

Clarke, Modet & C^o

COLOMBIA

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 05-128932-00006-0000

Fecha: 2009-12-16 16:08:37 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYI Eve. 379 FASENACIONALII
Act. 444 RESPUESTAREQUE Folios: 9

P-1671

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

E. S. D.

Re: Expediente No. **05.128.932**
Solicitud de patente a nombre de **DSM IP ASSETS B.V.**

Yo, DILIA RODRIGUEZ D'ALEMAN, identificada como aparece al pie de mi firma, domiciliada en la carrera 11 No. 86-53, piso 6, obrando como apoderada sustituta de la sociedad **DSM IP ASSETS B.V.**, domiciliada en Heerlen, Holanda, como lo acredita el documento de sustitución de poder adjunto, solicitante de la patente de la referencia, en respuesta al oficio No. 10859 notificado por fijación en lista el 25 de septiembre de 2009, relacionado con el concepto técnico de fondo No. 3152, me permito manifestar:

1. Con fundamento en la facultad que confiere el artículo 34 de la Decisión 486 al solicitante para modificar la solicitud de patente en cualquier momento del trámite, presento junto con este memorial un nuevo capítulo reivindicatorio, el cual consta de 1 a 14 reivindicaciones y reemplaza completamente el presentado anteriormente. El nuevo capítulo subsana las objeciones presentadas a la claridad y unidad presentadas por el señor examinador. De igual manera, se presentan nuevos dibujos para subsanar las objeciones presentadas a la claridad de la descripción.

En cuanto a estas modificaciones, me permito decir que las mismas no amplían de ninguna manera la materia objeto de la presente solicitud y se realizaron con el ánimo de superar las objeciones de claridad, planteadas por el examinador en su concepto técnico.

2. Claridad de la Solicitud

El examinador objeta la claridad de los dibujos argumentando que los mismos no hacen uso de las convenciones universales empleadas en ingeniería para el diseño de plantas industriales. Al respecto el solicitante quisiera anotar que las figuras no hace referencia al diseño de una planta sino que corresponden a un diagrama de flujo de un proceso industrial. Para cualquier técnico con habilidad ordinaria en la materia es perfectamente claro que las figuras están mostrando un esquema simple de un proceso industrial y en ningún momento se relacionan con el diseño de una planta.

Por otro lado, el solicitante considera absurda la exigencia del examinador de emplear los símbolos convencionales en el diseño de plantas argumentando que ello le daría mayor claridad a los dibujos, ya que cualquier técnico con habilidad ordinaria en la materia puede entender sin mayor inconveniente las etapas del proceso de la solicitud a

P-1671

partir de las figuras. Los diagramas de flujo son, por definición, un conjunto de cajas y flechas que esquematizan de manera muy general los procesos, ya sean industriales, de sistemas, de mercado, lógicos y demás. No es claro exactamente en que se basa el examinador para establecer que el diagrama de flujo, que es la forma más básica de esquematizar un proceso, carece de claridad.

Prosigue el examinador objetando la referencia que se hace en la reivindicación 1 a la fórmula del número de Reynolds, con el fin de subsanar esta objeción el solicitante retira toda referencia a dicha ecuación. De igual manera, el examinador objeta la claridad de la reivindicación 1 por no estar escrita en el formato de preámbulo y parte caracterizante, por lo que la nueva reivindicación 1 se ajusta al formato solicitado por el examinador. Por último, el examinador objeta la claridad de algunas de las dependencias, el nuevo capítulo adjunto ha sido corregido con el fin de subsanar esta objeción.

3. Unidad de Invención

El examinador objeta la unidad de la invención porque comprende 3 conceptos inventivos sin ningún tipo de conexión entre ellos. Con el fin de superar dicha objeción, el solicitante corrige el capítulo reivindicatorio, eliminando la reivindicación 15 y rescribiendo la reivindicación 8 para hacerla dependiente de la 1.

4. Análisis de patentabilidad

El examinador objeta la patentabilidad de la solicitud argumentando que para cualquier técnico con habilidad ordinaria en la materia sería obvio que el incremento en la turbulencia de un sistema de reacción, determinado por un número de Reynolds superior a 4000, es deseable para mejorar el rendimiento de la reacción.

Al respecto cabe anotar que cualquier técnico con habilidad ordinaria en la materia sabe que no todos los sistemas se ven beneficiados por un medio de reacción turbulento y que no siempre la agitación excesiva es la mejor opción. Si el examinador hubiera leído los documentos que cita se habría dado cuenta que, por ejemplo, la anterioridad D2 menciona tipos de reacciones donde es aconsejable mantener la turbulencia al mínimo, como la neutralización de una reacción de reordenamiento de Beckmann.

De igual manera, el técnico con habilidad ordinaria en la materia habría entendido de la anterioridad D1 que las condiciones divulgadas en dicho documento llevan a bajas condiciones de pureza y otros problemas que no se tienen cuando se emplean las condiciones de reacción ideales para la caprolactama. Por lo tanto, contrario a lo que el examinador afirma, la turbulencia no siempre es una condición de reacción deseable y, en el caso particular de la caprolactama, no es una que ofrezca los mejores resultados. La deducción del examinador no tiene ningún fundamento en la técnica y se deriva de un estudio retrospectivo del arte previo a la luz de la presente solicitud. De hecho, solo un desconocimiento patente del arte previo llevaría a alguien a afirmar de manera tan categórica que: *"Es deseable una relación de flujo turbulento para que los reactantes interactúen de*

117

Clarke, Modet & C^o

COLOMBIA

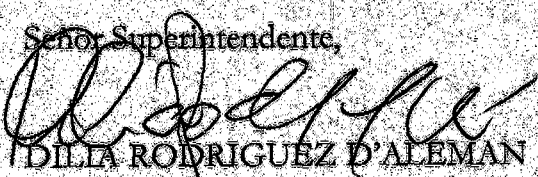
mejor forma en una mezcla que sea más rápida y más íntima; esto es conocido por cualquier experto en el arte". Por el contrario, cualquier experto en el arte sabe que las reacciones requieren condiciones específicas que son únicas para cada sistema, y la generalización de que la turbulencia es deseable no es válida. De ser así, los reactores de flujo laminar, de pared mojada y otros sistemas similares no tendrían razón de ser ya que "Es deseable una relación de flujo turbulenta[...]"

