox a base de aluminofosfato que tiene la fórmula general cualitativa (I):



25

25

en la cual M^1 es al menos un átomo de metal de transición que tiene capacidad catalítica redox;

M^2 es al menos un metal en el estado de oxidación (IV);

M^1 y M^2 son diferentes entre sí; y una parte de los átomos
5 de fósforo de la estructura tipo $M^1M^2AlPO_5$ estás
sustituida por átomos de M^2 .

M^1 es al menos un átomo de metal de transición que
tiene la capacidad catalítica redox. Preferentemente, M^1
10 se selecciona de Co(III), Mn(III), Fe(III), Cr(VI),
Cu(III), V(V), Ru(III), y mezclas de éstos. En una
modalidad, M^1 se selecciona de Co(III), Mn(III), Fe(III),
Cr(VI), Cu(III), V(V) y Ru(III). Más preferentemente, M^1
se selecciona de Co(III), Mn(III), Fe(III) y mezclas de
15 éstos. Todavía más preferentemente, M^1 se selecciona de
Co(III), Mn(III) y mezclas de éstos.

M^2 es al menos un metal en el estado de oxidación
(IV). Preferentemente, M^2 se selecciona de al menos uno
20 de los siguientes Ge(IV), Sn(IV), un metal de transición
en el estado de oxidación (IV), y mezclas de éstos. Por
ejemplo, M^2 puede ser al menos un metal de transición en
el estado de oxidación (IV) seleccionado de Ti(IV), Re
(IV), V(IV) y mezclas de éstos. Preferentemente, M^2 se
25 selecciona de Ge(IV), Sn(IV), Ti(IV), Re (IV), V(IV) y

mezclas de éstos. En una modalidad, M^2 se selecciona de uno de los siguientes Ge(IV), Sn(IV), Ti(IV), Re (IV), y V(IV). En otra modalidad, M^2 se selecciona de uno de los siguientes: Ge(IV), Sn(IV), Re (IV), V(IV) y mezclas de éstos. Más preferentemente, M^2 se selecciona de Ti(IV), V(IV) y mezclas de éstos. Todavía de mayor preferencia, M^2 es Ti(IV).

En una modalidad preferida, el catalizador se selecciona de $Co^{III}Ti^{IV}AlPO$, $Mn^{III}Ti^{IV}AlPO$, $Fe^{III}Ti^{IV}AlPO$, $Cr^{VI}Ti^{IV}AlPO$, $Cu^{III}Ti^{IV}AlPO$, $V^VTi^{IV}AlPO$ y $Ru^{III}Ti^{IV}AlPO$. Más preferentemente, el catalizador se selecciona de $Co^{III}Ti^{IV}AlPO$ y $Mn^{III}Ti^{IV}AlPO$.

La presente invención además será demostrada con referencia a los siguientes Ejemplos no limitativos.

Las estructuras AlPO-5 fueron sintetizadas empleando N-metildiciclohexilamina (MDCHA) como el compuesto que dirige la estructura (SDA). El entramado deseado se obtuvo comenzando con la composición correcta del gel para la síntesis hidrotérmica, es decir, las proporciones correctas de aluminio, fósforo, metal, SDA y agua. El procedimiento de síntesis general se da más adelante con las condiciones de reacción específicas para cada muestra.

Procedimiento experimental

Hidróxido de aluminio (~ 0.053 moles) y ácido fosfórico (0.098 moles) fueron combinados en un vaso de precipitados de PTFE con 20 mL de agua y se dejaron en
5 agitación durante 20 minutos para obtener una mezcla homogénea. Para los AlPO bimetálicos, los precursores de los dos metales fueron disueltos en dos vasos de precipitados diferentes y se dejaron en agitación antes de ser adicionados gota a gota al mismo tiempo a la
10 mezcla de aluminio/fósforo. El gel obtenido se dejó durante 30 minutos para homogeneizarse antes de adicionar gota a gota el compuesto que dirige la estructura con el resto del agua y se dejó durante una hora con agitación vigorosa. El gel fue luego dividido en tres autoclaves
15 revestidas de Teflon y se cristalizó a $140\text{--}200^\circ\text{C}$ durante 2 horas (para el entramado AFI). Después de la cristalización, la muestra fue extinguida y lavada con agua antes de la calcinación a 550°C bajo un flujo de aire durante 8 horas. La muestra resultante fue luego
20 almacenada con nitrógeno para llevar al mínimo la reducción de los sitios metálicos en el entramado de AlPO, las condiciones específicas de la reacción se enlistan en la Tabla 1.

	MAIPO	Composición del gel	SDA ^a	Carga ^b (% del átomo)	Tiempo ^c (horas)	Temp ^d
Ejemplo comparativo	CoAlPO-5	0.96Al:1.5P:0.8R:40H ₂ O	TEA ^e	4	2	200
Ejemplo comparativo	CoAlPO-5	0.96Al:1.5P:0.8R:40H ₂ O	MDCHA ^f	4	2	200
Ejemplo comparativo	MnAlPO-5	0.96Al:1.5P:0.8R:40H ₂ O	TEA	4	2.45	150
Ejemplo comparativo	MnAlPO-5	0.96Al:1.5P:0.8R:40H ₂ O	MDCHA	4	2	150
Ejemplo comparativo	TiAlPO-5	0.96Al:1.5P:0.8R:40H ₂ O	TEA	2	5	180
Ejemplo comparativo	TiAlPO-5	0.96Al:1.5P:0.8R:50H ₂ O	MDCHA	4	2	180
Ejemplo comparativo	CoMnAlPO-5	0.96Al:1.5P:0.8R:40H ₂ O	TEA	6	3	170
Ejemplo comparativo	CoMnAlPO-5	0.94Al:1P:0.75R:20H ₂ O	MDCHA	6	2-24	180
Ejemplo comparativo	CoMnAlPO-5	0.94Al:1.5P:0.8R:50H ₂ O	MDCHA	12	2	180
Ejemplo comparativo	CoMnAlPO-5	0.94Al:1.5P:0.8R:50H ₂ O	MDCHA	18	2	180
Catalizador Ejemplo 1	CoTiAlPO-5	0.94Al:1.5P:0.8R:50H ₂ O	MDCHA	6	2	170
Catalizador Ejemplo 2	CoTiAlPO-5	0.94Al:1.5P:0.8R:50H ₂ O	MDCHA	12	2	180
Catalizador Ejemplo 3	CoTiAlPO-5	0.94Al:1.5P:0.8R:50H ₂ O	MDCHA	18	2	180
Catalizador Ejemplo 4	MnTiAlPO-5	0.94Al:1.5P:0.8R:40H ₂ O	MDCHA	6	2	180

Tabla 1 - Lista de las condiciones para la muestra sintetizada con pureza de fases

