

Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO
Radicación : 04056025 00000000 Folios: 54
Fecha (AMD): 2004-06-17 16:08:44
Trámite : 011 PCT-PATENT 379 FASE NACI 411 PRESENTAC
Dependencia: 2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

**FORMULARIO ÚNICO DE SOLICITUD DE PATENTE
PCT
ENTRADA EN FASE NACIONAL**

SOLICITUD DE:

1

☒

Patente de Invención

☐

Patente de Modelo de Utilidad

☐

Capítulo I

☒

Capítulo II

2

**SOLICITANTE
(71)**

Nombre: **DSM IP Assets B.V.**
Dirección: Het Overloon 1, NL-6411 TE
Nacionalidad o Domicilio: Heerlen, Holanda
Lugar de Constitución: Holanda
Teléfono: Fax:
E-mail

IDENTIFICACIÓN

C.C.

☐

NIT

☐

C.E.

☐

Otro

☐

Número

3

**REPRESENTANTE
O APODERADO
(74)**

Nombre: JIMENA ESCOBAR URIBE
Dirección: Cra. 11A No. 94-76 (Of. 305)
Teléfono: 6 162051/61 Fax: 6 161889
E-mail: tm-patent@escobaruribe.com

IDENTIFICACIÓN

C.C.

☒

NIT

☐

C.E.

☐

Otro

☐

Número 39.779.452 T.P 68228

4

**INVENTOR (ES)
(72)**

Nombre: **VER ANEXOS**
Dirección:
Nacionalidad o domicilio:

5

PCT (86)

Solicitud Internacional No. PCT/NL01/00884 Fecha Diciembre 4, 2001

Publicación Internacional No. WO 03/048110 A1 Fecha Junio 12, 2003

6

TÍTULO (54) PROCESO PARA EL TRATAMIENTO DE UN MEDIO ACUOSO QUE
CONTIENE CICLOHEXANONA OXIMA Y CICLOHEXANONA.

7

Clasificación Internacional (51) C07C 249/08

8

Prioridad

(33) País de Origen

(32) Fecha

(31) Número de Solicitud

SI

☐

NO

☒

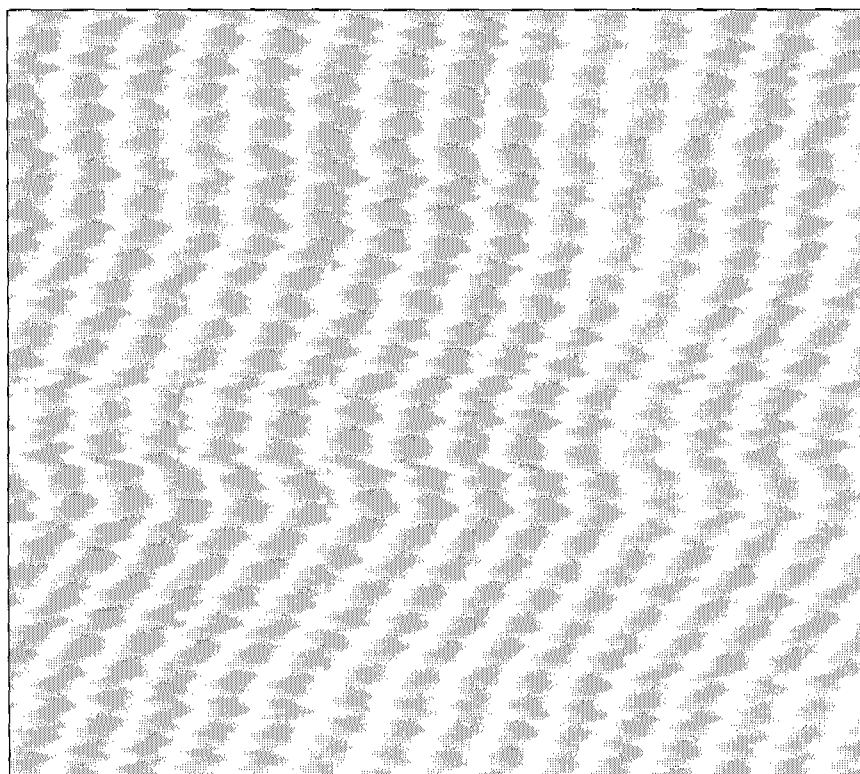
9

Comprobante de pago No. 04 - 35,152

Fecha Mayo 3, 2004

- ☒ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud
- ☒ 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 internacional efectuado por la Autoridad Internacional de Examen Preliminar (IPEA).
- ☐ Traducción del examen preliminar internacional efectuado por la IPEA
- ☐ De ser el caso copia de 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 12 X 12 .
- ☐ 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.
- ☐ De ser el caso, modificaciones efectuadas a la solicitud internacional
- ☒ Otros * Notificación de la inscripción de un cambio.

11 FIGURA CARACTERÍSTICA



12 Solicito la concesión de la patente

NOMBRE: JIMENA ESCOBAR URIBE

FIRMA:

Jimena Escobar Uribe

C.C. 39.779.452 DE Usaquén T.P. 68.228

As. 2680/PCT

9880

22

NIT : 200174089-2

SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO

Radicacion : 04056825 00000000

Folios: 54

Fecha (AMD): 2004-06-17 16:08:44

Tramite : 011 PCT-PATENT 379 FASE NACI 411 PRESENTAC

Dependencia: 2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 04 - 35,152
FECHA : MAYO 3 DE 2004

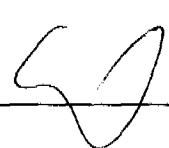
***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PGO	Vr. PAGO
ESCOBAR URIBE ASOCIADOS	CONSIGNACION	BANCO POPULAR	050-00110-6	4992971	03/05/2004	10,061,000.00

***** CONCEPTO *****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-01 SOLICITUDES	1 TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE IN	422,000.00
TOTAL :			\$ 422,000.00

SON: CUATROCIENTOS VEINTIDOS MIL PESOS

RESPONSABLE : 

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

3
3

ANEXOS

INVENTORES

1.)

BENNEKER, Arno

(Schrijnwerkersdreef 15, NL-6162 JD, Geleen, Holanda);

2.)

OEVERING, Henk

(Burg. Eussenstraat 46, NL-6181 BR Elsloo, Holanda);

3.)

BROUWERS, Johannes, Antonius, Leonardus

(Kievitstraat 2B, NL-6111 AK Echt, Holanda).

Solicito expresamente a nombre de la sociedad **DSM IP Assets B.V.**, sociedad constituida de conformidad con las leyes de Holanda, domiciliada en Het Overloon 1, NL-6411 TE, Heerlen, Holanda, el otorgamiento de Patente para la invención titulada "PROCESO PARA EL TRATAMIENTO DE UN MEDIO ACUOSO QUE CONTIENE CICLOHEXANONA OXIMA Y CICLOHEXANONA".

Clase: C07C 249/08


JIMENA ESCOBAR URIBE
C.C. 39.779.452 de Usaquen.
T.P. 68.228

POWER OF ATTORNEY

The undersigned
acting on behalf of and representing
DSM IP ASSETS B.V.

domiciled at **Het Overloon 1, 6411 TE Heerlen, The Netherlands**

hereby appoints

JIMENA ESCOBAR-URIBE and/or IGNACIO ESCOBAR-URIBE

domiciled at Bogota, Colombia

CARRERA 11 A No. 94-76 OF. 305-306

as our true and legal attorneys with the necessary powers: 1. to apply to the administrative, judicial and police authorities of the Republic of Colombia, in any instance or appeal, for obtaining registration of patents, utility models, industrial designs, commercial ensigns and names, trademarks, domain names, copyrights and neighbouring rights, plant varieties, health licenses as well as their assignments, extensions, renewals, changes of name and domicile; 2. to prepare, apply for, obtain, execute and register contracts, licenses, authorizations and registrations of any kind; 3. to intervene as plaintiffs or defendants, in any instance or appeal, before any judge, court, tribunal, corporation, public officer or authority in any judicial, administrative or police action, such as: actions dealing with commercial ensigns and names; oppositions against trademark registrations; caducity and nullity actions; recovery actions, actions arising from obtainment and working of license agreements; actions dealing with unfair competition; criminal actions; actions claiming indemnity for damages, complaints or remarks on all sort of industrial property matters; the performance of precautionary measures, and in any other similar action, measure or appeal related to industrial property matters, copyrights and neighbouring rights and obtentor of plant varieties' rights. To this effect, we hereby authorize them to file applications, make descriptions, amendments, protests, declarations, oppositions, cancellations, appeals and claims; to pay taxes, quotas and liens as provided by law; to waive or abandon granted rights or rights in process of being granted, to receive all kind of documents and securities; to issue the respective releases and, in general to take, before said authorities, pertinent steps to the above-mentioned purposes and take all measures they may deem advisable to protect our interests, with all other necessary legal faculties, and we hereby declare as good and valid whatever the attorneys should do to our benefit.

This power comprises the authority to ratify or confirm on our behalf any action, as well as the faculty of receiving, desisting, transacting, compromising, conciliating, substituting and revoking substitutions, taking notifications and appointing judicial or extra-judicial attorneys.

Signed at Heerlen
on 27 May 2003



Emil Rudolf Antonius MATULEWICZ, proxy-holder

DOCUMENTO DE PODER

El suscrito
obrando en nombre y representación de con
DSM IP ASSETS B.V.

domicilio en **Het Overloon 1, 6411 TE Heerlen, Holanda**

nombra a

JIMENA ESCOBAR-URIBE y/o IGNACIO ESCOBAR-URIBE

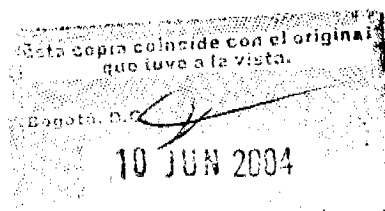
domiciliados en Bogotá, Colombia

CARRERA 11 A No. 94-76 OF. 305-306

apoderados verdaderos y legales con poder especial, amplio y suficiente: 1. para recabar de las oficinas y autoridades colombianas administrativas, judiciales y de policía en cualquier instancia o recurso, la obtención de patentes de invención, modelos de utilidad, diseños industriales, registro de marcas, nombres de dominio, registro de derechos de autor y derechos conexos, registro de variedades vegetales, depósito de nombres comerciales y enseñanzas, registros sanitarios, así como sus trasposos, prórrogas, renovaciones, cambios de nombre y de domicilio; 2. elaborar, tramitar, solicitar, obtener, realizar, ejecutar y registrar contratos, licencias, autorizaciones y registros de cualesquiera clase; 3. intervenir como demandante o como demandado en cualquier instancia y recurso, y ante cualquier juez, entidad, corporación, funcionario público o autoridad en acciones judiciales, administrativas y de policía, tales como acciones derivadas del nombre o enseña comerciales; observaciones u oposición al registro de marcas; acciones de caducidad y nulidad; acciones reivindicatorias; acciones derivadas de la obtención o explotación de licencias; acciones de competencia desleal; demandas penales y civiles; acciones de indemnización de perjuicios, reclamos u observaciones a cualquier asunto sobre propiedad industrial; el ejercicio de medidas cautelares y cualesquiera otras acciones, medidas o recursos similares relacionados con la propiedad industrial, los derechos de autor y derechos conexos y los derechos de obtentor de variedades vegetales. A este efecto, los facultamos para elevar solicitudes, formular descripciones, enmiendas, protestas, declaraciones, oposiciones, cancelaciones, apelaciones y reclamos; pagar impuestos, cuotas y gravámenes prescritos por la ley; renunciar o desistir a derechos concedidos o en curso de concesión; recibir toda clase de documentos y valores dando el descargo respectivo, y, en general, para dar ante dichas autoridades todos los pasos necesarios al efecto indicado y tomar todas las medidas que creyeren conducentes al resguardo de nuestros intereses, con todas las demás facultades necesarias y por este documento desde ahora declaramos válido y bueno todo cuanto los apoderados hicieren en nuestro beneficio.