Se le solicita, por lo tanto, al examinador que se abstenga de hacer generalizaciones sin fundamento alguno que no tienen cabida ni dentro del campo del estudio de patentes ni mucho menos dentro del campo de las reacciones para la obtención de caprolactama.

En resumen, me permito decir que gracias a las modificaciones expuestas en el punto 1 de este memorial y los argumentos anteriormente mencionados, la presente solicitud cumple cabalmente con los requisitos de claridad, patentabilidad, novedad y nivel inventivo respecto al proceso expuesto en el capítulo reivindicatorio adjunto. Por lo tanto, solicito comedidamente a ese despacho se sirva reconocer estos requisitos y conceder el privilegio de patente de invención a la solicitud en estudio.

Por último, solicitamos a ese despacho pronunciarse en relación con todos los argumentos presentados en este memorial dando estricta aplicación al principio del debido proceso consagrado en el artículo 29 de la Constitución Nacional. De igual forma, si el examinador considera que subsisten razones para objetar la presente invención ruego expedir otro examen de fondo con los debidos motivos y razones que sustenten su objeción con el fin de que mi mandante tenga la posibilidad de exponer sus argumentos con base en la interpretación de los artículos 45 de la Decisión 486 -el cual otorga la facultad al examinador para emitir los exámenes de fondo-, 35 y 59 del Código Contencioso Administrativo que señala que: "habiéndose dado oportunidad a los interesados para expresar sus opiniones, y con base en las pruebas e informes disponibles, se tomará la decisión que será motivada al menos en forma sumaria si afecta a particulares" y "(...) deberá proferirse la decisión definitiva. Esta se motivará en sus aspectos de hecho y de derecho, y en los de conveniencia si es el caso", respectivamente (el subrayado es nuestro).

Señor Superintendente,


DILIA RODRIGUEZ D'ALEMAN

CC. 41.654.882 de Bogotá

TP 20824

Cód. 008

PRESENTACION PERSONAL

El anterior escrito fue presentado ante el

NOTARIO **C/CE (E) DEL CIRCUITO DE BOGOTÁ D.F.**
personalmente por **CLUB DE**

quien exhibió la p.c.

y Tarjeta Profesional No. **2097940**

Fecha **27 NOV 2009**

Firma

Fecha

Nelson J. Sánchez García
NOTARIO (E)



49
120

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para preparar caprolactama por mezcla de ciclohexanona oxima a una mezcla de reacción que comprende caprolactama y ácido sulfúrico usando un dispositivo de mezclado, dicho dispositivo de mezclado, comprende (i) un tubo a través del cual la mezcla de reacción puede fluir, y (ii) canales dispuestos alrededor del tubo, dichos canales abiertos en el tubo, caracterizado porque dicho proceso comprende: pasar la mezcla de reacción a través del tubo, y alimentar la ciclohexanona oxima a la mezcla de reacción a través de uno o más de dichos canales, donde el número de Reynolds Re de la mezcla de reacción que pasa por el tubo es > 5000 .
2. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, donde $Re > 10.000$
3. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 2, donde $w/W < 0.05$, en donde
 w = tasa de flujo (en m^3/s) de la ciclohexanona oxima que se alimenta a la mezcla de reacción a través de uno o más de dichos canales, y
 W = tasa de flujo (en m^3/s) de la mezcla de reacción que se pasa a través del tubo.
4. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde la relación v/V está entre 0.1 y 20, donde
 v = la velocidad (en m/s) a la cual la ciclohexanona oxima se alimenta a la mezcla de reacción,
 V = velocidad de la mezcla de reacción en el nivel donde dichos canales están abiertos en el tubo, V se define como W/A , donde W es la tasa de flujo (en m^3/s) de la mezcla de reacción que se alimenta al tubo y A es el área de la sección transversal del tubo (en m^2) en el nivel donde dichos canales están abiertos en el tubo.
5. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 4, donde v/V está entre 0.2 y 1.8.
6. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, donde el dispositivo de mezclado comprende uno o más cierres, uno o más de los canales se pueden cerrar con un cierre, y donde el proceso comprende seleccionar v/V ajustando el número de canales que se cierran con dichos cierres.
7. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, donde el tubo visto en la dirección del flujo, se estrecha, en una primera parte, a una garganta, y el tubo opcionalmente, se ensancha más allá de la garganta en una segunda parte.
8. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, donde la mezcla de reacción comprende SO_3 .

5

✓ 120

9. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 8, donde el contenido de SO_3 en la mezcla de reacción es al menos 2% en peso.

10. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, donde la relación M definida como $(n_{\text{SO}_3} + n_{\text{H}_2\text{SO}_4}) / n_{\text{cap}}$ está entre 1 y 2.2, donde

n_{SO_3} = cantidad de SO_3 en la mezcla de reacción, en moles,

$n_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ = cantidad de H_2SO_4 en la mezcla de reacción, en moles,

n_{cap} = cantidad de caprolactama en la mezcla de reacción, en moles

11. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, donde la temperatura de la mezcla de reacción está entre 50 y 130°C.

12. Un sistema para llevar a cabo un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, donde se proporciona un sistema de circulación, dicho sistema de circulación comprende (i) el dispositivo de mezclado, (ii) un enfriador para enfriar la mezcla de reacción, (iii) un circuito conector a través del cual la mezcla de reacción puede fluir desde el dispositivo de mezclado al enfriador, y desde la parte posterior del enfriador al dispositivo de mezclado y (iv) una bomba para mantener la mezcla de reacción en circulación, donde dicha bomba está corriente abajo del dispositivo de mezclado y corriente arriba del enfriador, visto en la dirección de flujo de la mezcla de reacción; y donde el proceso comprende la circulación de la mezcla de reacción del dispositivo de mezclado al enfriador y de la parte posterior del enfriador al dispositivo de mezclado.

13. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, donde el proceso comprende coleccionar la mezcla de reacción que deja el tubo en un recipiente coleccionador.

14. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 13 en donde el dispositivo de mezclado comprende cierres ajustables, y donde el tubo se conduce a través de la pared del recipiente coleccionador en un punto corriente abajo de los cierres visto en la dirección de flujo de la mezcla de reacción.

**SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
DIVISIÓN DE NUEVAS CREACIONES**

2020

Bogotá, D. C., 31 de mayo de 2010

Doctora

Dilia Rodríguez D'AlemánRepresentante **DSM IP ASSETS B.V.****ASUNTO**Radicación **05-128932**

Trámite 002

Evento 001

Actuación 430

Oficio

Folios 019

07722

Patente de Invención



Patente de Modelo de Utilidad



Vía Nacional



Vía PCT (fase nacional)



Cap. I



Cap. II



No. Sol. Internacional

PCT/EP2004/005338

Fecha de Presentación Interna.

17 de mayo de 2004

Como resultado del examen de fondo, realizado con fundamento en el artículo 45 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, se le comunica:

1. Documentos estudiados

- 1.1. Descripción: Folios: 8 a 37 tal como se radicó inicialmente
- 1.2. Reivindicaciones: Folios 38 a 44 tal como se radicó inicialmente
Folios 115 a 123 tal como se modificó el 16 de diciembre de 2009
- 1.3. Dibujos: Folios 45 a 47 tal como se radicó inicialmente
Folios 121 a 123 tal como se radicó inicialmente
- 1.4. Prioridad:
- | | | |
|------------|------------|----|
| 03076589.5 | 2003-05-23 | EP |
| 03076590.3 | 2003-05-23 | EP |
| 03076591.1 | 2003-05-23 | EP |
| 03076592.9 | 2003-05-23 | EP |

- 1.5. Argumentos del solicitante Folios: 115 a 117

2. Modificaciones (Artículo 34 D. 486 y Art. 22 Tratado PCT)

Se aceptan las modificaciones realizadas por el solicitante toda vez que no amplían el objeto inicial de la solicitud.

3. Respuesta a los argumentos del solicitante:

Son totalmente inaceptables los argumentos del solicitante dado que:

3.1. Está presentado en términos irrespetuosos hacia la oficina

El solicitante en su argumentación centra su argumentación con argumentos ofensivos y que buscan desprestigiar la labor del Examinador. Frases como "absurda la exigencia del Examinador", "si el Examinador hubiera leído", "(que) el Examinador se abstenga de hacer generalizaciones sin fundamento alguno", etc. buscan más una confrontación personal que una sustentación del por qué su solicitud merece que se le otorgue el privilegio solicitado.

El solicitante debe recordar que el Artículo 23 de la Constitución Política de Colombia establece que *"Toda persona tiene derecho a presentar peticiones **respetuosas** a las autoridades por motivos de interés general o particular y a obtener pronta resolución"* (resaltado de la oficina) y que según la Corte Constitucional en su Sentencia T-353/00 *"Elemento esencial del derecho de petición radica en que la persona que a él acude **formule sus solicitudes con el debido respeto hacia la autoridad**. De lo contrario, la obligación constitucional, que estaría a cargo del servidor o dependencia al cual se dirigió la petición, no nace a la vida jurídica. La falta de tal característica de la solicitud sustrae el caso de la regla general, que exige oportuna contestación, de fondo, sobre lo pedido. **En esos términos, si una solicitud irrespetuosa no es contestada, no se viola el derecho de petición**"* (resaltado de la oficina). De lo anterior se tiene que si el solicitante persiste en responder a esta oficina en términos inadecuados, se podrá considerar que no se ha dado respuesta al requerimiento hecho y que subsisten los impedimentos para la concesión del privilegio solicitado.

3.2. Sobre el concepto técnico y la respuesta a dicho concepto

El solicitante debe recordar que quién elabora el concepto técnico conoce del arte y conoce lo que escribe. Por lo mismo, en primer lugar, es totalmente inaceptable que el solicitante prohíba al técnico experto emitir su opinión técnica. En segundo lugar si se encuentra en desacuerdo con algún argumento técnico que lo sustente también técnicamente de forma respetuosa. En tercer lugar, la respuesta debe ser una respuesta técnica y no solo frases cargadas de subjetivismo que no aportan nada a una discusión técnica de altura. En cuarto lugar, quién responda deberá ser un técnico que también entienda del arte y no cualquier persona, pues como se verá las respuestas presentadas carecen de sustento técnico y demuestran desconocimiento de la materia.

3.3. Sobre la invalidez de las respuestas del solicitante al requerimiento hecho

- 3.3.1. Esta oficina había requerido al solicitante porque los dibujos no apoyan adecuadamente a la descripción, esto es las figuras 1 y 3 y que existen convenciones universales empleadas en ingeniería, especialmente ingeniería de diseño de procesos, para el diseño y elaboración de este tipo de figuras y sobre las que se sugiere al solicitante se apoye.

El solicitante responde:

- La figura no hace referencia al diseño de una planta
- Cualquier técnico con habilidad ordinaria entiende que las figuras están mostrando un esquema simple de un proceso industrial y nunca se refieren al diseño de una planta

- El solicitante considera absurda la exigencia del examinador de emplear símbolos convencionales en el diseño de plantas, ya que cualquier técnico con habilidad ordinaria puede entender sin mayor inconveniente las etapas del proceso de la solicitud.
- Los diagramas de flujo son por definición un conjunto de cajas y flechas que esquematizan de manera muy general los procesos ya sean industriales, de sistemas, de mercado, lógicos y demás.
- No es claro exactamente en que se basa el examinador para establecer que el diagrama de flujo, que es la forma más básica de esquematizar un proceso carece de claridad

Al respecto:

- Un ingeniero sabe que existen códigos internacionales para presentación de procesos industriales en forma esquemática.
- Los dibujos presentados no siguen ninguna forma universalmente aceptada
- Un ingeniero conoce que en la ingeniería de diseño de procesos existen varias formas de presentar procesos; desde diagramas de flujo hasta esquemas de planta
- Esta oficina nunca le dijo al solicitante que hiciera el diseño de una planta. Se le dijo que siguiera las normas que conoce un ingeniero cuando diseña o estudia una planta; esto incluye diagramas de flujo.
- La legislación establece que la descripción debe ser lo suficientemente clara y completa y para que una persona capacitada en la materia técnica correspondiente pueda ejecutarla. La persona capacitada es un ingeniero y la solicitud debe ser presentada en términos de ingeniería y no de cualquier forma como se le ocurra a cualquiera.
- Si bien nunca dijo esta oficina que era imposible entender el esquema propuesto por el solicitante, definitivamente los dibujos no vienen hechos para ingenieros. El problema radica en la claridad de la solicitud.
- Definitivamente la respuesta dada a esta oficina tampoco viene hecha por ingenieros ni para ingenieros.
- Esta oficina sugirió como apoyo las convenciones universales empleadas en ingeniería, especialmente ingeniería de diseño de procesos, para el diseño y elaboración de este tipo de figuras. La ingeniería de diseño de procesos es una rama de la ingeniería; no se le está diciendo que diseñe una planta. Se le está diciendo que haga su diagrama de flujo de acuerdo a las normas establecidas por esta rama de la ingeniería.
- Las definiciones dadas por el solicitante, además de inexistentes son totalmente absurdas. Que los diagramas de flujo sean por definición un conjunto de cajas y flechas que esquematizan de manera muy general los procesos, no se trata de una definición dada por ingeniero alguno; se trata de una apreciación subjetiva e irresponsable dada por una persona que desconoce de la materia
- Un diagrama de flujo es una representación gráfica de un algoritmo; se utiliza en disciplinas como la programación, la economía, los procesos industriales y la psicología cognitiva. Estos diagramas utilizan símbolos con significados bien definidos que representan los pasos del algoritmo, y representan el flujo de ejecución mediante flechas que conectan los puntos de inicio y de término. Existen dos tipos de diagramas de flujo: los de bloque y los de detalle; cada uno tiene su propia forma de presentación.
- El examinador puede exigir que los dibujos se presenten de forma adecuada, o por lo menos para que quede presentado ante un experto en

el materia esto es un ingeniero, dado que como no viene con una convención universal el experto medio se ve en la obligación de tratar de interpretar lo que quiso decir el solicitante tornando difícil la lectura del documento. Si en cambio el solicitante hubiera presentado el diagrama con las convenciones establecidas, su lectura es expedita y los dibujos apoyan mucho más fácilmente el estudio de la solicitud.

- En el primer concepto técnico solo se sugirió al solicitante que empleará las convenciones de presentación de este tipo de esquemas. Dada la respuesta del solicitante y vista la necesidad de que los dibujos sean claros, el solicitante deberá ajustarse a dichas normas.
- Se sugiere al solicitante observar las anterioridades para que pueda apreciar formas universalmente aceptadas de presentación de diagramas de flujo de procesos. La visualización de dichos diagramas facilita enormemente el estudio del documento y le da claridad a su contenido, algo que no sucede en la presente solicitud.

3.3.2. Esta oficina había objetado por obvio lo que el solicitante pretende proteger, dado que cualquier técnico conoce que se busca el régimen turbulento para mejorar las reacciones químicas. En el memorial de respuesta, se le solicita al examinador que se abstenga de hacer generalizaciones sin fundamento alguno refiriéndose a dicho cuestionamiento.

En primer lugar el solicitante no le puede prohibir al examinador técnico que dé su concepto técnico. Si discrepa en algo, objételo en términos respetuosos y técnicos, no con apreciaciones subjetivas ni con prohibiciones.

En segundo lugar, un ingeniero que conozca de reacciones químicas (esto es preferiblemente un ingeniero químico) conoce que en una reacción química se prefiere el flujo turbulento. Un ingeniero que sí sepa del arte conoce que el flujo turbulento permite la aceleración de reacciones químicas. Lo que el solicitante llama una generalización del examinador, la encuentra cualquier persona que sí entienda del arte en libros técnicos básicos de ingeniería. Se tiene como ejemplo el libro "Mecánica de fluidos aplicada" de Robert L. Mott de 1996, (se anexa copia) libro de texto de los primeros semestres de universidades que manejen el área de ingeniería de procesos. En el mencionado libro de forma explícita se afirma "Efectivamente, una importante razón para crear un flujo turbulento es promover la mezcla en aplicaciones como...2. Aceleración de reacciones químicas". Cualquier persona podrá encontrar esta afirmación en un amplio número de textos básicos de ingeniería. Por consiguiente, ni es una apreciación personal del examinador ni es una afirmación sin fundamento.

En tercer lugar, se pide nuevamente que quién responda los requerimientos técnicos de la materia, sea alguien que conozca del arte, para no discutir apreciaciones subjetivas ni elementos básicos de ingeniería.

4. Objeto de la invención

- Título de la solicitud (folio 1)
Proceso para la Preparación de Caprolactama por mezcla de Ciclohexanona Oxima a una Mezcla de Reacción
- Las reivindicaciones 1 a 14 de la solicitud en estudio se refieren a **Un proceso para preparar caprolactama por mezcla de ciclohexanona oxima a una**

mezcla de reacción que comprende caprolactama y ácido sulfúrico usando un dispositivo de mezclado, dicho dispositivo de mezclado, comprende (i) un tubo a través del cual la mezcla de reacción puede fluir, y (ii) canales dispuestos alrededor del tubo, dichos canales abiertos en el tubo, caracterizado porque dicho proceso comprende: pasar la mezcla de reacción a través del tubo, y alimentar la ciclohexanona oxima a la mezcla de reacción a través de uno o más de dichos canales, donde el número de Reynolds de la mezcla de reacción que pasa por el tubo es >5000

- El anterior procedimiento busca mejorar la reacción de producción de caprolactama mediante el reordenamiento de Beckmann.
- La Clasificación Internacional de Patentes (IPC) para esta solicitud es C07D201/04.

5. De la solicitud de Patente

5.1. Descripción (Artículo 28 D. 486)

La descripción de la solicitud en estudio presenta los siguientes defectos:

- Los dibujos no apoyan adecuadamente a la descripción, esto es las figuras 1 y 3. Existen convenciones universales empleadas en ingeniería, especialmente en ingeniería de diseño de procesos, para el diseño y elaboración de este tipo de figuras y sobre las que se sugiere al solicitante se apoye.