^a Compuesto que dirige la estructura,

5 ^b Metal total adicionado al gel inicial,

^c Tiempo de cristalización,

^d Temperatura de cristalización,

^e trietilamina,

^f N-metildiciclohexilamina

	% átomo (gel)			% en peso de ICP			% en peso ^(calc) teórico			% en peso de la diferencia			% átomo ^(calc) de ICP		
AIPO-5	Co	Mn	Ti	Co	Mn	Ti	Co	Mn	Ti	Co	Mn	Ti	Co	Mn	Ti
CoMn	1	1		0.43	0.39		0.48	0.44		0.05	0.05		0.87	0.89	
CoMn	3	3		1.48	1.32		1.42	1.33		-0.1	0.01		2.98	2.99	
CoMn	6	6		2.59	2.85		2.81	2.62		0.22	0.23		5.52	6.5	
CoMn	9	9		3.75	3.46		4.16	3.88		0.41	0.42		8.07	9.15	
CoTi	1		1	0.47		0.39	0.48		0.39	0.01		0	0.97		0.99
CoTi	3		3	1.35		1.29	1.43		1.16	0.08		-0.1	2.83		3.32
CoTi	6		6	2.39		2.24	2.83		2.3	0.44		0.06	5.08		5.85
CoTi	9		9	3.61		3.1	4.19		3.41	0.58		0.31	7.76		8.2
MnTi		1	1		0.41	0.39		0.45	0.39		0.04	0		0.91	0.99
MnTi		3	3		1.73	1.32		1.33	1.16		-0.4	-0.2		4.49	3.39
MnTi		6	6		2.08	2.48		2.64	2.3		0.56	-0.2		5.4	6.44
MnTi		9	9		3.17	3.43		3.92	3.42		0.75	-0		8.32	9

Tabla 2 Análisis por ICP (Plasma acoplado inductivamente)

MAIPO	Composición del gel	SDA ^a	Carga ^b (% átomo)	Carga ICP (% en peso)	Tiempo ^c (horas)	Temp ^d
CoAlPO-5	0.96Al:1.5P:0.8R:40H ₂ O	TEA ^g	4	1.9	2	200
CoAlPO-5	0.96Al:1.5P:0.8R:40H ₂ O	MDCHA ^h	4	1.9	2	200
MnAlPO-5	0.96Al:1.5P:0.8R:40H ₂ O	TEA	4	1.8	2.45	150
MnAlPO-5	0.96Al:1.5P:0.8R:40H ₂ O	MDCHA	4	1.9	2	150
TiAlPO-5	0.96Al:1.5P:0.8R:40H ₂ O	TEA	2	2.0	5	180
TiAlPO-5	0.96Al:1.5P:0.8R:50H ₂ O	MDCHA	4	2.2	2	180
CoMnAlPO-5	0.96Al:1.5P:0.8R:40H ₂ O	TEA	6	2.9	3	170
CoMnAlPO-5	0.94Al:1P:0.75R:20H ₂ O	MDCHA	6	2.8	2-24	180
CoMnAlPO-5	0.94Al:1.5P:0.8R:50H ₂ O	MDCHA	12	5.4	2	180
CoMnAlPO-5	0.94Al:1.5P:0.8R:50H ₂ O	MDCHA	18	7.2	2	180
CoTiAlPO-5	0.94Al:1.5P:0.8R:50H ₂ O	MDCHA	6	2.6	2	170
CoTiAlPO-5	0.94Al:1.5P:0.8R:50H ₂ O	MDCHA	12	4.6	2	180
CoTiAlPO-5	0.94Al:1.5P:0.8R:50H ₂ O	MDCHA	18	6.7	2	180
MnTiAlPO-5	0.94Al:1.5P:0.8R:40H ₂ O	MDCHA	6	3.0	2	180
MnTiAlPO-5	0.94Al:1.5P:0.8R:50H ₂ O	MDCHA	12	4.5	2	200
MnTiAlPO-5	0.94Al:1.5P:0.8R:50H ₂ O	MDCHA	18	6.6	2	200

Tabla 3 Análisis por ICP

Se hizo la caracterización de todas las muestras. La calcinación se llevó a cabo utilizando un horno de tubos de diseño térmico Lenton (serie no. 3/01/714). La difracción de rayos X del polvo de todas las muestras se llevó a cabo en Southampton en el difractómetro Siemens D5000 utilizando radiación de Cu $K_{\alpha 1}$, $\lambda=1.54056\text{\AA}$. Otro análisis de difracción de rayos X del polvo se llevó a cabo en UOP LLC (Grupo Honeywell) utilizando el instrumento Scintag XDS 2000 con tubo de Cu. El análisis UV/Visible de reflectancia difusa y el FT-IR in situ se obtuvieron en colaboración con la Universidad de Turin, Italia. El análisis UV/Visible DR se obtuvo utilizando un espectrómetro DR UV-Vis-NIR Lambda 900 de Perkin-Elmer con software de WinLab900 mientras que el FT-IR (infrarrojo por transformada de Fourier) se corrió en un instrumento Bruker IFS88 con resolución de 4cm^{-1} . Para estas pruebas, la muestra se colocó en vacío ($5 \times 10^{-4}\text{mbar}$) antes de calentarla lentamente hasta 550°C . El vacío se retiró y se adicionó oxígeno (130mbar) durante la noche como preparación para el análisis DR UV/Visible o FT-IR. El gas amoníaco fue adicionado paso a paso, acumulando una presión desde 2mbar hasta 50mbar y el análisis por FT-IR se llevó a cabo en cada paso. La microscopia electrónica de barrido se llevó a cabo utilizando un microscopio JSM5910 con recubrimiento de carbono durante

la preparación de la muestra. Los resultados básicos de EXAFS/XANES se llevaron a cabo en Grenoble en colaboración con la Universidad de Turin.

5 Procedimientos de catálisis y Análisis

La catálisis se llevó a cabo en una combinación de reactor Parr 4590 de 0.1 litros revestido con PEEK y PTFE y una unidad de control Parr 4843, mientras que los resultados catalíticos fueron obtenidos utilizando un cromatógrafo de gases Star 3400CX de Varian con detector de ionización de llama (FID). En el método se utilizó una temperatura de columna inicial de 80°C, un tiempo de retención de 7 minutos, una temperatura de columna final de 220°C con un tiempo de retención de 10 minutos y una elevación de temperatura de 3 grados por minuto.

Se utilizaron dos columnas - la columna 1 utilizó metilsiloxano reticulado HP1 (30m x 0.32mm x 1µm del espesor de película) y se utilizó para las reacciones de amoximación. La columna 2 utilizó polietilen glicol reticulado HP-Innowax (30m x 0.53mm x 1µm del espesor de película) y se utilizó para la oxidación de ciclohexano y ciclohexanol. En cada caso el inyector fue ajustado a 220°C con el detector a 300°C.

Todas las muestras enlistadas en la Tabla 1 fueron sintetizadas y analizadas utilizando difracción de rayos X del polvo. Algunos de estos patrones de difracción se muestran más adelante en las Figuras 2 y 3. Se utilizó CelRef para analizar estos espectros y para asignar valores de hkl a los picos.

Se utilizó microscopia electrónica de barrido (SEM) para obtener un análisis más detallado de las muestras sintetizadas. Reportes de Hsu y Balkus han documentado análisis SEM de los entramados de AFI mostrando partículas esféricas semejantes a las observadas en las Figuras 4 a 6. Las muestras que ellos reportan son de AlPO-5 puro, mientras que el análisis SEM de las muestras de CoTiAlPO-5, CoMnAlPO-5 y MnTiAlPO-5 reportadas en la presente coinciden bien y muestran partículas con morfología semejante. Las tres imágenes mostradas en las Figuras 4 a 6, dan ejemplos de imágenes de amplificación alta, media y baja tomadas de cada muestra y son indicativas del entramado de AlPO-5. Además, las imágenes que se muestran más adelante (y una cantidad de otras imágenes recolectadas) también muestran un tamaño de partícula y forma congruentes a lo largo de toda la muestra, sin indicación de otros productos (p. ej., TiO₂). Se tomó una medición de los tamaños de partícula y

se tabularon en la Tabla 4, estas varían significativamente de una muestra a la otra, diversos reportes han mostrado partículas AFI que abarcan desde 10-60 μm . Las variaciones observadas en este caso del mismo modo se deben a las diferentes condiciones de síntesis del metal incorporado.