Este poder comprende la facultad de ratificar o confirmar en nuestro nombre lo actuado, así como la facultad de desistir, transigir, comprometer, conciliar, sustituir y revocar sustituciones, recibir notificaciones y nombrar apoderados judiciales o extrajudiciales.

Firmado en Heerlen
en 27 May 2003



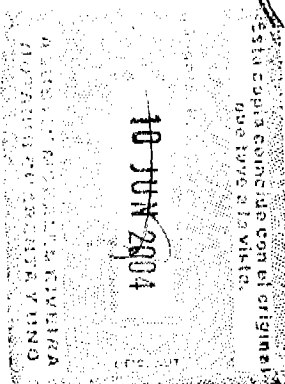
I, the undersigned, hereby certify that DSM IP Assets B.V. with full address at Het Overloon 1, 6411 TE Heerlen, The Netherlands, was at the day the foregoing instrument was signed, duly organized, registered and existing under the Laws of The Netherlands, and that Mr. Emil Rudolf Antonius MATULEWICZ, who signed the foregoing instrument, was at that day a lawful representative of the Corporation, and duly authorized to sign the documents relating to trademarks, including this Certificate, Power of Attorney and other documents concerning the recordation of certain rights and changes thereof, on behalf of the Corporation.

Delft, The Netherlands, by me
Izaak Kijlstra, LL.M., Notary,
practising at Delft, The Netherlands



on this 17th day of November 2003

A P O S T I L L E	
(Convention de La Haye du 5 octobre 1961)	
1. Country: THE NETHERLANDS This public document	
2. has been signed by Mr. I. Kijlstra	
3. acting in the capacity of notary at Delft	
4. bears the seal/stamp of aforesaid notary	
Certified	
5. at 's-GRAVENHAGE	6. the 21 november 2003
7. by the registrar of the court (rechtbank)	
8. no. 2003/3694	
Seal/stamp:	10. Signature:



4
6
BOGOTA D.C. DICIEMBRE 12, 2003

TRADUCCIÓN OFICIAL LEGALIZACIÓN PODER DE
DSM IP ASSETS B.V. A JIMENA ESCOBAR-URIBE y/o IGNACIO ESCOBAR-URIBE

NOTA DE TRADUCCIÓN) SE TRATA DE UN PODER DE FECHA MAYO 27, 2003, CONFERIDO POR DSM IP ASSETS B.V. A JIMENA ESCOBAR-URIBE Y/O IGNACIO ESCOBAR-URIBE. ESTE PODER ESTA EN IDIOMAS INGLES Y CASTELLANO.

YO, EL SUSCRITO CON EL PRESENTE CERTIFICO QUE DSM IP ASSETS B.V. CON DIRECCIÓN COMPLETA EN HET OVERLOON 1, 6411 TE HEERLEN, PAISES BAJOS, ESTABA PARA EL DIA EN QUE EL ANTERIOR INSTRUMENTO FUE FIRMADO, DEBIDAMENTE ORGANIZADA, REGISTRADA Y EXISTIENDO BAJO LAS LEYES DE LOS PAISES BAJOS, Y QUE EL SR. EMIL RUDOLF ANTONIUS MATULEWICZ, QUIEN FIRMO EL ANTERIOR DOCUMENTO, ERA EN ESE DIA EL REPRESENTANTE LEGAL DE LA CORPORACIÓN, Y DEBIDAMENTE AUTORIZADO PARA FIRMAR LOS DOCUMENTOS RELACIONADOS CON NOMBRES COMERCIALES, INCLUYENDO ESTE CERTIFICADO, PODER, Y OTROS DOCUMENTOS CONCERNIENTES AL REGISTRO DE CIERTOS DERECHOS Y CAMBIOS EN LOS MISMOS, EN NOMBRE DE LA CORPORACIÓN.

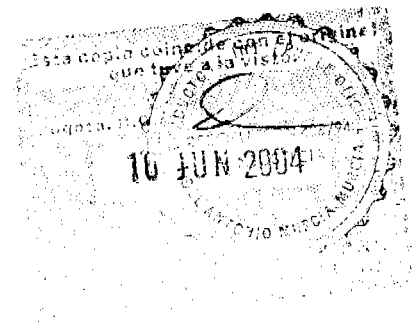
DELFT, PAISES BAJOS, POR MI,
ISAAC KIJLSTRA, LL.M. NOTARIO
EJERCiendo EN DELFT, LOS PAISES BAJOS

HOY NOVIEMBRE 17, 2003
(SELLO) Mr. I. KIJLSTRA, NOTARIO DELFT.

APOSTILLE

(Convención de la Haya, Octubre 5, 1961)

1. PAIS: LOS PAISES BAJOS
ESTE DOCUMENTO PUBLICO
2. HA SIDO FIRMADO POR MR. I. KIJLSTRA
3. ACTUANDO EN SU CALIDAD DE NOTARIO EN DELFT



02. CONT. TRADUCCIÓN OFICIAL LEGALIZACIÓN PODER DE
DSM IP ASSETS B.V. A JIMENA ESCOBAR-URIBE y/o IGNACIO ESCOBAR-URIBE

4. LLEVA EL SELLO/ESTAMPILLA DEL MENCIONADO NOTARIO
CERTIFICADO

5. EN 'S-GRAVENHAGE.

6. EL 21 NOVIEMBRE 2003

7. POR EL REGISTRADOR DE LA CORTE (RECHTBANK)

8. NR. 2003/3694

10. FIRMA (HAY UNA FIRMA)

(SELLO) RECHTBANK, 'S-GRAVENHAGE

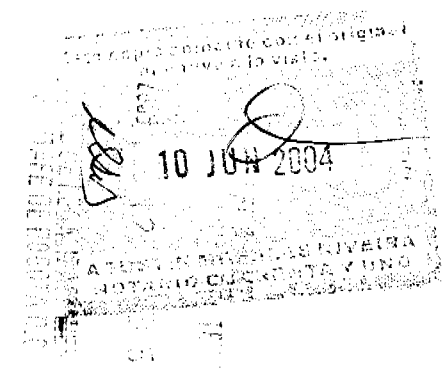
Fidel Murcia
FIDEL ANTONIO MURCIA MURCIA

Traductor e Interprete Oficial

Resolución No. 488/94 Ministerio de Justicia



Fidel Murcia



3
9

RESUMEN

La invención se refiere a un proceso para el tratamiento de un medio acuoso que contiene ciclohexanona oxima y ciclohexanona, dicho proceso comprende depuración del medio acuoso con vapor, en donde dicha depuración se lleva a cabo a una presión más alta que 0.11 MPa. La invención también se refiere a un proceso para la preparación de ciclohexanona oxima, el cual involucra depuración a una presión más alta que 0.11 MPa

9
G

PROCESO PARA EL TRATAMIENTO DE UN MEDIO ACUOSO QUE CONTIENE CICLOHEXANONA OXIMA Y CICLOHEXANONA

La presente invención se refiere a un proceso para el tratamiento de un medio acuoso que contiene ciclohexanona oxima y ciclohexanona. La invención también se refiere a un proceso de preparación de ciclohexanona oxima.

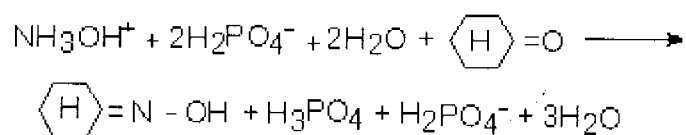
La ciclohexanona oxima se puede producir mediante un proceso en el cual un amortiguado, un medio acuoso que contiene amortiguadores de ácidos o sales ácidas, por ejemplo un amortiguador de fosfatos, y sales amortiguadoras derivadas de estos ácidos, se recicla continuamente entre una zona de síntesis de hidroxilamonio en la cual el nitrato o el óxido de nitrógeno se reducen catalíticamente con hidrógeno molecular a hidroxilamonio, y una zona de síntesis de ciclohexanona oxima donde el hidroxilamonio reacciona con ciclohexanona para formar ciclohexanona oxima. Después de tener enriquecida en hidroxilamonio la zona de síntesis de hidroxilamonio, el medio acuoso se pasa desde la zona de síntesis del hidroxilamonio a la zona de síntesis de la ciclohexanona oxima. La ciclohexanona oxima se puede separar del medio acuoso que se recicla a la zona de síntesis de hidroxilamonio. Antes de que el medio acuoso se recicle a la zona de síntesis de hidroxilamonio, puede ser enriquecido con el nitrato requerido por adición de ácido nítrico o por absorción de gases nitrosos en el medio acuoso con lo cual se forma ácido nítrico in situ.

Las reacciones químicas netas que ocurren durante el proceso se representan por las siguientes ecuaciones:

1) preparación de hidroxilamonio:



2) Preparación de la oxima:



3) Suministro de ácido nítrico para compensar la disminución de la fuente de iones nitrato después de remover la oxima formada:



El catalizador utilizado en la preparación de hidroxilamonio es generalmente paladio y/o platino sobre un material soporte de carbón o alúmina. La actividad del catalizador se afecta adversamente por la presencia de contaminantes orgánicos tales como ciclohexanona y ciclohexanona oxima, presentes en la corriente reciclada.

El documento US 3, 940, 442 describe un proceso en donde un medio acuoso que deja la síntesis de ciclohexanona oxima esta sujeto a una etapa de depuración para remover las cantidades traza de ciclohexanona oxima antes de

11

reciclarlo a la zona de síntesis de hidroxilamina con el objeto de prevenir el envenenamiento del catalizador en la zona de síntesis de hidroxilamina. La etapa de depuración descrita en US 3, 940, 442 se realiza en una columna de destilación a presión atmosférica.

Ahora se encuentra que la eficiencia en la disminución de la concentración de ciclohexanona y ciclohexanona oxima en el medio acuoso se mejora marcadamente con el aumento de la presión.

En consecuencia, la invención proporciona un proceso para tratar un medio acuoso que contiene ciclohexanona oxima y ciclohexanona, dicho proceso comprende depuración del medio acuoso con vapor, caracterizada dicha depuración porque se lleva a cabo a una presión más alta que 0.11 MPa.

La invención también proporciona un proceso para preparar ciclohexanona oxima, dicho proceso comprende:

Pasar un medio acuoso que contiene fosfato desde una zona de síntesis de hidroxilamonio a una zona de síntesis de ciclohexanona oxima, desde la zona de síntesis de ciclohexanona oxima hasta una zona de depuración y desde la zona de depuración devolverlo a la zona de síntesis de hidroxilamonio, en dicha zona de síntesis de hidroxilamonio, la preparación de hidroxilamonio se hace por reducción catalítica de nitrato o de óxido de nitrógeno con hidrógeno;

en dicha zona de síntesis de ciclohexanona oxima, la preparación de ciclohexanona oxima se hace mediante reacción de hidroxilamonio con ciclohexanona;

en dicha zona de depuración, la depuración del medio acuoso con vapor, se caracteriza por que se lleva a cabo a una presión mayor que 0.11 MPa.