Por lo anterior, la descripción no cumple con el requisito de claridad y/o divulgación completa que permita su comprensión y ejecución de acuerdo al art. 28 de la Decisión 486 y/o art. 22 del Tratado PCT

6. Determinación del Estado de la Técnica

- La fecha que se ha tenido en cuenta para determinar el estado de la técnica es 23 de mayo de 2003
- Teniendo en cuenta la fecha indicada se realizó la búsqueda en el estado de la técnica de documentos relacionados con la solicitud encontrándose los siguientes documentos más relevantes:

Nº	Documento	Título	Fecha de publicación*
D1	GB1105805	Production of lactams	13.03.1968
D2	GB 1240756	Mixing apparatus	28.07.1971
D3	GB 1581788	Process for preparing lactams from cyclic oximes	17.12.1980
D4	US 3914217	Process for the preparation of lactams	21.10.1975
D5	US 3553204	Process for the continuous manufacture of lactams	05.01.1971
D6	Octave Levenspiel	Ingeniería de las reacciones químicas	1986
D7	Robert L. Mott	Mecánica de fluidos aplicada	1996
D8	EP 0 989 117	Procédé de préparation de lactames à partir des cycloalcanones oximes correspondants	29.03.2000
D9	US 3 312 612	Ketoxime production	04.04.1967
D10	GB 1 159 638	Preparation of lactams and ketones by reaction of carbon monoxide with nitrocycloalkane	08.03.1968

7. Análisis de patentabilidad (Artículo 14 D. 486)

El solicitante pretende que se le proteja un proceso para mejorar el rendimiento en la preparación de caprolactama por el rearreglo de Beckmann donde la reacción se lleva a cabo en condiciones de flujo turbulento, esto es a Reynolds superiores a 5000.

La mencionada reacción de Beckmann es muy conocida por los técnicos y se han hecho múltiples variantes de la misma.

El documento D1 ilustra una reacción de Beckmann como la que quiere proteger el solicitante. Si bien la anterioridad no es explícita en afirmar que se trata de un flujo turbulento o que tiene un Reynolds superior a 5000, sí centra su objetivo en lograr muy altas velocidades (3 -15 m/s) y un mezclado muy rápido mediante boquillas, mejorando el rendimiento de la reacción. Sin embargo, un técnico que entienda del arte conoce que un aumento en la velocidad inmediatamente causa que el número de Reynolds aumente proporcionalmente; por consiguiente si el objetivo en la anterioridad es aumentar de forma significativa la velocidad de los reactantes un técnico inmediatamente considera que el Reynolds aumentará también significativamente, principalmente para alcanzar el flujo turbulento.

El documento D2 enuncia un aparato, principalmente para la reacción de Beckmann. El documento establece claramente que las velocidades influyen directamente en el mezclado de los reactantes y que un técnico considera el flujo turbulento porque bajo dichas condiciones el mezclado de los reactantes es más sencillo (columna 2 líneas 69 a 74). Ahora bien contrario a la tergiversación hecha por el solicitante en su memorial, el presente documento D2 enuncia que en ocasiones no es posible lograr el flujo turbulento porque la viscosidad de los reactantes no permite lograr dicho flujo (columna 2 líneas 70 a 81); sin embargo, pretende en dicho documento lograr baja turbulencia (columna 1 línea 18). No es que el flujo laminar sea deseable como erróneamente lo enuncia el solicitante, al contrario, es un problema como lo señala el antecedente (columna 4); se pretende lograr por lo menos baja turbulencia (columna 1 línea 18) (un técnico que conozca entiende que se habla de Reynolds cercanos y superiores a 5000) y quitar los problemas que conlleva una mezcla en flujo laminar (columna 4 línea 20).

El documento D3 también relaciona un rearreglo de Beckmann. Si bien aquí no se menciona explícitamente flujos turbulentos enuncia movimientos ciclónicos dentro de la tubería en donde sucede la reacción. Los movimientos ciclónicos buscan mejorar las condiciones de mezcla de los reactantes y esto se da en flujos donde la mezcla alcance movimientos turbulentos y Reynolds superiores a 5000. Por consiguiente, a pesar que la anterioridad no refiere explícitamente Reynolds superiores a 5000 un técnico consideraría inmediatamente dicha posibilidad al hablar de movimientos ciclónicos de mezcla.

D4 enuncia un tipo de reacción del rearreglo de Beckmann. Si bien no menciona la velocidad o el tipo de flujo de forma explícita, al combinar este documento con uno cualquiera de D6, D7, D8 D9 o D10 se obtiene lo que el solicitante pretende se le proteja.

D5 también enuncia una reacción por el rearreglo de Beckmann efectuada a "altas velocidades". Si bien no es una expresión precisa, un técnico entiende que se busca mejorar la mezcla de los reactantes buscando un flujo turbulento que se logra con altas velocidades.

Ahora bien D6 ilustra como se diseñan las reacciones químicas. Un técnico que conozca del arte entiende que para mezclar dos reactantes lo mejor es llevarlo a flujo

turbulento, ya que en flujo laminar (por ejemplo como cuando los fluidos son muy viscosos) se forman capas o fibras de un fluido en el otro lo que no permite que interactúen los reactantes.

Otro documento que ilustra bien lo que conoce un técnico que entienda del arte es D7. Allí explícitamente se afirma que se crean flujos turbulentos para acelerar las reacciones químicas. De la misma forma cualquier técnico básico expondrá que el flujo laminar es un problema en lugar de una condición deseable.

Por último, D8, D9, y D10 son explícitos en manejar el rearreglo de Beckmann con Reynolds superiores a 5 000. D8 columna 2, reivindicación 6 relaciona más de 10000. D9 relaciona en la columna 2 Reynolds del orden de 11000. D10 entre 5000 y 10000 o entre 10000 y 100000.

Las reacciones químicas se ven afectadas por el grado de mezcla de los reactivos, más aún si se encuentran en la misma fase; el no contacto entre los reactivos causa la ineficiencia de la reacción. Cualquier técnico medio conoce y la literatura básica refiere (por ejemplo el documento citado aquí como D6) que los problemas más importantes en las reacciones con mezcla de fluidos son el grado de segregación del fluido (si la mezcla se realiza a nivel microscópico o macroscópico) y el tiempo que tarda en realizarse la mezcla.

El número de Reynolds es un número adimensional utilizado en mecánica de fluidos, diseño de reactores y fenómenos de transporte para caracterizar el movimiento de un fluido. Cualquier técnico medio conoce que para valores del número de Reynolds menores a 2000 el flujo se mantiene estacionario y se comporta como si estuviera formado por láminas delgadas, que interactúan solo en base a esfuerzos tangenciales, por eso a este flujo se le llama flujo laminar. Para valores del número de Reynolds entre 2000 y 4000 los fluidos pierden estabilidad formando pequeñas ondulaciones variables en el tiempo, manteniéndose sin embargo delgada; este régimen se denomina de transición. Para valores superiores a 4000 se encuentra el régimen llamado turbulento, caracterizado por un movimiento desordenado, no estacionario y tridimensional.