Estructura calcinada	Tamaño de partícula promedio
CoMnAlPO-5	40 μm
CoTiAlPO-5	33 μm
MnTiAlPO-5	25 μm

Tabla 4 Tamaños de partícula obtenidos por SEM

10

Datos de la composición del gel para amoximación

En la lista siguiente se encuentran los datos de la composición del gel para amoximación

CoMnAlPO-5	0.94Al:1.5P:0.03Co:0.03Mn:0.8MDCHA:50H2O
CoTiAlPO-5	0.94Al:1.5P:0.03Co:0.03Ti:0.8MDCHA:50H2O
MnTiAlPO-5	0.94Al:1.5P:0.03Mn:0.03Ti:0.8MDCHA:50H2O
FeTiAlPO-5	0.94Al:1.5P:0.03Fe:0.03Ti:0.8MDCHA:50H2O
CrTiAlPO-5	0.94Al:1.5P:0.03Cr:0.03Ti:0.8MDCHA:50H2O
CuTiAlPO-5	0.94Al:1.5P:0.03Cu:0.03Ti:0.8MDCHA:50H2O
VTiAlPO-5	0.94Al:1.5P:0.03V:0.03Ti:0.8MDCHA:50H2O
RuTiAlPO-5	0.94Al:1.5P:0.03Ru:0.03Ti:0.8MDCHA:50H2O

15

Amoximación de Ciclohexanona

El catalizador (1g) fue adicionado al recipiente del reactor con 10 g (0.101mol) de ciclohexanona antes de ser

introducido y purgado con nitrógeno a 30bar durante 20 minutos. La presión fue liberada y 23.8g (0.204mol) de hidróxido de amonio (30% en agua) se adicionaron por jeringa antes de adicionar 30bar de aire. El recipiente
5 de reacción se calentó a 60°C con agitación a 830 rpm, las muestras fueron removidas en intervalos de 20 minutos. Las muestras fueron centrifugadas antes de que se inyectaran 0.2µL en el cromatógrafo de gas.

10 Resultados catalíticos

Las pruebas catalíticas fueron corridas en las muestras calcinadas mostrando la amoximación de ciclohexanona. Los resultados de estas se muestran en la Tabla 5 siguiente.

15

20

25

36

Tabla 5 Amoximación de ciclohexanona utilizando aire y amoniaco

Catalizador (carga)	Sustrato (moles)	Oxidante	Presión (MPa)	Rel. molar de cetona: NH ₃	Disolvente	Temp (K)	Tiempo (min)	Conv. (% molar)	Selectividad de la oxima (% molar)
CoMnAlPO-5 (5.44 wt %)	ciclohexanona (0.1019)	Air	3	1:2	-----	333	20	32.4	93.0
Efecto de la temperatura							40	45.0	90
							60	55.9	86.9
							80	58.8	81.5
							100	69.0	79.5
CoTiAlPO-5 (4.63 wt %)	ciclohexanona (0.1019)	Air	3	1:2	-----	333	20	49.6	90.5
							40	57.6	89.8
							60	67.3	85.4
							80	69.0	85.1
							100	72.6	85.0
MnTiAlPO-5 (4.56 wt %)	ciclohexanona (0.1019)	Air	3	1:2	-----	333	20	46.0	82.7
							40	63.1	87.5
							60	68.9	85.1
							80	68.1	78.8
							100	67.3	76.5

5 Tabla 5 Amoximación de ciclohexanona

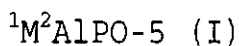
¹ TON = [(mol_{sustrato}) (mol_{metal})⁻¹ donde mol_{sustrato} = las moles de ciclohexanona convertidas

La ciclohexanona se convirtió a ciclohexanona oxima
10 utilizando amoniaco y aire en el reactor de presión Parr.
Los primeros resultados muestran una buena conversión y selectividad de la oxima con CoMnAlPO-5 y CoTiAlPO-5.
CoTiAlPO-5 dio la mejor selectividad, mayor que 85% a lo largo de la reacción mientras que también dio el mejor
15 número de conversiones (TON = 100-150).

REIVINDICACIONES

1. Un proceso de amoximación redox en el cual una cetona o aldehído reaccionan con amoniaco y oxígeno en presencia de un catalizador, en donde:

el catalizador es un catalizador redox a base de aluminofosfato que tiene la fórmula general cualitativa (I):



10

en la cual M^1 es al menos un átomo de metal de transición que tiene capacidad catalítica redox;

M^2 es al menos un metal en el estado de oxidación (IV);

M^1 y M^2 son diferentes entre sí; y una parte de los átomos de fósforo de la estructura tipo $M^1M^2AlPO-5$ está sustituida por átomos de M^2 .

2. El proceso de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque M^2 es al menos un metal de transición en el estado de oxidación (IV).

3. El proceso de conformidad con la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque M^2 se selecciona de Ge(IV), Sn(IV), Ti(IV), Re(IV), V(IV) y mezclas de éstos.

25

4. El proceso de conformidad con la reivindicación 3, caracterizado porque M^2 es Ti(IV) .

5. El proceso de conformidad con la reivindicación 4,
5 caracterizado porque el catalizador se selecciona de $Co^{III}Ti^{IV}AlPO$, $Mn^{III}Ti^{IV}AlPO$, $Fe^{III}Ti^{IV}AlPO$, $Cr^{VI}Ti^{IV}AlPO$, $Cu^{III}Ti^{IV}AlPO$, $V^{V}Ti^{IV}AlPO$ y $Ru^{III}Ti^{IV}AlPO$.

6. El proceso de conformidad con la reivindicación 5,
10 caracterizado porque el catalizador se selecciona de $Co^{III}Ti^{IV}AlPO-5$, $Mn^{III}Ti^{IV}AlPO-5$ y $Fe^{III}Ti^{IV}AlPO-5$.

7. El proceso de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque M^1 se
15 selecciona de Co(III), Mn(III), Fe(III), Cr(VI), Cu(III), V(V) y Ru(III) .

8. El proceso de conformidad con la reivindicación 7, caracterizado porque el M^1 se selecciona de Co(III),
20 Mn(III) y Fe(III) .

9. El proceso de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el amoníaco está en forma de un hidróxido de amonio acuoso.

10. El proceso de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, el cual se lleva a cabo a una temperatura desde 40 hasta 200°C.

5 11. El proceso de conformidad con la reivindicación 10, el cual se lleva a cabo a una temperatura desde 50 hasta 90°C.

10 12. El proceso de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, el cual se lleva a cabo a una presión desde 0.5MPa [5 bar] hasta 10MPa [100bar].

15 13. El proceso de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el material de inicio es una cetona.

14. El proceso de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el producto de la reacción es una oxima.

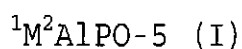
20

15. El proceso de conformidad con la reivindicación 14, caracterizado porque la ciclohexanona se convierte en ciclohexanona-oxima.

40

16. El proceso de conformidad con la reivindicación 14 ó 15, caracterizado porque la oxima se convierte en una ϵ -caprolactama.

5 17. Un catalizador redox a base de aluminofosfato que tiene la fórmula general cualitativa (I)



en la cual M^1 es al menos un átomo de metal de transición
10 que tiene capacidad catalítica redox;

M^2 es al menos un metal en el estado de oxidación (IV);

M^1 y M^2 son diferentes entre sí; y una parte de los átomos de fósforo de la estructura tipo $M^1M^2AlPO-5$ está sustituida por átomos de M^2 .