De acuerdo con la invención el medio acuoso obtenido después de la depuración puede tener una concentración mas baja de ciclohexanona y ciclohexanona oxima. Es posible que el medio acuoso a ser depurado tenga una concentración aumentada de ciclohexanona y ciclohexanona oxima, con ninguno o solamente un limitado aumento de la concentración de ciclohexanona y ciclohexanona oxima en el medio acuoso obtenido después de la depuración. Esto es ventajoso ya que las etapas de separación previas a la depuración se pueden omitir o realizar en una menor extensión. Más aún, altas cantidades de hidroxilamonio se pueden convertir en la zona de síntesis de ciclohexanona oxima con ninguno o con solamente un aumento limitado de la concentración de ciclohexanona y ciclohexanona oxima en el medio acuoso obtenido después de la depuración, y que entra a la zona de síntesis de hidroxilamonio. Una ventaja adicional del proceso de acuerdo con la invención es que se puede utilizar menos vapor para obtener la disminución deseada de la concentración de ciclohexanona y ciclohexanona oxima. Otra ventaja es que se pueden obtener en la corriente de vapor cantidades aumentadas de ciclohexanona.

De acuerdo con la invención la depuración se lleva a cabo a una presión más alta que 0.11 MPa. Preferiblemente, la depuración se lleva a cabo a una presión más alta de 0.13 MPa, más preferiblemente más alta de 0.15 MPa, en particular más alta que 0.20 MPa. Por aumento de la presión, la eficiencia en la disminución de la concentración de ciclohexanona y ciclohexanona oxima en el medio acuoso además se aumenta. No hay un límite superior específico para la presión. La depuración se puede llevar a cabo a una presión más baja que 1 MPa, usualmente más baja que 0.6MPa. La presión se puede ajustar por cualquier método adecuado, por ejemplo usando una válvula de presión.

Preferiblemente, la depuración se lleva a cabo a una temperatura más alta de 106 °C, más preferiblemente más alta de 110 °C, en particular más alta de 115 °C, en particular más alta de 125 °C. No hay un límite superior específico para la temperatura. La depuración se puede llevar a cabo a una temperatura menor de 185 °C, usualmente menor que 160 °C.

La depuración se puede realizar en una zona de depuración adecuada donde el vapor se pasa a través del medio acuoso. El medio acuoso y el vapor se pueden poner en contacto por un método adecuado, preferiblemente poniendo en contacto el medio acuoso y el vapor en flujo contracorriente. Una corriente de vapor que comprende vapor y compuestos orgánicos se descarga desde la zona de depuración.

La corriente de vapor puede incluir compuestos orgánicos los cuales estaban originalmente presentes en el medio acuoso antes de entrar a la zona de depuración, e.g., ciclohexanona y/o compuestos orgánicos que se forman en la zona de depuración por conversión de ciclohexanona oxima en otros productos, en particular en ciclohexanona. Típicamente los compuestos orgánicos en la corriente de vapor incluyen ciclohexanona.

Preferiblemente, la corriente de vapor que se descarga desde la zona de depuración tiene una presión más alta de 0.11 MPa, más preferiblemente más alta de 0.13 MPa, más preferiblemente más alta de 0.15 MPa, en particular más alta de 0.20 MPa. No hay un límite superior para la presión de la corriente de vapor que se descarga desde la zona de depuración. La corriente de vapor que se descarga desde la zona de depuración puede tener una presión menor de 1 MPa, generalmente menor que 0.6 MPa. Dichas presiones se refieren a la presión de la corriente de vapor en el punto donde se descarga desde la zona de depuración.

Preferiblemente, la corriente de vapor que se descarga desde la zona de depuración tiene una temperatura más alta de 106 °C, más preferiblemente más alta de 110 °C, en particular más alta de 115 °C, en particular más alta de 125 °C. No hay un límite superior específico para la temperatura de la corriente de vapor que se descarga desde la zona de depuración. La corriente de vapor que se descarga desde la zona de depuración puede tener una temperatura por debajo de 185 °C, usualmente por debajo de 160 °C. Dichas temperaturas se refieren a la

temperatura de la corriente de vapor en el punto donde se descarga desde la zona de depuración.

Preferiblemente, la velocidad superficial del gas de dicha corriente que pasa a través de la zona de depuración está entre 0.2 y 3 m/s, más preferiblemente entre 0.4 y 1.5 m/s. Como aquí se usa la velocidad superficial del gas se refiere al flujo volumétrico del gas (en m^3/s) dividido entre el área de la sección transversal libre de la zona de depuración (en m^2). El tiempo de residencia del medio acuoso en la zona de depuración está preferiblemente entre 0.5 y 60 minutos.

El vapor se puede obtener de cualquier fuente, por ejemplo por evaporación de agua desde el medio acuoso. Puede obtenerse evaporando parte del agua del medio acuoso en la zona de de depuración. También es posible evaporar parte del agua del medio acuoso antes que el medio acuoso entre a la zona de depuración o después que el medio acuoso haya sido descargado de la zona de depuración. En una incorporación preferida, el proceso comprende obtener dicho vapor por evaporación del agua del medio acuoso en una cantidad de 20-400 Kg. de agua por m^3 de medio acuoso, más preferiblemente en una cantidad de 50-200 Kg. de agua por m^3 de medio acuoso.

Se puede utilizar cualquier recipiente adecuado como zona de depuración. Preferiblemente, la zona de depuración es una columna. Preferiblemente, tal columna es una columna de platos o una columna empacada. La columna de

platos puede ser cualquier columna adecuada ajustada con platos, por ejemplo bandejas de tamiz, casquillos de burbuja o bandejas de válvula.

En una incorporación preferida el medio acuoso contiene fosfato, preferiblemente entre 2.0 – 8.0 moles de fosfato por litro de medio acuoso. El fosfato puede estar presente como H_3PO_4 , H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} y/o PO_4^{3-} . Preferiblemente el medio acuoso está amortiguado. Preferiblemente, el medio acuoso es un medio acuoso ácido. Preferiblemente, el medio acuoso a ser depurado tiene un pH de entre 0 y 4, más preferiblemente entre 0.5 y 4. En una incorporación preferida, el medio a ser depurado contiene 2.0 – 8.0 moles de fosfato, 0.5 – 8.0 moles de amonio (NH_4^+) y 0.1 – 5.0 moles de nitrato (NO_3^-) por litro de medio acuoso. Como aquí se usa el contenido de fosfato se refiere al contenido conjunto de H_3PO_4 , H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} y PO_4^{3-} por litro de medio acuoso. Como aquí se usa el medio acuoso a ser depurado se refiere al medio acuoso que entra a la zona de depuración.

Preferiblemente el contenido conjunto de ciclohexanona oxima y ciclohexanona en el medio acuoso a ser depurado es menor de 0.5% en peso, más preferiblemente, menor de 0.2% en peso, en particular menor de 0.1% en peso, más en particular menor de 0.05% en peso, en particular menor de 0.02% en peso. Dichos porcentajes en peso se dan con respecto al peso del medio acuoso. Un contenido conjunto de ciclohexanona oxima y ciclohexanona más bajo tiene la ventaja de disminuir la tendencia a la pérdida de sal vía la corriente de vapor.

El contenido conjunto de ciclohexanona y ciclohexanona oxima en el medio acuoso que sale de la zona de depuración puede ser menor de 0.02% en peso. Preferiblemente, contenido conjunto de ciclohexanona oxima y ciclohexanona en el medio acuoso que sale de la zona de depuración es menor de 0.01% en peso, más preferiblemente menor de 0.002% en peso, en particular menor de 0.0005% en peso, más en particular menor de 0.0002% en peso, aún más preferiblemente menor de 0.0001% en peso. Dichos porcentajes en peso se dan con respecto al peso del medio acuoso que sale de la zona de depuración.

Ventajosamente el proceso abarca la ocurrencia de intercambio de calor entre la descarga de corriente de vapor y un proceso líquido. Esta es una manera efectiva para utilizar el calor de la corriente de vapor. Preferiblemente, dicho proceso líquido es un proceso líquido en un proceso de producción de caprolactama. Ejemplos de procesos líquidos adecuados incluyen productos orgánicos que comprenden ciclohexanona oxima en un solvente orgánico, e.g., tolueno, o una solución de sulfato de amonio. Preferiblemente, el proceso comprende retirar dicho producto orgánico desde la zona de síntesis de ciclohexanona oxima. Preferiblemente, dicho intercambio de calor comprende la alimentación de dicha corriente de vapor a un intercambiador de calor. En una incorporación preferida dicho intercambiador de calor es una caldera de una columna de destilación, por ejemplo una columna de destilación en donde la ciclohexanona oxima se separa de un producto orgánico que comprende ciclohexanona y un solvente orgánico, o un intercambiador de calor de un cristalizador, por ejemplo un cristalizador en

donde el agua se evapora desde una solución de sulfato de amonio para efectuar la cristalización de cristales de sulfato de amonio.

La ciclohexanona se puede separar desde la corriente de vapor, por ejemplo por separación de fases. La ciclohexanona separada se puede recircular a la zona de síntesis de ciclohexanona oxima.

Generalmente, la concentración de hidroxilamonio en el medio acuoso que entra a la zona de síntesis de ciclohexanona oxima es mayor de 0.8 mol/L. Preferiblemente, la concentración de hidroxilamonio en el medio acuoso que entra a la zona de síntesis de ciclohexanona oxima es mayor de 1.8 mol/L, más preferiblemente más alta de 1.2. mol/L más preferiblemente más alta de 1.4 mol/L, en particular más alta de 1.6 mol/L. Es ventajoso el incremento de la concentración de hidroxilamonio en el medio acuoso que entra a la zona de síntesis de ciclohexanona oxima, ya que esto puede producir un incremento en la conversión de hidroxilamonio y/o pequeñas pérdidas de hidroxilamonio por descomposición. Una concentración de hidroxilamonio incrementada en el medio acuoso que entra a la zona de síntesis de ciclohexanona oxima se puede alcanzar por ejemplo por incremento en el tiempo de residencia en la zona de síntesis de hidroxilamonio y/o por incremento en la concentración de nitrato en el medio acuoso que entra a la zona de síntesis de hidroxilamonio. No hay un límite superior específico para la concentración de hidroxilamonio en el medio acuoso que entra a la zona de síntesis de ciclohexanona oxima. Generalmente la

concentración de hidroxilamonio en el medio acuoso que entra a la zona de síntesis de ciclohexanona oxima está por debajo de 2.5 mol/L.

Nosotros encontramos que un incremento en la concentración de hidroxilamonio en el medio acuoso que entra a la zona de síntesis de ciclohexanona oxima puede resultar en un incremento de la concentración de contaminantes orgánicos, en particular ciclohexanona y ciclohexanona oxima, en el medio acuoso que sale de la zona de síntesis de ciclohexanona oxima. Las cantidades incrementadas de compuestos orgánicos se pueden disminuir ventajosamente por los procesos de acuerdo con la invención.