Cuando los reactantes son fluidos, al mezclarse frecuentemente se forman capas o fibras de un fluido dentro de otro; nótese que coincide con la definición de flujo laminar. Por consiguiente, la reacción no es homogénea, es incompleta y es totalmente ineficiente.

Es siempre deseable una relación de flujo turbulento para que los reactantes interactúen de mejor forma en una mezcla que se más rápida y más íntima; esto es conocido por cualquier experto en el arte. Por consiguiente es deseable para cualquier técnico un Reynolds superior a 4000

Por consiguiente la propuesta del solicitante en su reivindicación 1 resulta evidente.

8. Conclusión:

Los requisitos de patentabilidad de la presente solicitud se encuentran afectados así:

N°	Documento N°	Reivindicaciones afectadas	Requisito que afecta
D1	GB 1105805	1 -14	Novedad
			Nivel Inventivo
D2	GB 1240756	1 -14	Novedad
			Nivel Inventivo
D3	GB 1581788	1 -14	Novedad
			Nivel Inventivo
D4	US 3914217	1 -14	Nivel Inventivo
D5	US 3553204	1 -14	Novedad
			Nivel Inventivo
D6	Octave Levenspiel	1 -14	Nivel Inventivo
D7	Robert L. Mott	1 -14	Nivel Inventivo
D8	EP 0 989 117	1 -14	Novedad
			Nivel Inventivo
D9	US 3 312 612	1 -14	Novedad
			Nivel Inventivo
D10	GB 1 159 638	1 -14	Novedad
			Nivel Inventivo

En cumplimiento del artículo 45 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, se le indica que debe dar respuesta dentro del término de SESENTA días contados a partir de la fecha de notificación de la presente comunicación. **En caso de no dar respuesta al presente requerimiento, o si a pesar de la respuesta subsistieran los impedimentos para la concesión, se denegará la patente.**

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 Carmonza Céspedes de Vergel
 Directora de Nuevas Creaciones (C)

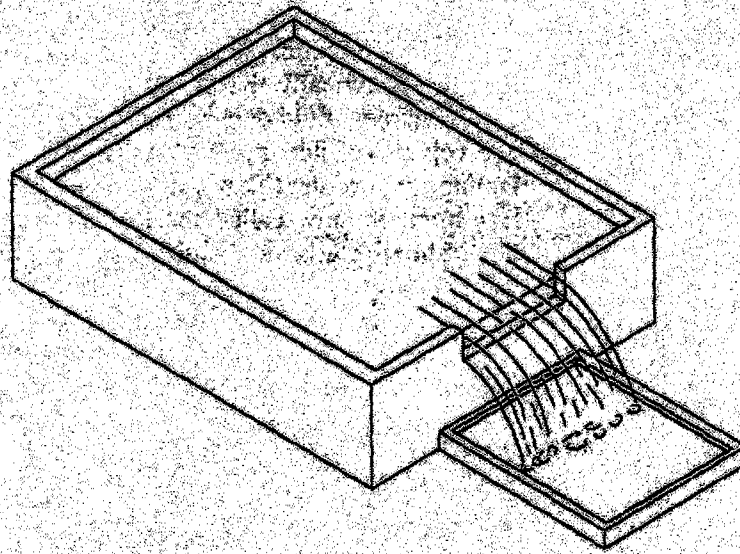
Concepto Técnico No. **1950**

Examinador Técnico **202003**

El anterior requerimiento fue notificado por fijación en lista, de fecha 11 JUN 2010

124
134

FIGURA 8.3 Flujo tranquilo (laminar) sobre un muro.



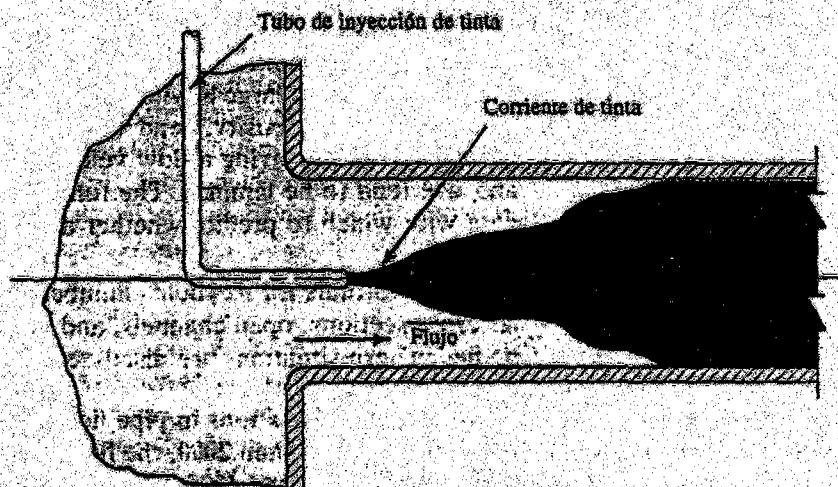
Efectivamente, una importante razón para crear un flujo turbulento es promover la mezcla en aplicaciones como:

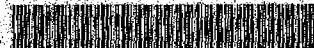
1. Mezcla de dos o más fluidos.
2. Aceleración de reacciones químicas.
3. Aumento de la transferencia de calor hacia un fluido o fuera de éste.

8.3 NÚMERO DE REYNOLDS

El comportamiento de un fluido, particularmente con respecto a las pérdidas de energía, depende bastante de si el flujo es laminar o turbulento, como se verá en el capítulo 9. Por esta razón deseamos tener medios para predecir el tipo de flujo sin tener necesidad de observarlo. En efecto, la observación directa es imposible para fluidos que se encuentran en conductos opacos. Se puede mostrar experimental-

FIGURA 8.4 Corriente de tinta que se mezcla en un flujo turbulento.





(11) **EP 0 989 117 A1**

(12) **DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

(43) Date de publication: **29.03.2000** Bulletin 2000/13 (51) Int. Cl. 7: **C07D 201/04**

(21) Numéro de dépôt: **99402107.9**

(22) Date de dépôt: **24.08.1999**

(84) Etats contractants désignés:
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LU
MC NL PT SE
 Etats d'extension désignés:
AL LT LV MK RO SI

(72) Inventeur: **OLLIER, Jean**
94260 Andry (FR)

(74) Mandataire: **Nedi, Henry et al**
Elf Atochem S.A.,
DCRD/DPI,
Cours Michelet,
La Défense 10
92091 Paris La Défense Cedex (FR)

(30) Priorité: **21.03.1998** **FR 9811733**

(71) Demandeur: **ELF ATOCHEM S.A.**
92600 Futeaux, Haute-de-Seine (FR)

(54) **Procédé de préparation de lactames à partir des cycloalcanones oximes correspondantes**

(57) L'invention a pour objet un procédé de préparation de lactames contenant 6 à 12 atomes de carbone à partir des oximes de cycloalcanone correspondantes

par transposition selon la réaction de Beckmann en présence d'acide, ledit procédé étant caractérisé en ce que l'on utilise l'acide méthanesulfonique.