15

18. El catalizador de conformidad con la reivindicación 17 que tiene la fórmula $Co^{III}Ti^{IV}AlPO-5$ o $Mn^{III}Ti^{IV}AlPO-5$.

RESUMEN DE LA INVENCION

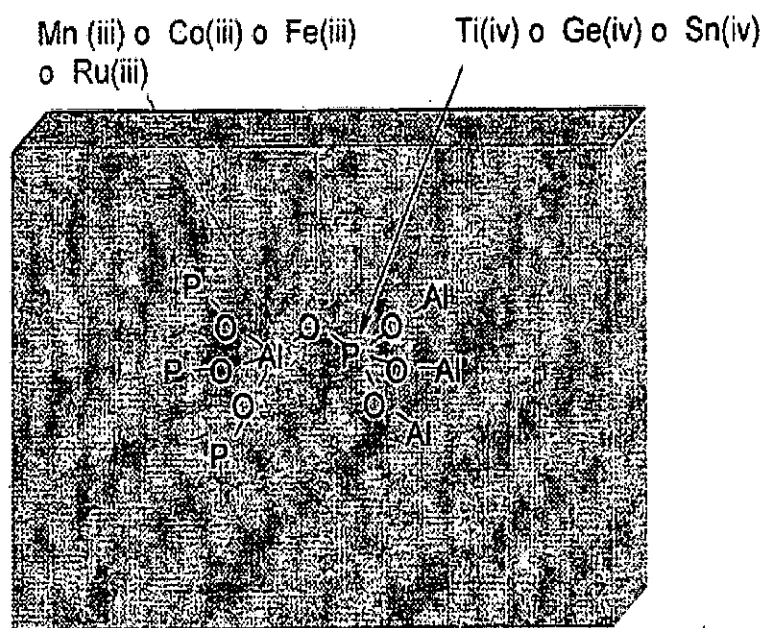
Se describe un proceso de amoximación redox en el cual una cetona o aldehído reacciona con amoniaco y oxígeno en presencia de un catalizador, en donde: el catalizador es un catalizador redox a base de aluminofosfato que tiene la fórmula general cualitativa (I) $M^1M^2AlPO_5$ (I) en la cual M^1 es al menos un átomo de metal de transición que tiene la capacidad catalítica redox; M^2 es al menos un átomo de metal en el estado de oxidación (IV); M^1 y M^2 son diferentes entre sí; y una proporción de los átomos de fósforo de la estructura tipo $M^1M^2AlPO_5$ es sustituida por átomos de M^2 .