En la zona de síntesis de ciclohexanona oxima, el hidroxilamonio se hace reaccionar con ciclohexanona para formar ciclohexanona oxima, preferiblemente en presencia de un solvente orgánico. Se puede usar cualquier solvente orgánico adecuado en el cual la ciclohexanona y la ciclohexanona oxima se puedan disolver. Preferiblemente, el solvente orgánico se selecciona del grupo que consiste de benceno, tolueno, xileno, metilciclopentano, ciclohexano, y mezclas de los mismos. Más preferiblemente, el solvente orgánico es tolueno. Un proceso adecuado se describe por ejemplo en GB-A-1, 138, 750. En una incorporación preferida, la reacción del hidroxilamonio con la ciclohexanona se efectúa por contacto del medio acuoso y una corriente orgánica que comprende ciclohexanona y el solvente orgánico en flujo contracorriente. La ciclohexanona oxima producida se puede descargar desde la zona de síntesis de ciclohexanona oxima por

20
20

cualquier método adecuado, preferiblemente retirando un producto orgánico desde la zona de síntesis de ciclohexanona oxima, dicho producto orgánico comprende la ciclohexanona oxima y el solvente orgánico. El solvente orgánico y la ciclohexanona se pueden introducir en la zona de síntesis de ciclohexanona oxima en cualquier punto apropiado, preferiblemente corriente abajo del punto donde el producto orgánico se extrae de la zona de síntesis de la ciclohexanona oxima (visto en la dirección del flujo del medio acuoso). Más preferiblemente, el solvente orgánico y la ciclohexanona son introducidos a la zona de síntesis de ciclohexanona oxima corriente abajo del punto donde el producto orgánico se descarga desde la zona de síntesis de la ciclohexanona oxima, y el solvente orgánico se introduce corriente abajo del punto donde la ciclohexanona oxima se introduce en la zona síntesis de ciclohexanona oxima (visto en la dirección del flujo del medio acuoso). Esta incorporación tiene la ventaja que la extracción de cantidades residuales de ciclohexanona y ciclohexanona oxima del medio acuoso se mejora. Como se utiliza aquí, la zona entre el punto donde el producto orgánico deja la zona de síntesis de ciclohexanona oxima y el punto donde la ciclohexanona se introduce en la zona de síntesis de ciclohexanona oxima también se refiere como zona de reacción. Como se utiliza aquí la zona entre el punto donde la ciclohexanona se introduce en la zona de síntesis de la ciclohexanona oxima y el punto donde el solvente orgánico se introduce en la zona de síntesis de ciclohexanona oxima también se refiere como zona de extracción. Para la zona de reacción y la zona de extracción, se pueden utilizar tipos conocidos de reactores de contra-flujo, tales como por ejemplo, columnas

pulsadas llenas con cuerpos de empaquetamiento o reactores de discos rotatorios. También es posible utilizar un sistema que comprende un número, e. g., de 3 a 6, reactores conectados en serie equipados con agitadores, cada uno de estos reactores también provistos con un separador líquido-líquido.

La zona de síntesis ciclohexanona oxima preferiblemente se opera a una temperatura entre 40 a 150° C preferiblemente, el medio de reacción que entra a la zona de síntesis de ciclohexanona oxima, tiene un pH entre 1 y 6, más preferiblemente entre 1.5 y 4.

En la zona de síntesis de hidroxilamonio, el hidroxilamonio, se produce por reducción catalítica de nitrato o de óxido de nitrógeno con hidrógeno. La zona de síntesis de hidroxilamonio se puede operar en un intervalo de temperatura de 20 a 100° C. preferiblemente 30–90° C, más preferiblemente 40–65° C y a presión atmosférica, presiones sub-atmosféricas o presiones elevadas, preferiblemente entre 0.1 y 5 MPa, más preferiblemente entre 0.3 y 3 MPa, y en particular entre 0.5 y 2 MPa (Presión parcial de hidrógeno). Preferiblemente, el pH en la zona de síntesis de hidroxilamonio está entre 0.5 y 6, más preferiblemente entre 1 y 4. El catalizador empleado en esta zona está generalmente presente en un intervalo entre 1 a 25% en peso, preferiblemente entre 5 a 15% en peso, de un metal precioso, relativo al peso total de soporte más catalizador. Preferiblemente el catalizador es un catalizador que contiene paladio por ejemplo, un catalizador de paladio o de paladio-platino, presente sobre un soporte, tal como por ejemplo, un

soporte de carbón o de alúmina. Generalmente, el catalizador está presente en la zona de síntesis de hidroxilamonio en una cantidad de 0.2 – 5% en peso, relativo al peso total de líquido en el(los) reactor(es) de hidroxilamonio.

La zona de síntesis de hidroxilamonio no está limitada a un reactor específico. Se puede utilizar un reactor con un agitador mecánico. Preferiblemente, el reactor es una columna, preferiblemente una columna de burbuja o burbujeadora. Un ejemplo de una adecuada columna de burbuja, se describe en NL – A – 6908934.

Breve Descripción de los Dibujos

FIG. 1 Es un diagrama esquemático de una incorporación de la columna de depuración.

FIG. 2 Es un diagrama esquemático de una incorporación de un proceso de acuerdo con la presente invención.

Descripción de una incorporación

Refiriéndose a la FIG. 1, A representa una columna de depuración. El medio acuoso que contiene ciclohexanona y ciclohexanona oxima, se alimenta vía línea 1 a A. El medio acuoso depurado que contiene una cantidad disminuida de ciclohexanona y ciclohexanona oxima deja la zona de depuración A vía línea 2. El

vapor se genera en el fondo de la columna de depuración por suministro de calor (Q) vía un calentador. El vapor hace contacto con el medio acuoso por un flujo en contracorriente y en la parte alta de la columna, una corriente de vapor que comprende vapor y ciclohexanona se descarga desde la columna de depuración a través de la línea 3.

Refiriéndose a la FIG.2, A representa la zona de depuración como se describió bajo la FIG. 1. El medio acuoso, descargado desde la zona de depuración A, se recicla a la zona B de síntesis de hidroxilamonio vía línea 2. El medio acuoso se puede enriquecer con iones nitrato por adición de ácido nítrico y/o absorción de gases nitrosos a través de la línea 4. En la zona B se produce hidroxilamonio por reducción catalítica de nitrato con hidrógeno. El hidrógeno se alimenta vía línea 5 a la zona B, que contiene catalizador e iones nitrato; el hidrógeno que no reacciona, se descarga con otros gases, vía línea 6. Después de que se ha enriquecido en hidroxilamonio, en la zona B, el medio acuoso se pasa por la zona de síntesis de ciclohexanona oxima vía línea 7. La zona de síntesis de ciclohexanona oxima comprende la zona de reacción C y la zona de extracción D. La ciclohexanona a ser convertida en ciclohexanona oxima en la zona C se alimenta a la zona C en un solvente orgánico a través de la línea 8. La ciclohexanona se introduce al solvente orgánico vía línea 9. La mayor parte de la ciclohexanona oxima producida y disuelta en el solvente orgánico se remueve del sistema vía línea 10. El medio acuoso se pasa desde la zona de reacción C a la zona de extracción D a través de la línea 11. Al sobrepasar la zona de reacción C,

24

el contenido de hidroxilamonio del medio acuoso se ha disminuido por reacción y contiene pequeñas cantidades de ciclohexanona y ciclohexanona oxima. El solvente orgánico entra a la zona de extracción D a través de la línea 12. En la zona de extracción D, la ciclohexanona oxima residual disuelta en un solvente orgánico se remueve del medio acuoso a través de la línea 13. A través de la línea 1, el medio acuoso abandona la zona de extracción D para ser alimentado a la zona de depuración A, completando el ciclo. El proceso se realiza continuamente. La invención se aclarará con los siguientes ejemplos sin que esté limitada a ellos.

Ejemplos y experimentos comparativos.

Experimento Comparativo A

Un medio acuoso se alimenta a la, parte superior de una columna de depuración, una columna equipada con 21 bandejas de tamiz, un punto de alimentación en la parte superior de la columna y una caldera en el fondo. Las dimensiones de la columna de depuración son como siguen: una altura de 0.8 m y un diámetro de 0.025 m. El medio acuoso que entra a la columna de depuración (10 litros/hora) comprende:

16 % en peso de H_3PO_4

17 % en peso de NH_4NO_3

7 % en peso de $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$

0.8 % en peso de fosfato de hidroxilamonio

0.1 % en peso de ciclohexanona oxima y ciclohexanona

La columna de depuración se opera bajo presión atmosférica, i.e., la corriente de vapor que sale de la columna tiene una presión de 0.1 MPa y una temperatura de 106 °C. El vapor se genera en la parte baja de la columna por evaporación de parte del medio acuoso ácido (1 Kg. por hora). El vapor que comprende agua y ciclohexanona sale de la columna de depuración en una cantidad de (1 Kg. por hora). El tiempo de residencia del medio acuoso ácido en la columna es de 5 minutos. El contenido conjunto de ciclohexanona oxima y ciclohexanona en el medio acuoso que deja la columna es de 0.012 %. La cantidad de ciclohexanona que deja la columna con el vapor es de 0.9 % en peso. Los resultados se dan en la Tabla 1, Ejemplo A.

Ejemplos I-IV

Se realiza el mismo experimento que se describió en el experimento A excepto porque la columna de depuración se opera a presiones de 0.12, 0.15, y 1.0 MPa y a temperaturas de 110, 116, 157 y 185 °C, respectivamente. El contenido conjunto de ciclohexanona oxima y ciclohexanona en el medio acuoso que sale de la columna es 0.006, 0.002, 0.0004 y < 0.0001 % en peso, respectivamente. La cantidad de ciclohexanona que sale de la columna con el vapor es 0.9, 1.0, 1.0 y 1.0 % en peso, respectivamente. Los resultados (dados en la Tabla 1) muestran que el incremento en la presión produce una disminución del contenido conjunto

de ciclohexanona oxima y ciclohexanona en el medio acuoso que sale de la columna, y una cantidad aumentada de ciclohexanona en el vapor.

Experimento de Referencia B

Se realiza el mismo experimento que se describió en el experimento comparativo A, excepto porque el contenido conjunto de ciclohexanona y ciclohexanona oxima en el medio acuoso que entra a la columna de depuración es de 0.025 % en peso. El contenido conjunto de ciclohexanona oxima y ciclohexanona en el medio acuoso que sale de la columna es de 0.003 % en peso. La cantidad de ciclohexanona que deja la columna con el vapor es de 0.2% en peso. Los resultados se dan en la Tabla II.

Ejemplos V-X

Se realiza el mismo experimento que se describió en el experimento B excepto porque la columna de depuración se opera bajo presiones de 0.12, 0.16, 0.17, 0.21, 0.27, y 0.5 MPa y a las temperaturas de 110, 118, 121, 127, 135, y 157 °C, respectivamente. El contenido conjunto de ciclohexanona oxima y ciclohexanona en el medio acuoso que sale de la columna es de 0.001, 0.0005, 0.0003, 0.0002, < 0.0001 y < 0.0001 % en peso, respectivamente. Los resultados (dados en la tabla II) muestran que las presiones aumentadas producen además una disminución en

el contenido conjunto de ciclohexanona oxima y ciclohexanona en el medio acuoso que sale de la columna.

Experimentos 1-3

En estos experimentos se utilizó la incorporación que se ilustró en la figura 2 para mostrar el efecto de un aumento en la concentración de hidroxilamonio en el medio acuoso que entra a la zona de síntesis de ciclohexanona oxima.