Description

[0001] La présente invention se rapporte à la préparation de lactames qui sont utilisés comme monomères de base des polyamides. Plus précisément, elle concerne un procédé de préparation de lactames à partir des cycloalcanone oximes correspondantes par transposition selon la réaction de Beckmann dans lequel on utilise l'acide méthanesulfonique.

[0002] La réaction de transposition selon Beckmann qui consiste à convertir des cétooximes en amides substitués correspondants au moyen de réactifs acides est connue depuis fort longtemps.

[0003] Cette réaction est mise à profit pour la production industrielle de lactames à partir de cétooximes cycliques, plus particulièrement pour former le caprolactame et le laurylactame qui sont les monomères de base des polyamides 6 et 12 respectivement.

[0004] Pour effectuer la transposition de Beckmann, on a proposé d'utiliser différents réactifs acides.

[0005] On a décrit l'utilisation d'acide sulfurique seul (voir DE-B-15 45 663 et FR-A-2 417 501) ou en mélange avec de l'acide trifluoroacétique (voir JP-A-51034135) ou du trioxyde de soufre et de l'acide chlorosulfonique (voir JP-A-57001660).

[0006] On a proposé d'employer l'acide phosphorique (voir CH-A-533402 et JP-A-62149665) ou l'acide polyphosphorique (voir DE-B-1 545 617).

[0007] On a aussi décrit l'usage d'acide acétique (voir CH-A-364212), d'un mélange d'acide acétique et d'acide cyanurique (voir JP-B-71023740), d'un mélange d'acide acétique et d'acétone (voir JP-A-51004163), d'un mélange d'acide acétique, d'acétone et d'un catalyseur fluore (voir JP-A-51004164) et d'un mélange d'acide acétique ou d'anhydride acétique et d'acide fluorhydrique (voir US-A-3 380 142).

[0008] Enfin, on a proposé d'utiliser de l'acide chlorhydrique conjointement avec un solvant organique polaire (voir DE-A-1626478) ou avec un catalyseur, par exemple un sel métallique (voir US-A-3 904 608) ou un mélange de silice et d'alumine.

[0009] L'acide le plus largement employé sur le plan industriel est de loin l'acide sulfurique. Ce dernier n'est cependant pas exempt d'inconvénients.

[0010] Il est connu que, dans les conditions de température de la transposition (supérieure à 135°C), l'acide sulfurique est un facteur favorisant l'apparition de réactions parasites d'hydrolyse. Cette hydrolyse se produit sur le cycloalcanone oxime de départ qu'elle transforme en acide aminé. D'autre part, il en résulte une diminution de la production de lactame et des difficultés supplémentaires dans les étapes subséquentes de séparation et de purification du lactame.

[0011] Lorsque l'oxime à traiter renferme un solvant chloré résiduel venant de l'étape précédente, comme c'est notamment le cas lorsqu'on procède par photoni-

trisation de cycloalcanone, deux réactions parasites ap-

paraissent.

[0012] La première réaction induit une décomposition partielle de l'acide sulfurique avec libération de dioxyde de soufre. Au cours des différentes opérations de recyclage de la phase organique contenant le cycloalcanone n'ayant pas réagi, la teneur en dioxyde de soufre augmente ce qui a pour effet de ralentir la réaction de photoni-

trisation.

[0013] La deuxième réaction parasite provoque une décomposition du solvant chloré résiduel en phosgène toxique pour l'homme.

[0014] Enfin, tous les effluents contenant de l'acide sulfurique générés par le procédé industriel ne peuvent être recyclés qu'au prix d'un traitement long, difficile et coûteux.

[0015] Il a maintenant été trouvé que l'on peut pallier les inconvénients précités, et contribuer ainsi à améliorer la rentabilité de l'industrie, en remplaçant l'acide sulfurique par l'acide méthanesulfonique.

[0016] L'invention a donc pour objet un nouveau procédé de préparation de lactames contenant 6 à 12 atomes de carbone à partir des cycloalcanone oximes correspondantes par transposition selon la réaction de Beckmann, ce procédé étant caractérisé en ce que l'acide mis en œuvre est l'acide méthanesulfonique.

[0017] La transposition de Beckmann est généralement mise en œuvre dans un réacteur opérant à chaud et sous une agitation vigoureuse.

[0018] Le cycloalcanone oxime est généralement introduit dans le réacteur sous la forme d'une solution contenant 10 à 40 % en poids d'oxime, de préférence 25 à 35 %, dans l'acide méthanesulfonique.

[0019] Pour des raisons évidentes de sécurité liées à la très forte exothermicité de la réaction, on préfère introduire la solution d'oxime dans un réacteur qui contient un volume adéquat d'acide méthanesulfonique maintenu à la température requise pour la effectuer la transposition. Ce volume peut, comme le sait l'homme du métier, varier dans une large mesure selon que la réaction est mise en œuvre de manière continue ou discontinue.

[0020] Le titre pondéral de l'acide méthanesulfonique est généralement compris entre 70 et 90 %, de préférence 85 et 95 %.

[0021] On procède en général à une température comprise entre 120 et 180°C, de préférence 140 et 160°C, et pendant une durée telle que le temps de séjour dans le réacteur varie de 2 minutes à 1 heure, de préférence 15 à 30 minutes.

[0022] La transposition est mise en œuvre sous une agitation vigoureuse. Dans la présente invention, l'expression "agitation vigoureuse" s'entend d'une agitation présentant un nombre de Reynolds (Re) supérieur à 10000, calculé selon la formule:

$$Re = \frac{\rho \cdot n \cdot D^2}{\eta}$$



US 6,252,065 B1

(12) United States Patent
Ollivier**(35) Patent No.: US 6,252,065 B1**
(45) Date of Patent: Jun. 26, 2001**(54) PROCESS FOR THE PREPARATION OF LACTAMS FROM THE CORRESPONDING CYCLOALKANONE OXIMES****(75) Inventor:** Jean Ollivier, Andy (FR)**(73) Assignee:** Elf Atochem, S.A. (FR)**(*) Notice:** Subject to any disclaimer, the term of this patent is extended or adjusted under 35 U.S.C. 154(b) by 0 days.