15

20

25 WPC18400/ID.192364

Figura 1



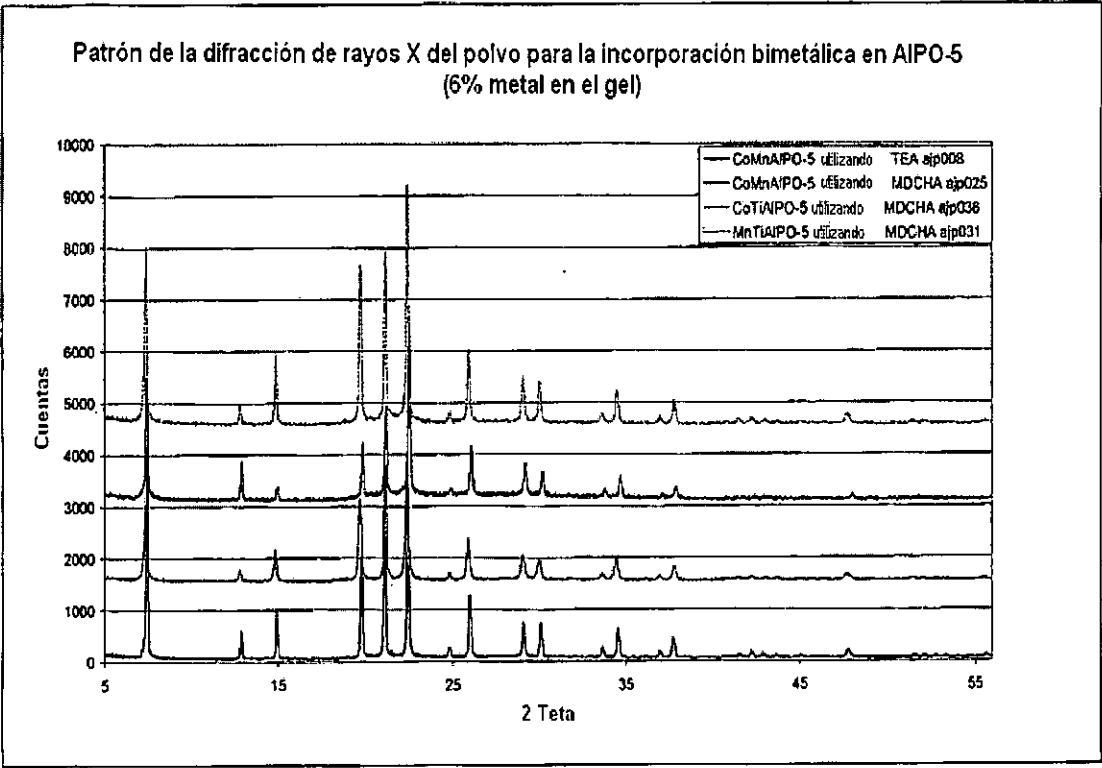


Fig. 2

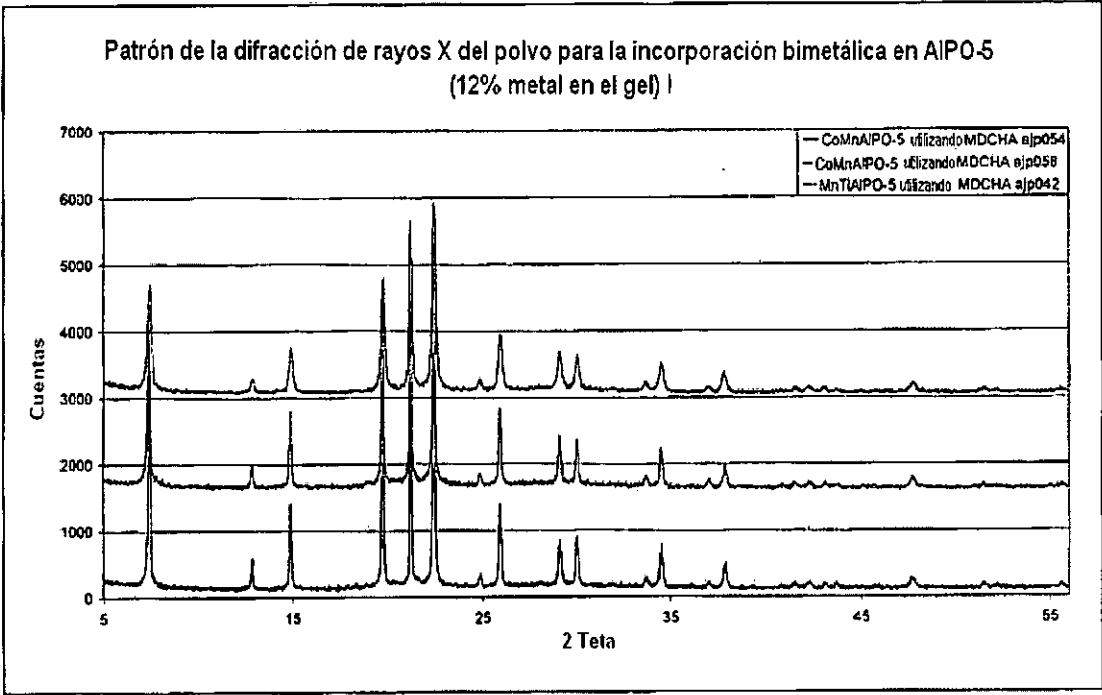


Fig. 3

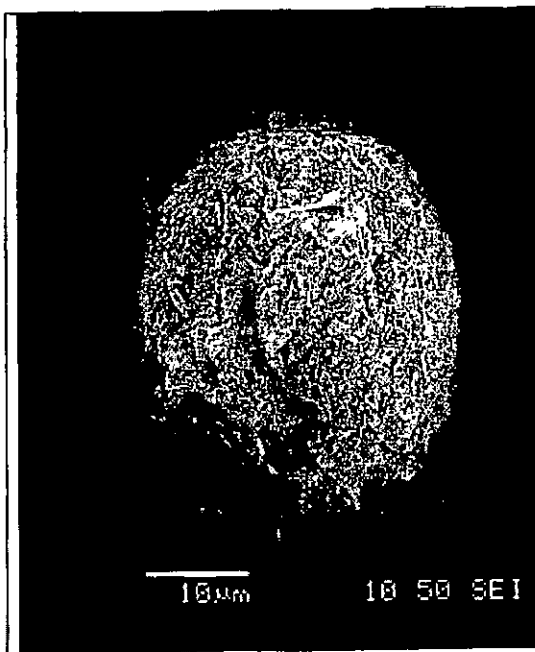


Fig. 4

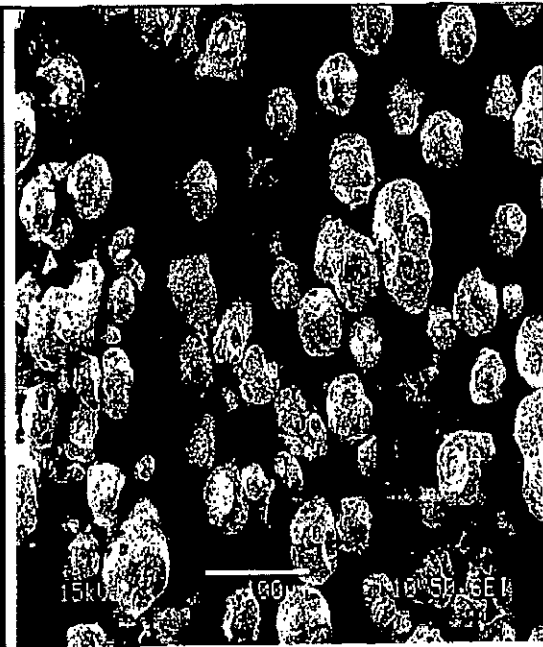


Fig. 5

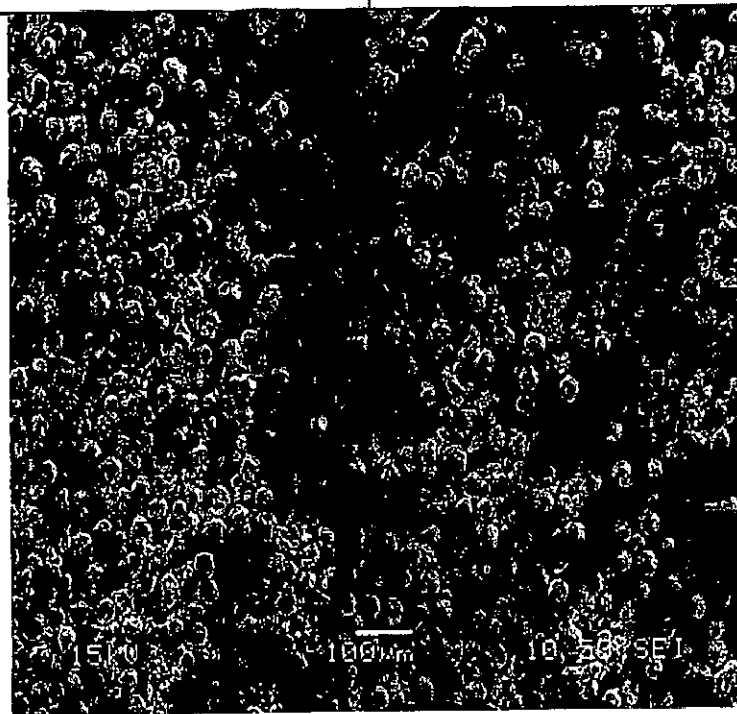


Fig. 6

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/GB2010/000010

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C07C249/04 C07C249/08 B01J29/84 C07C251/44 C01B37/06 C07D223/10		
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) C07C B01J C01B C07D 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) EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	THOMAS, JOHN MEURIG ET AL: "Design of a "green" one-step catalytic production of .epsilon.-caprolactam (precursor of nylon-6)" PROCEEDINGS OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE UNITED STATES OF AMERICA, 102(39), 13732 -13736 CODEN: PNASA6; ISSN: 0027-8424, 2005, XP002574721 page 13733, column 2 page 13735; table 2 ----- -/--	1,17
☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family 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. "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the International search 25 March 2010		Date of mailing of the International search report 14/04/2010
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3018		Authorized officer Fitz, Wolfgang

46

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/GB2010/000010

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	RAJA R ET AL: "Bifunctional Molecular Sieve Catalysts for the benign ammoximation of cyclohexanone: one-step, solvent-free production of oxime and caprolactam with a mixture of air and ammonia" JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, NEW YORK, USA, vol. 123, 1 January 2001 (2001-01-01), pages 8153-8154, XP002272739 ISSN: 0002-7863 cited in the application page 8153, column 2, line 4 - line 29 page 8154; table 1 -----	1,17
A	JIHONG YU ET AL: "Rich structure chemistry in the aluminophosphate family" ACCOUNTS OF CHEMICAL RESEARCH, ACS, WASHINGTON, DC, US, vol. 36, no. 7, 1 January 2003 (2003-01-01), pages 481-490, XP002504233 ISSN: 0001-4842 the whole document -----	1,17
A,P	WO 2009/004342 A1 (UNIV SOUTHAMPTON [GB]; RAJA ROBERT [GB]; THOMAS JOHN MEURIG [GB]) 8 January 2009 (2009-01-08) cited in the application claims 3,6 -----	1,17

48

PATENT COOPERATION TREATY

From the
INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY

To:

see form PCT/ISA/220

PCT

WRITTEN OPINION OF THE
INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY
(PCT Rule 43b/s.1)

Date of mailing
(day/month/year) see form PCT/ISA/210 (second sheet)

Applicant's or agent's file reference
see form PCT/ISA/220

FOR FURTHER ACTION
See paragraph 2 below

International application No.
PCT/GB2010/000010

International filing date (day/month/year)
06.01.2010

Priority date (day/month/year)
07.01.2009

International Patent Classification (IPC) or both national classification and IPC
INV. C07C249/04 C07C249/08 B01J29/84 C07C251/44 C01B37/06 C07D223/10

Applicant
UNIVERSITY OF SOUTHAMPTON

1. This opinion contains indications relating to the following items:

- ☒ Box No. I Basis of the opinion
- ☒ Box No. II Priority
- ☐ Box No. III Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- ☐ Box No. IV Lack of unity of invention
- ☒ Box No. V Reasoned statement under Rule 43b/s.1(a)(i) with regard to novelty, inventive step and industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- ☒ Box No. VI Certain documents cited
- ☐ Box No. VII Certain defects in the international application
- ☒ Box No. VIII Certain observations on the international application

2. FURTHER ACTION

If a demand for international preliminary examination is made, this opinion will usually be considered to be a written opinion of the International Preliminary Examining Authority ("IPEA") except that this does not apply where the applicant chooses an Authority other than this one to be the IPEA and the chosen IPEA has notified the International Bureau Under Rule 66.1b/s(b) that written opinions of this International Searching Authority will not be so considered.