Experimento 1

En la zona B de síntesis de hidroxilamonio (que contiene un catalizador (8 % en peso de Pd y 2% en peso de Pt soportados sobre carbón) operada a una temperatura de 55 °C, a una presión de 1 MPa (presión parcial de hidrógeno)) se produjo un medio acuoso que tiene la siguiente composición:

1.30 moles de $\text{NH}_3\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{PO}_4$

1.38 moles de $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$

0.665 moles de H_3PO_4

1.73 moles de NH_4NO_3

39.9 moles de H_2O

(Que corresponde a una concentración de hidroxilamonio en el medio acuoso de 1.3 mol/L, y una concentración de fosfato de 3.34 mol/L) por unidad de tiempo, y

28
28

alimentado continuamente a la zona de reacción C (una columna empacada pulsada, operada a 55 °C), junto con ciclohexanona y tolueno. La relación molar del hidroxilamonio alimentado a la zona de síntesis de la ciclohexanona oxima por unidad de tiempo a la ciclohexanona alimentada a la zona de síntesis de ciclohexanona oxima por unidad de tiempo, i.e., la relación del hidroxilamonio (en mol/s)/ ciclohexanona (en mol/s) fue 0.95. Sustancialmente todo el hidroxilamonio reaccionó para formar ciclohexanona oxima. La ciclohexanona oxima disuelta en el tolueno se retiró desde la zona C, siendo la concentración de ciclohexanona 38 % en peso (respecto de la suma del peso de tolueno + ciclohexanona oxima). El medio acuoso que sale de la zona C se alimentó a la zona de extracción D (una columna empacada pulsada, operada a 70 °C), junto con el tolueno.

El contenido conjunto de ciclohexanona y ciclohexanona oxima en el medio acuoso que sale de la zona de extracción D fue de 0.0043 % en peso (43 ppm).

Experimento 2

En este ejemplo todas las condiciones fueron las mismas que en los ejemplos previos, excepto porque el medio acuoso que sale de la zona B de síntesis de hidroxilamonio y que entra a la zona de reacción C tenía la siguiente composición:

1.50 moles de $\text{NH}_3\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{PO}_4$

1.45 moles de $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$

0.39 moles de H_3PO_4

1.65 moles de NH_4NO_3

39.8 moles de H_2O

(Que corresponde a una concentración de hidroxilamonio en el medio acuoso de 1.5 mol/L, y una concentración de fosfato de 3.34 mol/L). El contenido conjunto de ciclohexanona y ciclohexanona oxima en el medio acuoso que sale de la zona de extracción D fue de 0.0218 % en peso (218 ppm).

Experimento 3

En este ejemplo todas las condiciones fueron las mismas que en los ejemplos previos, excepto porque el medio acuoso que sale de la zona B de síntesis de hidroxilamonio y que entra a la zona de reacción C tenía la siguiente composición:

1.60 moles de $\text{NH}_3\text{OH.H}_2\text{PO}_4$

1.45 moles de $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$

0.30 moles de H_3PO_4

1.65 moles de NH_4NO_3

39.6 moles de H_2O

(Que corresponde a una concentración de hidroxilamonio en el medio acuoso de 1.6 mol/L, y una concentración de fosfato de 3.34 mol/L). El contenido conjunto de

ciclohexanona y ciclohexanona oxima en el medio acuoso que sale de la zona de extracción D fue de 0.0277 % en peso (277 ppm).

La tabla 3 da un resumen de los experimentos 1 a 3. Estos experimentos muestran que un aumento de la concentración de hidroxilamonio en el medio acuoso que entra a la zona de síntesis de ciclohexanona oxima produce un incremento de la concentración de ciclohexanona y ciclohexanona oxima en el medio acuoso que sale de la zona de síntesis de la ciclohexanona oxima. La concentración aumentada de ciclohexanona y ciclohexanona oxima puede separarse ventajosamente del medio acuoso por el proceso de depuración mejorado de acuerdo con la invención.

Tabla I. Resultados de la Depuración de un Medio Acuoso que contiene 1000 ppm de ciclohexanona oxima y ciclohexanona

Ejemplo	Presión de la corriente de vapor (Mpa)	Temperatura en °C	Contenido conjunto de ciclohexanona oxima y ciclohexanona después de la depuración(en % en peso)	Concentración de la ciclohexanona en el vapor después de la depuración en % en peso
A	0.10 -	106	0.012	0.9
I	0.12	110	0.006	0.9
II	0.15	116	0.002	1.0
III	0.5	157	0.0004	1.0
IV	1.0	185	< 0.0001	1.0

Tabla II Resultados de la depuración de un medio acuoso que comprende 250 ppm de ciclohexanona oxima y ciclohexanona.

Ejemplo	Presión de la corriente de vapor (Mpa)	Temperatura en °C	Contenido conjunto de ciclohexanona oxima y ciclohexanona en el medio acuoso después de la depuración(en % en peso)	Concentración de ciclohexanona en el vapor después de la depuración en % en peso
B	0.10	106	0.003	0.2
V	0.12	110	0.001	0.25
VI	0.16	118	0.0005	0.25
VII	0.17	121	0.0003	0.25
VIII	0.21	127	0.0002	0.25
IX	0.27	135	< 0.0001	0.25
X	0.5	157	< 0.0001	0.25

Tabla III. Resumen de resultados de los Experimentos 1 a 3

Experimento	Concentración de hidroxilamonio en un medio acuoso que entra a la zona de síntesis de ciclohexanona oxima en mol/L	Contenido conjunto de ciclohexanona oxima en un medio acuoso que sale de la zona de síntesis de ciclohexanona oxima (ppm)
1	1.3	43
2	1.5	218
3	1.6	277

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para el tratamiento de un medio acuoso que contiene ciclohexanona oxima y ciclohexanona, dicho proceso comprende la depuración del medio acuoso con vapor, caracterizado porque dicha depuración se lleva a cabo a una presión más alta de 0.11 MPa.

2. Un proceso para preparar ciclohexanona oxima, dicho proceso comprende:

Pasar un medio acuoso que contiene fosfato desde una zona de síntesis de hidroxilamonio a una zona de síntesis de ciclohexanona oxima, desde la zona de síntesis de ciclohexanona oxima a una zona de depuración y desde la zona de depuración devolverlo a la zona de síntesis de hidroxilamonio,

en dicha zona de síntesis de hidroxilamonio, produciendo el hidroxilamonio por reducción catalítica de nitrato u óxido de nitrógeno con hidrógeno;

en dicha zona de síntesis de ciclohexanona oxima, produciendo la ciclohexanona oxima por reacción de hidroxilamonio con ciclohexanona;

en dicha zona de depuración, depurando el medio acuoso con vapor, caracterizado porque dicha depuración se lleva a cabo a una presión más alta de 0.11 MPa.

3. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en donde la depuración se lleva a cabo a una presión más alta que 0.15 MPa.

4. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde la velocidad del gas superficial de dicho vapor está entre 0.2 y 3 m/s.
5. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde el proceso comprende la obtención de dicho vapor mediante la evaporación de agua desde el medio acuoso.
6. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 - 5, en donde dicha depuración se lleva a cabo en una columna.
7. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 6, en donde dicha columna es una columna de platos o una columna empacada.
8. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en donde el medio acuoso es un medio acuoso ácido.
9. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en donde el medio acuoso a ser depurado tiene un pH entre 0 y 4.
10. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en donde el medio acuoso a ser depurado contiene 2.0 – 8.0 mol/L de fosfato, 0.5 – 8.0 mol/L de amonio y 0.1 – 5.0 mol/L de nitrato.

11. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en donde el contenido conjunto de ciclohexanona oxima y ciclohexanona en el medio acuoso a ser depurado es menor que 0.5 % en peso.

12. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en donde dicha depuración se lleva a cabo en una zona de depuración, y en donde el proceso comprende la descarga de una corriente de vapor desde dicha zona de depuración, dicha corriente de vapor teniendo una presión más alta que 0.11 MPa.

13. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en donde dicha corriente de vapor comprende vapor y ciclohexanona.

14. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, en donde el proceso comprende intercambio de calor de la corriente de vapor a un proceso líquido.

15. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 14, en donde dicho proceso líquido es un proceso líquido en un proceso de producción de caprolactama.

16. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 15, en donde dicho proceso líquido es una mezcla que comprende tolueno y ciclohexanona oxima.

36
36

17. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 2 y cualquiera de las reivindicaciones 2 a 16, en donde la concentración de hidroxilamonio en el medio acuoso que entra a la zona de síntesis de ciclohexanona oxima es más alta de 1.0 mol/L.

18. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 17, en donde la concentración de hidroxilamonio en el medio acuoso que entra a la zona de síntesis de ciclohexanona oxima es más alta de 1.4 mol/L.

PCT

REQUEST

The undersigned requests that the present international application be processed according to the Patent Cooperation Treaty

For Receiving Office use only

International Application No.

International Filing Date

Name of receiving Office and "PCT International Application"

Applicant's or agent's file reference
(if desired) (12 characters maximum) 4413WO/P0/

Box No. I TITLE OF INVENTION

PROCESS FOR TREATING AN AQUEOUS MEDIUM CONTAINING CYCLOHEXANONE OXIME AND CYCLOHEXANONE

Box No. II APPLICANT

☐ This person is also inventor

Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country. The country of the address indicated in this Box is the applicant's State (that is, country) of residence if no State of residence is indicated below.)

DSM N.V.
Het Overloon 1
6411 TE Heerlen
the Netherlands

Telephone No.

Facsimile No.

Teleprinter No.

Applicant's registration No. with the Office

State (that is, country) of nationality: NL

State (that is, country) of residence: NL

This person is applicant for the purposes of:

☐

All designated States

☒

all designated States except the United States of America

☐

the United States of America only

☐

the States indicated in the Supplemental Box

Box No. III FURTHER APPLICANT(S) AND/OR (FURTHER) INVENTOR(S)

Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country. The country of the address indicated in this Box is the applicant's State (that is, country) of residence if no State of residence is indicated below.)

BENNEKER, Arno
Schrijnwerkerdreef 15
6162 JD Geleen
the Netherlands

This person is:

☐

applicant only

☒

applicant and inventor

☐

inventor only (If this check-box is marked, do not fill in below.)

Applicant's registration No. with the Office

State (that is, country) of nationality: NL

State (that is, country) of residence: NL

This person is applicant for the purposes of:

☐

All designated States

☐

all designated States except the United States of America

☒

the United States of America only

☐

the States indicated in the Supplemental Box

☐ Further applicants and/or (further) inventors are indicated on a continuation sheet.

Box No. IV AGENT OR COMMON REPRESENTATIVE; OR ADDRESS FOR CORRESPONDENCE

The person identified below is hereby/has been appointed to act on behalf of the applicant(s) before the competent International Authorities as:

☒

agent

☐

common representative

Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country.)

DAUTZENBERG, Jozef Marie Andreas
DSM Patents & Trademarks
P.O. Box 9
6160 MA Geleen
the Netherlands

Telephone No.

(+31) 46 4761790

Facsimile No.

(+31) 46 4761830

Teleprinter No.

Applicant's registration No. with the Office

☐ Address for correspondence: Mark this check-box where no agent or common representative is/has been appointed and the space above is used instead to indicate a special address to which correspondence should be sent.

Continuation of Box No. III FURTHER APPLICANT(S) AND/OR (FURTHER) INVENTOR(S)*If none of the following sub-boxes is used, this sheet should not be included in the request*

Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country. The country of the address indicated in this Box is the applicant's State (that is, country) of residence if no State of residence is indicated below.)

OEVERING, Henk
Burg. Eussenstraat 46
6181 BR Elsloo
the Netherlands

This person is:

- ☐ applicant only
- ☒ applicant and inventor
- ☐ inventor only (If this check-box is marked, do not fill in below.)