If this opinion is, as provided above, considered to be a written opinion of the IPEA, the applicant is invited to submit to the IPEA a written reply together, where appropriate, with amendments, before the expiration of 3 months from the date of mailing of Form PCT/ISA/220 or before the expiration of 22 months from the priority date, whichever expires later.

For further options, see Form PCT/ISA/220.

3. For further details, see notes to Form PCT/ISA/220.

Name and mailing address of the ISA:



European Patent Office
P.O. 5816 Patentlaan 2
NL-2280 HV Rijswijk - Pays Bas
Tel. +31 70 340 - 2040
Fax: +31 70 340 - 3016

Date of completion of
this opinion

see form
PCT/ISA/210

Authorized Officer

Fitz, Wolfgang

Telephone No. +31 70 340-4359



49

**WRITTEN OPINION OF THE
INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY**

 International application No.
PCT/GB2010/000010

Box No. I Basis of the opinion

1. With regard to the language, this opinion has been established on the basis of:
 - ☒ the international application in the language in which it was filed
 - ☐ a translation of the international application into , which is the language of a translation furnished for the purposes of international search (Rules 12.3(a) and 23.1 (b)).
2. ☐ This opinion has been established taking into account the rectification of an obvious mistake authorized by or notified to this Authority under Rule 91 (Rule 43bis.1(a))
3. With regard to any nucleotide and/or amino acid sequence disclosed in the international application, this opinion has been established on the basis of a sequence listing filed or furnished:
 - a. (means)
 - ☐ on paper
 - ☐ in electronic form
 - b. (time)
 - ☐ in the international application as filed
 - ☐ together with the international application in electronic form
 - ☐ subsequently to this Authority for the purposes of search
4. ☐ In addition, in the case that more than one version or copy of a sequence listing has been filed or furnished, the required statements that the information in the subsequent or additional copies is identical to that in the application as filed or does not go beyond the application as filed, as appropriate, were furnished.
5. Additional comments:

Box No. II Priority

1. ☒ The validity of the priority claim has not been considered because the International Searching Authority does not have in its possession a copy of the earlier application whose priority has been claimed or, where required, a translation of that earlier application. This opinion has nevertheless been established on the assumption that the relevant date (Rules 43bis.1 and 64.1) is the claimed priority date.
2. ☐ This opinion has been established as if no priority had been claimed due to the fact that the priority claim has been found invalid (Rules 43bis.1 and 64.1). Thus for the purposes of this opinion, the international filing date indicated above is considered to be the relevant date.
3. Additional observations, if necessary:

**WRITTEN OPINION OF THE
INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY**International application No.
PCT/GB2010/000010**Box No. V Reasoned statement under Rule 43b/s.1(a)(i) with regard to novelty, inventive step or
industrial applicability; citations and explanations supporting such statement****1. Statement**

Novelty (N)	Yes: Claims	<u>1-18</u>
	No: Claims	
Inventive step (IS)	Yes: Claims	<u>1-18</u>
	No: Claims	
Industrial applicability (IA)	Yes: Claims	<u>1-18</u>
	No: Claims	

2. Citations and explanationssee separate sheet**Box No. VI Certain documents cited****1. Certain published documents (Rules 43b/s.1 and 70.10)**

and / or

2. Non-written disclosures (Rules 43b/s.1 and 70.9)see form 210**Box No. VIII Certain observations on the international application**

The following observations on the clarity of the claims, description, and drawings or on the question whether the claims are fully supported by the description, are made:

see separate sheet

**WRITTEN OPINION OF THE
INTERNATIONAL SEARCHING
AUTHORITY (SEPARATE SHEET)**

International application No.

PCT/GB2010/000010

Reference is made to the following documents:

- D1 THOMAS, JOHN MEURIG ET AL: PROCEEDINGS OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE UNITED STATES OF AMERICA, 102 (39), 13732 -13736; ISSN: 0027-8424, 2005 , XP002574721
- D2 WO 2009/004342 A1

Re Item V

Reasoned statement with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. D1 is considered to represent the closest prior art.

The subject-matter of present claim 1 mainly differs in the choice of M1 and M2 in the catalyst, i.e. the combination of a metal in a IV oxidation state with a different transition state metal having redox catalytic capability.

Accordingly, the subject-matter of claim 1 (and dependent claims 2-16) is new over D1, Art. 33(2) PCT.

The problem underlying present claim 1 is seen as providing a further ammoximation process.

D1, alone or together with another document would not direct the skilled person towards a catalyst as defined in claim 1. The skilled person would not expect that a AlPO-5-based catalyst having a combination of a metal in a IV oxidation state with a different transition state metal having redox catalytic capability would solve the problem.

On page 22 it is credibly shown that the problem is solved indeed. Accordingly, the subject-matter of claims 1-16 is considered as involving an inventive step in the sense of Art. 33(3) PCT.

2. The redox catalysts defined in claim 17 (and dependent claim 18) are not disclosed in the available prior art documents. They are considered inventive for the reasons indicated above, *mutatis mutandis*.

Accordingly, the subject-matter of claims 17 and 18 is also considered to comply with the requirements of Art. 33(2) and (3) PCT.

3. The subject-matter of claims 1-18 is considered industrially applicable for the reasons indicated on page 12, lines 24 - 32.

Re Item VI

Certain documents cited

4. Certain published documents

Application No	Publication date	Filing date	Priority date
----------------	------------------	-------------	---------------

52

**WRITTEN OPINION OF THE
INTERNATIONAL SEARCHING
AUTHORITY (SEPARATE SHEET)**

International application No.

PCT/GB2010/000010

Patent No	(day/month/year)	(day/month/year)	(day/month/year)
WO2009004342 (D2)	08.01.2009	02.07.2008	03.07.2007

The ISA does not have in its possession a copy of the priority document of the present application. This opinion has nevertheless been established under the assumption that the claimed priority date of the present application is valid. However, if this assumption should be wrong, then D2 may become relevant for the purpose of inventive step in the regional phase.

Re Item VIII

Certain observations on the international application

5. Contrary to the requirements of Rule 5.1(a)(ii) PCT, the relevant background art disclosed in D1 is not mentioned in the description, nor is this document identified therein.

(21) N° de solicitud: 22) Fecha de solicitud: (30) Prioridad (31) Prioridad (32) Fecha (33) País 0900198.3 07/01/2009 GB	(51) Int Cl: C07C 249/004 (71) Solicitante(s) UNIVERSITY OF SOUTHAMPTON (72) Inventor(es) ROBERT RAJA ALEXANDER JAMES PATERSON (74) Apoderado: LUZ CLEMENCIA DE PAEZ
(85) Fecha limite inicio fase nacional: 07/08/2011 (86) Datos relativos a la presentación de la solicitud PCT Fecha de presentación de la solicitud: 06/01/2010 No. de solicitud PCT/GB2010/000010	(87) Publicación internacional Fecha: 15/07/2010 N° publicación: WO 2010/079324 A1
(54) Título: PROCESO DE AMOXIMACIÓN	

Reivindicación(es):

1. Un proceso de amoximación redox en el cual una cetona o aldehído reaccionan con amoniaco y oxígeno en presencia de un catalizador, en donde:

el catalizador es un catalizador redox a base de aluminofosfato que tiene la fórmula general cualitativa (I):



en la cual M^1 es al menos un átomo de metal de transición que tiene capacidad catalítica redox:

M^{2+} es al menos un metal en el estado de oxidación (IV);

M¹ y M² son diferentes entre sí; y una parte de los átomos de fósforo de la estructura tipo M¹M²AlPO-5 está sustituida por átomos de M².