Applicant's registration No. with the Office

State (that is, country) of nationality: NL

State (that is, country) of residence: NL

This person is applicant for the purposes of:

☐

All designated States

☐

all designated States except the United States of America

☒

the United States of America only

☐

the States indicated in the Supplemental Box

Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country. The country of the address indicated in this Box is the applicant's State (that is, country) of residence if no State of residence is indicated below.)

BROUWERS, Johannes Antonius Leonardus
Kievitstraat 2B

6111 AK Echt
the Netherlands

This person is:

- ☐ applicant only
- ☒ applicant and inventor
- ☐ inventor only (If this check-box is marked, do not fill in below.)

Applicant's registration No. with the Office

State (that is, country) of nationality: NL

State (that is, country) of residence: NL

This person is applicant for the purposes of:

☐

All designated States

☐

all designated States except the United States of America

☒

the United States of America only

☐

the States indicated in the Supplemental Box

Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country. The country of the address indicated in this Box is the applicant's State (that is, country) of residence if no State of residence is indicated below.)

This person is:

- ☐ applicant only
- ☐ applicant and inventor
- ☐ inventor only (If this check-box is marked, do not fill in below.)

Applicant's registration No. with the Office

State (that is, country) of nationality:

State (that is, country) of residence:

This person is applicant for the purposes of:

☐

All designated States

☐

all designated States except the United States of America

☐

the United States of America only

☐

the States indicated in the Supplemental Box

Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country. The country of the address indicated in this Box is the applicant's State (that is, country) of residence if no State of residence is indicated below.)

This person is:

- ☐ applicant only
- ☐ applicant and inventor
- ☐ inventor only (If this check-box is marked, do not fill in below.)

Applicant's registration No. with the Office

State (that is, country) of nationality:

State (that is, country) of residence:

This person is applicant for the purposes of:

☐

All designated States

☐

all designated States except the United States of America

☐

the United States of America only

☐

the States indicated in the Supplemental Box

☐

Further applicants and/or (further) inventors are indicated on a continuation sheet.

Box No.V DESIGNATION OF STATES *Mark the applicable check-boxes below; at least one must be marked.*

The following designations are hereby made under Rule 4.9(a):

Regional Patent

- ☒ **AP ARIPO Patent:** GH Ghana, GM Gambia, KE Kenya, LS Lesotho, MW Malawi, MZ Mozambique, SD Sudan, SL Sierra Leone, SZ Swaziland, TZ United Republic of Tanzania, UG Uganda, ZW Zimbabwe, and any other State which is a Contracting State of the Harare Protocol and of the PCT
- ☒ **EA Eurasian Patent:** AM Armenia, AZ Azerbaijan, BY Belarus, KG Kyrgyzstan, KZ Kazakhstan, MD Republic of Moldova, RU Russian Federation, TJ Tajikistan, TM Turkmenistan, and any other State which is a Contracting State of the Eurasian Patent Convention and of the PCT
- ☒ **EP European Patent:** AT Austria, BE Belgium, CH & LI Switzerland and Liechtenstein, CY Cyprus, DE Germany, DK Denmark, ES Spain, FI Finland, FR France, GB United Kingdom, GR Greece, IE Ireland, IT Italy, LU Luxembourg, MC Monaco, NL Netherlands, PT Portugal, SE Sweden, TR Turkey, and any other State which is a Contracting State of the European Patent Convention and of the PCT
- ☒ **OA OAPI Patent:** BF Burkina Faso, BJ Benin, CF Central African Republic, CG Congo, CI Côte d'Ivoire, CM Cameroon, GA Gabon, GN Guinea, GW Guinea-Bissau, ML Mali, MR Mauritania, NE Niger, SN Senegal, TD Chad, TG Togo, and any other State which is a member State of OAPI and a Contracting State of the PCT (if other kind of protection or treatment desired, specify on dotted line)

National Patent (if other kind of protection or treatment desired, specify on dotted line):

- | | | |
|---|--|--|
| ☒ AE United Arab Emirates | ☒ GE Georgia | ☒ MW Malawi |
| ☒ AG Antigua and Barbuda | ☒ GH Ghana | ☒ MX Mexico |
| ☒ AL Albania | ☒ GM Gambia | ☒ MZ Mozambique |
| ☒ AM Armenia | ☒ HR Croatia | ☒ NO Norway |
| ☒ AT Austria | ☒ HU Hungary | ☒ NZ New Zealand |
| ☒ AU Australia | ☒ ID Indonesia | ☒ PL Poland |
| ☒ AZ Azerbaijan | ☒ IL Israel | ☒ PT Portugal |
| ☒ BA Bosnia and Herzegovina | ☒ IN India | ☒ RO Romania |
| | ☒ IS Iceland | ☒ RU Russian Federation |
| ☒ BB Barbados | ☒ JP Japan | |
| ☒ BG Bulgaria | ☒ KE Kenya | ☒ SD Sudan |
| ☒ BR Brazil | ☒ KG Kyrgyzstan | ☒ SE Sweden |
| ☒ BY Belarus | ☒ KP Democratic People's Republic of Korea | ☒ SG Singapore |
| ☒ BZ Belize | ☒ KR Republic of Korea | ☒ SI Slovenia |
| ☒ CA Canada | ☒ KZ Kazakhstan | ☒ SK Slovakia |
| ☒ CH & LI Switzerland and Liechtenstein | ☒ LC Saint Lucia | ☒ SL Sierra Leone |
| ☒ CN China | ☒ LK Sri Lanka | ☒ TJ Tajikistan |
| ☒ CO Colombia | ☒ LR Liberia | ☒ TM Turkmenistan |
| ☒ CR Costa Rica | ☒ LS Lesotho | ☒ TR Turkey |
| ☒ CU Cuba | ☒ LT Lithuania | ☒ TT Trinidad and Tobago |
| ☒ CZ Czech Republic | ☒ LU Luxembourg | |
| ☒ DE Germany | ☒ LV Latvia | ☒ TZ United Republic of Tanzania |
| ☒ DK Denmark | ☒ MA Morocco | ☒ UA Ukraine |
| ☒ DM Dominica | ☒ MD Republic of Moldova | ☒ UG Uganda |
| ☒ DZ Algeria | | ☒ US United States of America |
| ☒ EE Estonia | ☒ MG Madagascar | |
| ☒ ES Spain | ☒ MK The former Yugoslav Republic of Macedonia | ☒ UZ Uzbekistan |
| ☒ FI Finland | ☒ MN Mongolia | ☒ VN Viet Nam |
| ☒ GB United Kingdom | | ☒ YU Yugoslavia |
| ☒ GD Grenada | | ☒ ZA South Africa |
| | | ☒ ZW Zimbabwe |

Check-boxes below reserved for designating States which have become party to the PCT after issuance of this sheet:

- ☐ ☐ ☐
- ☐ ☐ ☐

Precautionary Designation Statement: In addition to the designations made above, the applicant also makes under Rule 4.9(b) all other designations which would be permitted under the PCT except any designation(s) indicated in the Supplemental Box as being excluded from the scope of this statement. The applicant declares that those additional designations are subject to confirmation and that any designation which is not confirmed before the expiration of 15 months from the priority date is to be regarded as withdrawn by the applicant at the expiration of that time limit. (Confirmation (including fees) must reach the receiving Office within the 15-month time limit.)

40
40**Box No. IX CHECK LIST; LANGUAGE OF FILING**This international application **contains**:

(a) the following number of

sheets in paper form:

request (including
declaration sheets) : 4

description (excluding
sequence listing part) : 13

claims : 2

abstract : 1

drawings : 1

Sub-total number of sheets : 20

Sequence listing part of
description (*actual number
of sheets if filed in paper
form, whether or not also
filed in computer readable
form; see (b) below*) : 22

Total number of sheets : 20 22(b) sequence listing part of description filed in
computer readable form

- (i) ☐ only (under Section 801(a)(i))
- (ii) ☐ in addition to being filed in paper
form (under Section 801(a)(ii))

Type and number of carriers (diskette,
CD-ROM, CR-R or other) on which the
Sequence listing part is contained (additional
copies to be indicated under item 9(ii), in right
column) :

This international application is **accompanied by** the following
item(s) (*mark the applicable check-boxes below and indicate in
right column the number of each item*):

1. ☒ fee calculation sheet : :
2. ☐ original separate power of attorney : :
3. ☐ original general power of attorney : :
4. ☒ copy of the general power of attorney; reference number,
if any: : :
5. ☐ statement explaining lack of signature : :
6. ☐ priority document(s) identified in Box No. VI as
item(s): : :
7. ☐ translation of international application into
(*language*): : :
8. ☐ separate indications concerning deposited microorganism
or other biological material : :
9. ☐ sequence listing in computer readable form (indicate also type
and number of carriers (diskette, CD-ROM, CR-R or other))
- (i) ☐ copy submitted for the purposes of international search
under Rule 13ter only (and not as part of the
international application) : :
- (ii) ☐ (*only where check-box (b)(i) or (b)(ii) is marked in left
column*) additional copies including, where applicable,
the copy for the purposes of international search under
Rule 13ter : :
- (iii) ☐ together with relevant statement as to the identity
of the copy or copies with the sequence listing part
mentioned in left column : :
10. ☐ other (*specify*): : :

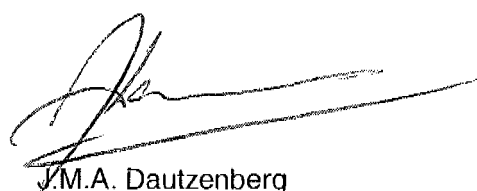
Number
of items

Figure of the drawings which
should be accompany the abstract: 2

Language of filing of the
International application: English

Box No. IX SIGNATURE OF APPLICANT, AGENT OR COMMON REPRESENTATIVE

Next to each signature, indicate the name of the person signing and the capacity in which the person signs (if such capacity is not obvious from reading the request).



J.M.A. Dautzenberg

For receiving Office use only

1. Date of actual receipt of the purported International application:	2. Drawings: ☐ received: ☐ not received:
3. Corrected date of actual receipt due to later but Timely received papers or drawings completing The purported international application:	
4. Date of timely receipt of the required Corrections under PCT Article 11(2):	
5. International Searching Authority (if two or more are competent): ISA /	
6. ☐ Transmittal of search copy delayed until search fee is paid	

For International Bureau use only

Date of receipt of the record copy
By the International Bureau:

PCT

FEE CALCULATION SHEET Annex to the Request

For receiving Office use only

Applicant's or agent's file reference 4413WO/P0/	International application No. Date stamp of the receiving Office
Applicant DSM N.V.	
CALCULATION OF PRESCRIBED FEES	
1. TRANSMITTAL FEE	110,- T
2. SEARCH FEE	2082,- S
International search to be carried out by _____ (If two or more International Searching Authorities are competent in relation to the international application, indicate the name of the Authority which is chosen to carry out the international search.)	
3. INTERNATIONAL FEE	
Basic Fee Where item (b) of Box No. IX applies, enter Sub-total number of sheets <u>12</u> Where item (b) of Box No. IX does not apply, enter Total number of sheets	
☐ b ₁ first 30 sheets	901,- ☐ b ₁
☐ b ₂ X x 19,- =	☐ b ₂
number of sheets in excess of 30 fee per sheet	
additional component (only if sequence listing part of description is filed in computer readable form under Section 801(a)(i), or both in that form and on paper, under Section 801(a)(ii)):	
☐ b ₃ 400 x	☐ b ₃
fee per sheet	
Add amounts entered at b ₁ , b ₂ and b ₃ and enter total at B 901,- B	
Designation Fees The international application contains 91 designations.	
8 x 193,- =	1544,- D
number of designation fees payable (maximum 6) amount of designation fee	
Add amounts entered at B and D and enter total at I 2445,- I	
(Applicants from certain States are entitled to a reduction of 75% of the international fee. Where the applicant is (or all applicants are) so entitled, the total to be entered at I is 25% of the sum of the amounts entered at B and D.)	
4. FEE FOR PRIORITY DOCUMENT (if applicable) ☐ P	
5. TOTAL FEES PAYABLE 4637,-	
Add amounts entered at T, S, I and P, and enter total in the TOTAL box TOTAL	
☐ The designation fees are not paid at this time.	
MODE OF PAYMENT	
☒ deposit account (see below) authorization to charge	☐ postal money order
☐ cheque	☐ cash
☐ bank draft	☐ revenue stamps
	☐ coupons
	☐ other (specify):
AUTHORIZATION TO CHARGE (OR CREDIT) DEPOSIT ACCOUNT (this mode of payment may not be available at all receiving Offices)	
Receiving Office: RO / NL	
Deposit Account No.: 1500	
Date: 4 December 2001	
Name: J.M.A. Dautzenberg	
☒ Authorization to charge the total fees indicated above.	Signature:
☒ (This check-box may be marked only if the conditions for deposit accounts of the receiving Office so permit) Authorization to charge any deficiency or credit any overpayment in the total fees indicated above.	
☐ Authorization to charge the fee for priority document.	

12
62

GENERAL POWER OF ATTORNEY

The undersigned applicant: DSM N.V.
 Het Overloon 1
 6411 TE Heerlen (NL)

hereby appoints:

HOOGSTRATEN, Willem, Cornelis, Roeland
SALVERDA, Jacob, Johannes
NIEUWKAMP, Johannes, Gerardus, Maria
JACOBS, Monique, Sophie, Nicole
VAN BOKHOVEN, Petrus, Hubertus, Maria
DEN HARTOG, Jeroen, Hendrikus, Joseph
DAUTZENBERG, Jozef, Marie, Andreas
SCHMEETZ, Marcel, Max, Hubertina, Johanna
KRIJGSMAN, Willem
DORRESTIJN, Antoon
SCHELTUS, Irma
DERKS, Wilhelmus, Hubertus, Petrus
MOOIJ, Johannes, Jacobus
VAN TOL-KOUTSTAAL, Charlotte Adeliene
HOOGENDAM, Gerrie Christine
HABETS, Winand, Johannes, Antonius
HERMANS, Edith, Elisabeth, Hermine
RENKEMA, Jacob

of DSM Patents and Trademarks, P.O. Box 9, 6160 MA Geleen, the Netherlands

to act on our behalf before the competent International Authorities in connection with any
and all international applications filed by us with the Netherlands Industrial Property Office
as receiving Office and to make or receive payments on our behalf.

Place: Heerlen (NL)

Date: 24 April 2001

Signature of the applicant:



Drs. W.C.R. Hoogstraten
(Corporate Patent Counsel)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau



(43) International Publication Date
12 June 2003 (12.06.2003)

PCT

(10) International Publication Number
WO 03/048110 A1

(51) International Patent Classification⁷: **C07C 249/08**,
249/14, 251/44

(21) International Application Number: **PCT/NL.01/00884**

(22) International Filing Date: 4 December 2001 (04.12.2001)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(71) Applicant (for all designated States except US): **DSM N.V.**
[NL/NL]; Het Overloon 1, NL-6411 TE Heerlen (NL).

(72) Inventors; and

(75) Inventors/Applicants (for US only): **BENNEKER, Arno**
[NL/NL]; Schrijnwerkersdreef 15, NL-6162 JD Geleen
(NL). **OEVERING, Henk** [NL/NL]; Burg. Eussenstraat
46, NL-6181 BR Elsloo (NL). **BROUWERS, Johannes,**
Antonius, Leonardus [NL/NL]; Kievitstraat 2B, NL-6111
AK Echt (NL).

(74) Agent: **DAUTZENBERG, Jozef, Marie, Andreas**; DSM
Patents & Trademarks, P.O. Box 9, NL-6160 MA Geleen
(NL).

(81) Designated States (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, 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, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL,
TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

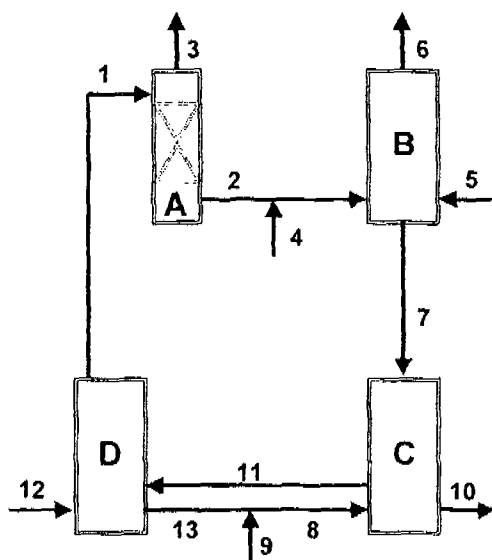
(84) Designated States (regional): ARIPO patent (GH, GM,
KE, LS, MW, MZ, SD, SI, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),
Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),
European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR,
GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI patent
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,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

Published:

with international search report

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.

(54) Title: PROCESS FOR TREATING AN AQUEOUS MEDIUM CONTAINING CYCLOHEXANONE OXIME AND CYCLOHEXANONE



(57) Abstract: The invention relates to a process for treating an aqueous medium containing cyclohexanone oxime and cyclohexanone, said process comprising stripping the aqueous medium with steam, wherein said stripping is carried out at a pressure higher than 0.11 Mpa. The invention also relates to a process for the preparation of cyclohexanone oxime, which involves stripping at a pressure higher than 0.11 Mpa.

WO 03/048110 A1

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

(PCT Article 18 and Rules 43 and 44)

Applicant's or agent's file reference 4413WO/P0/	FOR FURTHER ACTION see Notification of Transmittal of International Search Report (Form PCT/ISA/220) as well as, where applicable, item 5 below.	
International application No. PCT/NL 01/ 00884	International filing date (day/month/year) 04/12/2001	(Earliest) Priority Date (day/month/year)
Applicant DSM N.V.		

This International Search Report has been prepared by this International Searching Authority and is transmitted to the applicant according to Article 18. A copy is being transmitted to the International Bureau.

This International Search Report consists of a total of 2 sheets.

☒ It is also accompanied by a copy of each prior art document cited in this report.

1. Basis of the report

- a. With regard to the **language**, the international search was carried out on the basis of the international application in the language in which it was filed, unless otherwise indicated under this item.

☐ the international search was carried out on the basis of a translation of the international application furnished to this Authority (Rule 23.1(b)).

- b. With regard to any **nucleotide and/or amino acid sequence** disclosed in the international application, the international search was carried out on the basis of the sequence listing :

☐ contained in the international application in written form.

☐ filed together with the international application in computer readable form.

☐ furnished subsequently to this Authority in written form.

☐ furnished subsequently to this Authority in computer readable form.

☐ the statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished.

☐ the statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished

2. ☐ **Certain claims were found unsearchable** (See Box I).

3. ☐ **Unity of invention is lacking** (see Box II).

4. With regard to the **title**,

☒ the text is approved as submitted by the applicant.

☐ the text has been established by this Authority to read as follows:

5. With regard to the **abstract**,

☒ the text is approved as submitted by the applicant.

☐ the text has been established, according to Rule 38.2(b), by this Authority as it appears in Box III. The applicant may, within one month from the date of mailing of this international search report, submit comments to this Authority.

6. The figure of the **drawings** to be published with the abstract is Figure No.

☒ as suggested by the applicant.

☐ because the applicant failed to suggest a figure.

☐ because this figure better characterizes the invention.

2
☐ None of the figures.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/NL 01/00884

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C07C249/08 C07C249/14 C07C251/44

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 C07C

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, PAJ, 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.
✓	US 3 940 442 A (DE ROOIJ ABRAHAM H) 24 February 1976 (1976-02-24) cited in the application column 1, line 14 - line 46 column 3, line 19 - line 24 column 5, line 60 - column 6, line 12 examples B-B2 claim 5; figure 2	1-18
✓	US 3 997 607 A (DE ROOIJ ABRAHAM H) 14 December 1976 (1976-12-14) column 4, line 59 - column 5, line 46	1-18
✓	GB 1 284 515 A (STAMICARBON N.V.) 9 August 1972 (1972-08-09) page 2, line 6 - line 40 page 2, line 51 - page 3, line 10; claim 1; figure 1	1-18



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
- * & * document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

30 April 2002

Date of mailing of the international search report

07/05/2002

Name and mailing address of the ISA

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

Authorized officer

Seelmann, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/NL 01/00884

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 3940442	A	24-02-1976	NL 6918366 A	08-06-1971
			NL 6918367 A	08-06-1971
			US 3997607 A	14-12-1976
			AT 318540 B	25-10-1974
			BE 759915 A1	04-06-1971
			BG 20318 A3	05-11-1975
			CA 944362 A1	26-03-1974
			CH 563355 A5	30-06-1975
			CS 174807 B2	29-04-1977
			DE 2059582 A1	16-06-1971
			ES 386192 A1	16-03-1973
			FR 2080887 A5	26-11-1971
			GB 1283496 A	26-07-1972
			JP 48035256 B	26-10-1973
			SE 372525 B	23-12-1974
			ZA 7008125 A	25-08-1971
			AT 311921 B	15-11-1973
			BE 759914 A1	04-06-1971
			BG 18597 A3	25-02-1975
			CH 560680 A5	15-04-1975
			CS 166268 B2	27-02-1976
			DE 2059581 A1	24-06-1971
			ES 386193 A1	16-03-1973
			FR 2072921 A5	24-09-1971
			GB 1283280 A	26-07-1972
			JP 48035257 B	26-10-1973
			SE 372010 B	09-12-1974
			ZA 7008126 A	25-08-1971
US 3997607	A	14-12-1976	NL 7405630 A	28-10-1975
			US 3940442 A	24-02-1976
			AR 202611 A1	24-06-1975
			BE 828393 A2	27-10-1975
			BR 7502549 A	03-03-1976
			CH 609335 A5	28-02-1979
			CS 199266 B2	31-07-1980
			DE 2518259 A1	06-11-1975
			ES 436961 A1	01-12-1976
			FR 2268794 A1	21-11-1975
			GB 1506437 A	05-04-1978
			IT 1035465 B	20-10-1979
			JP 50154224 A	12-12-1975
			RO 73094 A1	26-02-1982
			SU 586838 A3	30-12-1977
GB 1284515	A	09-08-1972	NL 7001906 A	13-08-1971
			BE 762597 A1	05-08-1971
			DE 2106385 A1	19-08-1971
			FR 2078473 A5	05-11-1971
			JP 51033899 B	22-09-1976
			US 3948988 A	06-04-1976

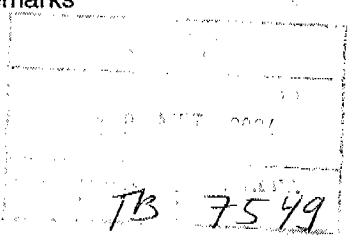
PATENT COOPERATION TREATY

From the
INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINING AUTHORITY

PCT

NOTIFICATION OF TRANSMITTAL OF THE INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Rule 71.1)

To: Scheltus, Irma DSM Patents & Trademarks P.O. BOX 9 NL-6160 MA Geleen PAYS-BAS	
---	---

Date of mailing (day/month/year)	08.03.2004
-------------------------------------	------------

Applicant's or agent's file reference 4413WO		IMPORTANT NOTIFICATION	
International application No. PCT/NL 01/00884	International filing date (day/month/year) 04.12.2001	Priority date (day/month/year) 04.12.2001	
Applicant DSM IP ASSETS B.V. et al.			