2. El proceso de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque M^2 es al menos un metal de transición en el estado de oxidación (IV).

3. El proceso de conformidad con la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque M^2 se selecciona de Ge(IV), Sn(IV), Ti(IV), Re(IV), V(IV) y mezclas de éstos.

4. El proceso de conformidad con la reivindicación 3, caracterizado porque M^2 es $Ti(IV)$.

5. El proceso de conformidad con la reivindicación 4, caracterizado porque el catalizador se selecciona de $\text{Co}^{\text{III}}\text{Ti}^{\text{IV}}\text{AlPO}$, $\text{Mn}^{\text{III}}\text{Ti}^{\text{IV}}\text{AlPO}$, $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Ti}^{\text{IV}}\text{AlPO}$, $\text{Cr}^{\text{VI}}\text{Ti}^{\text{IV}}\text{AlPO}$, $\text{Cu}^{\text{III}}\text{Ti}^{\text{IV}}\text{AlPO}$, $\text{V}^{\text{V}}\text{Ti}^{\text{IV}}\text{AlPO}$ y $\text{Ru}^{\text{III}}\text{Ti}^{\text{IV}}\text{AlPO}$.

6. El proceso de conformidad con la reivindicación 5, caracterizado porque el catalizador se selecciona de $\text{Co}^{\text{III}}\text{Ti}^{\text{IV}}\text{AlPO-5}$, $\text{Mn}^{\text{III}}\text{Ti}^{\text{IV}}\text{AlPO-5}$ y $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Ti}^{\text{IV}}\text{AlPO-5}$.

7. El proceso de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque M' se selecciona de Co(III), Mn(III), Fe(III), Cr(VI), Cu(III), V(V) y Ru(III).

8. El proceso de conformidad con la reivindicación 7, caracterizado porque el M¹ se selecciona de Co(III), Mn(III) y Fe(III).

9. El proceso de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el amoniaco está en forma de un hidróxido de amonio acuoso.

10. El proceso de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, el cual se lleva a cabo a una temperatura desde 40 hasta 200°C.

11. El proceso de conformidad con la reivindicación 10, el cual se lleva a cabo a una temperatura desde 50 hasta 90°C.

12. El proceso de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, el cual se lleva a cabo a una presión desde 0.5MPa (5 bar) hasta 10MPa [100bar].

13. El proceso de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el material de inicio es una cetona.

14. El proceso de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el producto de la reacción es una oxima.

15. El proceso de conformidad con la reivindicación 14, caracterizado porque la ciclohexanona se convierte en ciclohexanona-oxima.

Figura 1

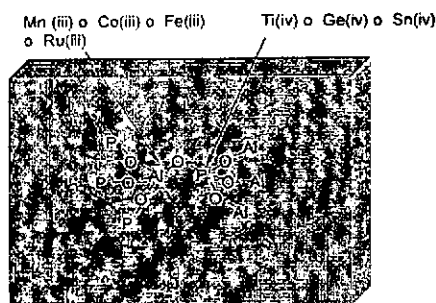


Figura 1

Mn (iii) o Co(ii) o Fe(iii)
o Ru(iii)

Ti(IV) o Ge(iv) o Sn(iv)

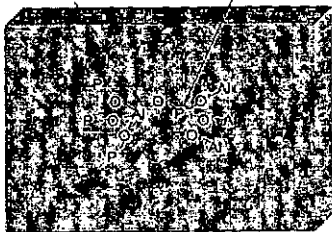


Figura 1

Mn (iii) o Co(iii) o Fe(iii)
o Ru(iii)

Ti(iv) o Ge(iv) o Sn(iv)

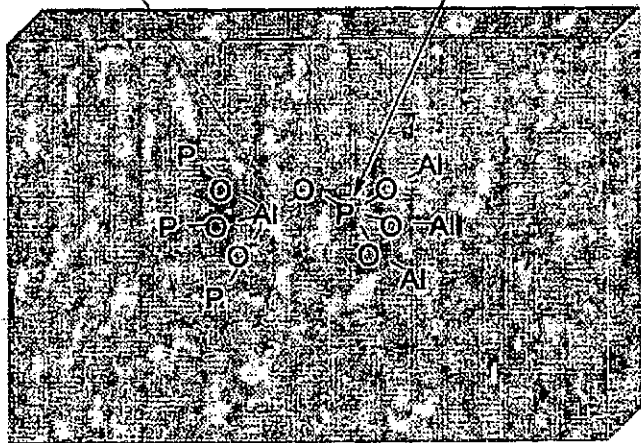
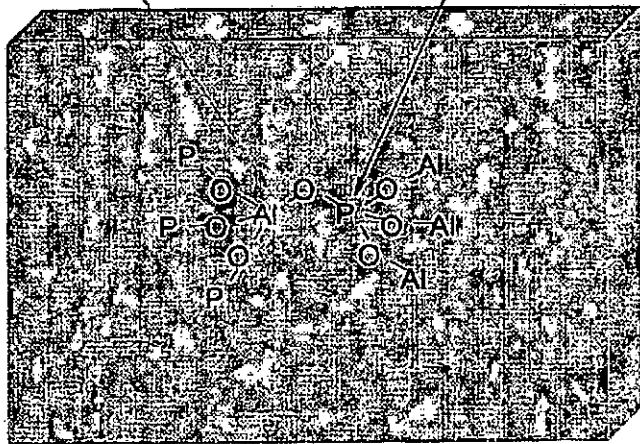


Figura 1

Mn (iii) o Co(iii) o Fe(iii)
o Ru(iii)

Ti(iv) o Ge(iv) o Sn(iv)



SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800.176.089-2

- / -

58



Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

RECIBO DE CAJA

No. 11 - 0062557

Bogotá D.C., Junio 28 de 2011 - 17:25:22

RECIBIDO DE : CAVELIER ABOGADOS

NI 860.041.367

*** Soporte del Pago ***

TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	VR. PAGO
CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	411768501	28/06/2011	53.477.000.00

*** Conceptos Pagados ***

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	Vr. UNIDITARIO	Vr. CONCEPTO
1	50005-01-01 SOLICITUDES	82 INVOCACION DE UNA PRIORIDAD EN NUEVAS CREACIONES	162.000.00	162.000.00
				<u>\$162.000.00</u>

SON: **CIENTO SESENTA Y DOS MIL PESOS MONEDA CORRIENTE**

Responsable: _____

Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 11-083876- -00000-0000

Fecha: 2011-07-06 11:17:52 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve. 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 59

COLO: 18400-841 001-3

Sede Centro: Carrera 13 No. 27 - 00 Pisos 3,4,5 y 10 Bogotá, D.C. - Colombia

Web: www.sic.gov.co e-mail: info@sic.gov.co Conmutador: (571) 5870000 Fax: (571) 5870284 Línea: 018000-910165 Call Center: (571) 6513240

Junio 28 de 2011 - 17:25:33

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800.176.089-2

- / -

ST



Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

RECIBO DE CAJA

No. 11 - 0062607

Bogotá D.C., Junio 28 de 2011 - 17:25:22

RECIBIDO DE : CAVELIER ABOGADOS

NI 860.041.367

*** Soporte del Pago ***

TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	VR. PAGO
CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	411768501	28/06/2011	53.477.000.00

*** Conceptos Pagados ***

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	Vr. UNDITARIO	Vr. CONCEPTO
1	50005-01-01 SOLICITUDES	1. TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE INVENCIÓN	571.000.00	571.000.00
				\$571.000.00

SON: **QUINIENTOS SETENTA Y UN MIL PESOS MONEDA CORRIENTE***

Responsable: _____

Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 11-083876- 00000-0000

Fecha: 2011-07-06 11:17:52 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 59

COLO: 18400-841-001-3

Sede Centro: Carrera 13 No. 27 - 00 Pisos 3,4,5 y 10 Bogotá, D.C.- Colombia

Web: www.slc.gov.co e-mail: info@slc.gov.co Conmutador: (571) 5870000 Fax: (571) 5870284 Línea: 018000-910165 Call Center: (571) 6513240

Junio 28 de 2011 - 17:25:34

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800.176.089-2

-/-



Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA

RECIBO DE CAJA

No. 11 - 0064400

Bogotá D.C., Julio 01 de 2011 - 16:17:52

RECIBIDO DE : CAVELIER ABOGADOS

NI 860.041.367

*** Soporte del Pago ***

TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	VR PAGO
CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	182169960	01/07/2011	26.530.000.00

*** Conceptos Pagados ***

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	Vr.UNDITARIO	Vr.CONCEPTO
1	50005-01-09 OTROS SERVICIOS DE PROPIEDAD INDUSTRIAL	54 INFORMACION DETALLADA DE UN TRAMITE	27.000.00	27.000.00
				\$27.000.00
=====				

SON: **VEINTISIETE MIL PESOS MONEDA CORRIENTE**

Responsable: _____

Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 11-083876-00000-0000

Fecha: 2011-07-06 11:17:52 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 59

COLO 18400-841-001-3

Sede Centro: Carrera 13 No. 27 - 00 Pisos 3,4,5 y 10 Bogotá, D.C.- Colombia

Web: www.sic.gov.co e-mail: Info@sic.gov.co Conmutador: (571) 5870000 Fax: (571) 5870284 Línea: 018000-910165 Call Center: (571) 6513240

Julio 1 de 2011 - 16:48:50

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800.176.089-2

-/-

59

Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

RECIBO DE CAJA

No. 11 - 0064401

Bogotá D.C., Julio 01 de 2011 - 16:17:52

RECIBIDO DE : CAVELIER ABOGADOS

NI 860.041.367

*** Soporte del Pago ***

TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	VR PAGO
CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	182169960	01/07/2011	26.530.000.00

*** Conceptos Pagados ***

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	Vr.UNDITARIO	Vr.CONCEPTO
1	50005-01-09 OTROS SERVICIOS DE PROPIEDAD INDUSTRIAL	54 INFORMACION DETALLADA DE UN TRAMITE	27.000.00	27.000.00
				\$27.000.00

SON: **VEINTISIETE MIL PESOS MONEDA CORRIENTE**

Responsable: _____

Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 11-083876-00000-0000

Fecha: 2011-07-06 11:17:52 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve. 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 59

C010 18400-84)-001-3

Sede Centro: Carrera 13 No. 27 - 00 Pisos 3,4,5 y 10 Bogotá, D.C. - Colombia

Web: www.sic.gov.co e-mai: info@sic.gov.co Conmutador: (571) 5870000 Fax: (571) 5870284 Línea: 018000-910165 Call Center: (571) 6513240

Julio 1 de 2011 - 16:48:50



No. 11-083876- -00000-0000

Fecha: 2011-07-06 11:17:52 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 59

PATENTE DE INVENCION ☐MODELO DE UTILIDAD ☐

Art 33 Decisión 486/00

☐	Indicación que se solicita una patente.
☐	Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud
☐	Descripción de la invención
☐	Dibujos de ser estos pertinentes
☐	Comprobante de pago de las tasas establecidas (De ser el caso formato de descuento)
Completa ☐	Incompleta ☐

PATENTE DE INVENCION PCT ☒MODELO DE UTILIDAD PCT ☐

Art.33 Decisión 486/00, Circular Única

☒	Indicación que se solicita una PCT
☒	Copia de la solicitud en español, tal como fue presentada inicialmente (capítulo descriptivo, reivindicatorio, resumen)
☐	Dibujos de ser estos pertinentes
☒	Comprobante de pago de las tasas establecidas (de ser el caso formato de descuento)
Completa ☐	Incompleta ☐

DISEÑO INDUSTRIAL ☐

(Art. 119 Decisión 486/00)

☐	Indicación que se solicita 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 ☐

(Art. 92 Decisión 486/00)

☐	Indicación que se solicita un esquema de trazado
☐	Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud
☐	Representación gráfica de un esquema de trazado
☐	Comprobante de pago de las tasas establecidas
Completa ☐	Incompleta ☐

Bogotá D.C.,
2020

Doctor(a)
SUAREZ DE PAEZ LUZ CLEMENCIA
Apoderado(a) y/o Representante de
UNIVERSITY OF SOUTHAMPTON

REFERENCIA	Radicación No.	11 083876
	Solicitud internacional	PCT/GB2010/000010
	Fecha inicio fase nacional	07/08/2011
	Trámite	11
	Evento	378
	Actuación	430
	Oficio No.	

1 3663

Como resultado del examen de forma, realizado con fundamento en el artículo 38 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, artículo 27 del Tratado de Cooperación en Materia de Patentes (PCT), regla 51 bis del Reglamento y Circular Única de la Superintendencia de Industria y Comercio, se le comunica que:

1. La solicitud no contiene el poder debidamente otorgado, con el lleno de los requisitos exigidos por los artículos 63 y subsiguientes del Código de Procedimiento Civil. Adicionalmente, deberá presentar el documento que acredita la existencia y representación legal de la sociedad solicitante, cuando ésta fuere persona jurídica.
2. La solicitud no contiene la copia del documento en que consta la cesión del derecho a la patente del inventor al solicitante o a su causante, conforme a lo establecido por el artículo 26 literal k) de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina. Cuando se trate de documentos otorgados en el extranjero, estos deberán legalizarse de conformidad con lo dispuesto por los artículos 259 y 260 del Código de Procedimiento Civil. Cuando se trate de las declaraciones a que hace referencia la Regla 4.17 ii) del Tratado de Cooperación en Materia de Patentes PCT., el alcance de las tales declaraciones se determinará según indiquen claramente una cesión de derechos del inventor al solicitante o su causante, de conformidad con lo dispuesto en el numeral 5.2.15 del Capítulo Quinto, Título X de la Circular Única de Superintendencia de Industria y Comercio.

En cumplimiento de lo dispuesto por el artículo 39 de la Decisión 486, se le requiere para que dentro del término de dos meses siguientes a la fecha de notificación del presente oficio, complete los requisitos anteriormente enunciados. En caso de no dar cumplimiento al presente requerimiento, la solicitud se considerará abandonada y perderá su prelación.

Continúa en la página siguiente...

Notifíquese el presente oficio conforme a lo dispuesto en el numeral 5.2, literal e), del capítulo quinto del título primero de la Circular Unica No.10 de 2001.



JOSE LUIS SALAZAR LOPEZ
Director de Nuevas Creaciones (C)

02 SET. 2011

El anterior requerimiento fue notificado por fijación en lista de fecha _____.
adpa11