1. The applicant is hereby notified that this International Preliminary Examining Authority transmits herewith the international preliminary examination report and its annexes, if any, established on the international application.
2. A copy of the report and its annexes, if any, is being transmitted to the International Bureau for communication to all the elected Offices.
3. Where required by any of the elected Offices, the International Bureau will prepare an English translation of the report (but not of any annexes) and will transmit such translation to those Offices.
4. **REMINDER**

The applicant must enter the national phase before each elected Office by performing certain acts (filing translations and paying national fees) within 30 months from the priority date (or later in some Offices) (Article 39(1)) (see also the reminder sent by the International Bureau with Form PCT/IB/301).

Where a translation of the international application must be furnished to an elected Office, that translation must contain a translation of any annexes to the international preliminary examination report. It is the applicant's responsibility to prepare and furnish such translation directly to each elected Office concerned.

For further details on the applicable time limits and requirements of the elected Offices, see Volume II of the PCT Applicant's Guide.

The applicant's attention is drawn to Article 33(5), which provides that the criteria of novelty, inventive step and industrial applicability described in Article 33(2) to (4) merely serve the purposes of international preliminary examination and that "any Contracting State may apply additional or different criteria for the purposes of deciding whether, in that State, the claimed inventions is patentable or not" (see also Article 27(5)). Such additional criteria may relate, for example, to exemptions from patentability, requirements for enabling disclosure, clarity and support for the claims.

Name and mailing address of the international preliminary examining authority:  European Patent Office D-80298 Munich Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Authorized Officer Roche, S Tel. +49 89 2399-8031 
--	--

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference 4413WO	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/PEA/416)	
International application No. PCT/NL 01/00884	International filing date (<i>day/month/year</i>) 04.12.2001	Priority date (<i>day/month/year</i>) 04.12.2001
International Patent Classification (IPC) or both national classification and IPC C07C249/08, C07C249/08		
Applicant DSM IP ASSETS B.V. et al.		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.

2. This REPORT consists of a total of 5 sheets, including this cover sheet.

☐ This report is also accompanied by ANNEXES, i.e. sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).

These annexes consist of a total of sheets.

3. This report contains indications relating to the following items:

- I ☒ Basis of the opinion
- II ☐ Priority
- III ☐ Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- IV ☐ Lack of unity of invention
- V ☒ Reasoned statement under Rule 66.2(a)(ii) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- VI ☐ Certain documents cited
- VII ☐ Certain defects in the international application
- VIII ☐ Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 24.06.2003	Date of completion of this report 08.03.2004
Name and mailing address of the international preliminary examining authority: European Patent Office D-80298 Munich Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Authorized Officer Seelmann, M Telephone No. +49 89 2399-8335

49
49

**INTERNATIONAL PRELIMINARY
EXAMINATION REPORT**

International application No. **PCT/NL 01/00884**

I. Basis of the report

1. With regard to the **elements** of the international application (*Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report since they do not contain amendments (Rules 70.16 and 70.17)*):

Description, Pages

1-13 as originally filed

Claims, Numbers

1-18 as originally filed

Drawings, Sheets

1/2-2/2 as originally filed

2. With regard to the **language**, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item.

These elements were available or furnished to this Authority in the following language: , which is:

- ☐ the language of a translation furnished for the purposes of the international search (under Rule 23.1(b)).
☐ the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)).
☐ the language of a translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rule 55.2 and/or 55.3).

3. With regard to any **nucleotide and/or amino acid sequence** disclosed in the international application, the international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence listing:

- ☐ contained in the international application in written form.
☐ filed together with the international application in computer readable form.
☐ furnished subsequently to this Authority in written form.
☐ furnished subsequently to this Authority in computer readable form.
☐ The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished.
☐ The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.

4. The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages:
☐ the claims, Nos.:
☐ the drawings, sheets:

**INTERNATIONAL PRELIMINARY
EXAMINATION REPORT**

International application No. **PCT/NL 01/00884**

5. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed (Rule 70.2(c)).

(Any replacement sheet containing such amendments must be referred to under item 1 and annexed to this report.)

6. Additional observations, if necessary:

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement

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

2. Citations and explanations

see separate sheet

**INTERNATIONAL PRELIMINARY
EXAMINATION REPORT - SEPARATE SHEET**

International application No. PCT/NL 01/00884

D1 US 3 940 442

D2 US 3 997 607

D3 GB 1 284 515

Novelty - Article 33(2) PCT

D1 pertains to a process wherein the aqueous medium leaving the cyclohexanone oxime synthesis is subjected to a stripping step performed in a distilling column at atmospheric pressure.

D2 relates to the heat treatment of the aqueous medium leaving the cyclohexanone synthesis, i.e. recycled medium, at a temperature of at least 120°C in the presence of nitrous gases.

D3 describes an improved recycled process for the production of cyclohexanone oxime, wherein the aqueous recycled medium is brought in contact with nitric oxide and nitrous oxide gases at elevated temperature before the stripping step in order to obtain an oxime-impooverished cyclohexanone-enriched recycle liquid.

None of the previous documents discloses a stripping step under a minimum of pressure of 0.11 MPa. Accordingly the process according to the claims 1 to 18 is novel.

Inventive step - Article 33(3) PCT

The present process differs from the one of **D1** in that the pressure in the stripping zone is higher than 0.11 MPa instead of 0.10 MPa. The technical problem posed is to provide an improved process in reducing the concentration of cyclohexanone and cyclohexanone oxime in the aqueous medium. The solution of the applicant is the use of increasing pressure in the stripping zone.

Reduction of cyclohexanone and cyclohexanone oxime is achieved in **D3** before the stripping step, by bringing the aqueous medium in contact with nitric oxide or nitrous oxide gases at elevated temperature (page 2, lines 6-40). Such a reduction is performed in **D2** by heat treatment of the aqueous medium leaving the cyclohexanone synthesis, i.e. recycled medium, at a temperature of at least 120°C in the presence of nitrous gases (col.4, line 64 - col.5, line 27). There is no disclosure of a stripping step in this document.

**INTERNATIONAL PRELIMINARY
EXAMINATION REPORT - SEPARATE SHEET**

International application No. PCT/NL 01/00884

Accordingly in view of the present technical problem, the teachings of **D1** in combination with **D2** or **D3** would not have allowed the man skilled in the art to come up to the present solution. An inventive step is therefore recognized for the process according to claims 1-18.

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF RECEIPT OF
RECORD COPY

(PCT Rule 24.2(a))

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

DAUTZENBERG, Jozef, Marie, Andreas
 DSM Patents & Trademarks
 P.O. Box 9
 NL-6160 MA Geleen
 PAYS-BAS

DSM P&T		
22 FEB. 2002		
BA	Reg.	Bericht Nr.
	Amk	3540

Date of mailing (day/month/year) 15 February 2002 (15.02.02)	IMPORTANT NOTIFICATION
Applicant's or agent's file reference 4413WO/PO/	International application No. PCT/NL01/00884

The applicant is hereby notified that the International Bureau has received the record copy of the international application as detailed below.

Name(s) of the applicant(s) and State(s) for which they are applicants:

DSM N.V. (for all designated States except US)
 BENNEKER, Arno et al (for US)

International filing date : 04 December 2001 (04.12.01)
 Priority date(s) claimed :
 Date of receipt of the record copy
 by the International Bureau : 30 January 2002 (30.01.02)
 List of designated Offices :

AP : GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW
 EA : AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM
 EP : AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR
 OA : BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GO, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG
 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,
 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, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG,
 US, UZ, VN, YU, ZA, ZW

ATTENTION

The applicant should carefully check the data appearing in this Notification. In case of any discrepancy between these data and the indications in the international application, the applicant should immediately inform the International Bureau.

In addition, the applicant's attention is drawn to the information contained in the Annex, relating to:

- ☒ time limits for entry into the national phase
☒ confirmation of precautionary designations
☐ requirements regarding priority documents

A copy of this Notification is being sent to the receiving Office and to the International Searching Authority.

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland	Authorized officer: Nicolas MILLIET
Facsimile No. (41-22) 740.14.35	Telephone No. (41-22) 338.83.38

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF THE RECORDING
OF A CHANGE(PCT Rule 92bis.1 and
Administrative Instructions, Section 422)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

DAUTZENBERG, Jozef, Marie, Andreas
DSM Patents & Trademarks
P.O. Box 9
NL-6160 MA Geleen
NetherlandsBA 17 SEP 2003
AMU 8175

Date of mailing (day/month/year)

09 September 2003 (09.09.03)

Applicant's or agent's file reference

4413WO/P0/

IMPORTANT NOTIFICATION

International application No.

PCT/NL01/00884

International filing date (day/month/year)

04 December 2001 (04.12.01)

1. The following indications appeared on record concerning:

☒ the applicant ☐ the inventor ☐ the agent ☐ the common representative

Name and Address

DSM N.V.
Het Overloon 1
NL-6411 TE Heerlen
Netherlands

State of Nationality

NL

State of Residence

NL

Telephone No.

Facsimile No.

Teleprinter No.

2. The International Bureau hereby notifies the applicant that the following change has been recorded concerning:

☒ the person ☒ the name ☐ the address ☐ the nationality ☐ the residence

Name and Address

DSM IP ASSETS B.V.
Het Overloon 1
NL-6411 TE Heerlen
Netherlands

State of Nationality

NL

State of Residence

NL

Telephone No.

Facsimile No.

Teleprinter No.

3. Further observations, if necessary:

4. A copy of this notification has been sent to:

☒ the receiving Office ☐ the designated Offices concerned
☐ the International Searching Authority ☒ the elected Offices concerned
☒ the International Preliminary Examining Authority ☐ other:The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No. (41-22) 338.89.65

Authorized officer

Anman QIU

Telephone No. (41-22) 338 9098

50
55

SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO

Radicacion : 04056025 00000000 Folios: 54
Fecha (AMD): 2004-06-17 16:08:44
Tramite : 011 PCT-PATENT 379 FASE NACI 411 PRESENTA
Dependencia: 2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

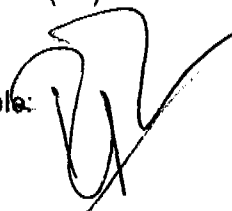
REQUISITOS NECESARIOS PARA PRESENTACION Y AGILIZACION DEL TRAMITE

		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 o 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:

56 JK

2020
Bogotá D C

Doctor(a)
JIMENA ESCOBAR URIBE.
Apoderado(a)

Oficio N°

000001

ASUNTO:	Radicación N°	04-56825
	Solicitud internacional	PCT/NL01/00884
	Fecha inicio fase nacional	04/07/2004
	Trámite	011
	Evento	379
	Actuación	416
	Oficio N°	
	Folios	001

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:

- La solicitud no contiene copia del documento en que consta la cesión del derecho de patente del inventor al solicitante o a su causante (Art. 26-k) Decisión 486).

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.

Notifíquese el presente oficio conforme a lo dispuesto en el numeral 5.2, literal e), del capítulo quinto del título primero de la Circular Única N° 10 de 2001.



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

El anterior requerimiento fue notificado por fijación en lista de fecha, _____
202051


9/07/004