This patent is subject to a terminal disclaimer.

(21) Appl. No.: 09/400,994**(22) Filed:** Sep. 21, 1999**(30) Foreign Application Priority Data**

Sep. 21, 1998 (FR) 98 11733

(51) Int. Cl.: C07D 223/02; C07D 301/04**(52) U.S. Cl.:** 540/464; 540/535; 540/536**(58) Field of Search:** 540/464; 535; 540/536**(56) References Cited****U.S. PATENT DOCUMENTS**2,771,199 10/1958 Huber 260/230.3
4,211,760 * 7/1980 Michel et al. 260/230.3
4,689,412 * 6/1987 Radenmacher et al. 540/464**FOREIGN PATENT DOCUMENTS**

2 457 503 9/1979 (FR)

* cited by examiner

Primary Examiner: Bruce Kille**(74) Attorney, Agent, or Firm:** Millen, White, Zelano & Branigan, P.C.**(57) ABSTRACT**

For the preparation of lactams comprising 6 to 12 carbon atoms from the corresponding cycloalkanone oximes by rearrangement according to the Beckmann reaction in the presence of acid, the process is characterized in that use is made of methanesulphonic acid.

21 Claims, No Drawings**1**
PROCESS FOR THE PREPARATION OF LACTAMS FROM THE CORRESPONDING CYCLOALKANONE OXIMES**CROSS-REFERENCE TO RELATED APPLICATION**

This application is related to a concurrently filed and commonly owned application entitled "Process for the Preparation of Lauryllactam by Photomitrosation of Cyclododecane and Beckmann Rearrangement in the Presence of Methanesulphonic Acid", by Ollivier et al., based on French application 98/11734 filed on Sep. 21, 1998, respectively.

FIELD OF THE INVENTION

The present invention relates to the preparation of lactams which are used as base monomers for polyamides. More specifically, it relates to a process for the preparation of lactams from the corresponding cycloalkanone oximes by rearrangement according to the Beckmann reaction, in which process methanesulphonic acid is used.

BACKGROUND OF THE INVENTION

The Beckmann rearrangement reaction, which consists in converting ketoximes to the corresponding substituted amides by means of acidic reagents, has been known for a very long time.

This reaction is taken advantage of in the industrial production of lactams from cyclic ketoximes, more particularly in order to form caprolactam and lauryllactam, which are base monomers of polyamide-6 and polyamide-12 respectively.

Provision has been made for the use of various acidic reagents in carrying out the Beckmann rearrangement.

The use of sulphuric acid, alone (see DE-B-15 45 658 and FR-A-2 402 501) or as a mixture with trifluoroacetic acid (see JP-A-51034183) or sulphur trioxide and chlorosulphonic acid (see JP-A-57091660).

Provision has been made for the use of phosphoric acid (see CH-A-530402 and JP-A-62349465) or polyphosphoric acid (see DE-B-1 545 617).

The use has also been disclosed of acetic acid (see CH-A-594217), of a mixture of acetic acid and cyanuric acid (see JP-B-71023740), of a mixture of acetic acid and acetone (see JP-A-51004163), of a mixture of acetic acid, acetone and a fluorinated catalyst (see JP-A-51004164) and of a mixture of acetic acid or acetic anhydride and hydrofluoric acid (see U.S. Pat. No. 3,609,142).

Finally, provision has been made for the use of hydrochloric acid in conjunction with a polar organic solvent (see DE-A-1620438) or with a catalyst, for example a metal salt (see U.S. Pat. No. 3,904,608) or a mixture of silica and alumina.

Sulphuric acid is by far the most commonly employed acid on an industrial scale. However, sulphuric acid is not without disadvantages.

It is known that, under the temperature conditions of the rearrangement (greater than 135° C.), sulphuric acid is a factor which promotes the appearance of hydrolysis side reactions. This hydrolysis takes place on the starting cycloalkanone oxime, which it converts to ketone, on the one hand, and on the final lactam, which it converts to amino acid, on the other hand. This results in a decrease in the production of lactam and additional difficulties in the subsequent stages of separation and purification of the lactam.

US 6,252,065 B1

When the oxime to be treated comprises a residual chlorinated solvent originating from the preceding stage, as is in particular the case when photomitrosation of cycloalkane is involved, two side reactions appear.

The first reaction leads to partial decomposition of the sulphuric acid with release of sulphur dioxide. During the various operations of recycling the organic phase comprising the unreacted cycloalkane, the content of sulphur dioxide increases, the effect of which is to slow down the photomitrosation reaction.

The second side reaction causes decomposition of the residual chlorinated solvent to phosgene, which is toxic to man.

Finally, all the effluents comprising sulphuric acid which are generated by the industrial process can only be recycled at the price of a lengthy, difficult and expensive treatment.

SUMMARY OF THE INVENTION

It has now been found that the abovementioned disadvantages can be mitigated and thus that it is possible to contribute to improving the profitability of the industrial plant by replacing sulphuric acid with methanesulphonic acid.

The subject-matter of the invention is therefore a novel process for the preparation of lactams comprising 6 to 12 carbon atoms from the corresponding cycloalkanone oximes by rearrangement according to the Beckmann reaction, this process being characterized in that the acid employed is methanesulphonic acid.

The Beckmann rearrangement is generally carried out in a reactor operating under hot conditions and with vigorous stirring.

The cycloalkanone oxime is generally introduced into the reactor in the form of a solution comprising 10 to 40% by weight of oxime, preferably 25 to 35%, in methanesulphonic acid.

For obvious reasons of safety related to the very high exothermicity of the reaction, it is preferable to introduce the oxime solution into a reactor which comprises an appropriate volume of methanesulphonic acid maintained at the temperature required for carrying out the rearrangement. This volume can, as is known to a person skilled in the art, vary within a wide range according to whether the reaction is carried out continuously or batchwise.

The strength, by weight of the methanesulphonic acid is generally between 70 and 90%, preferably 95 and 99%.

The reaction is generally carried out at a temperature of between 120 and 180° C., preferably 140 and 160° C., and for a period of time such that the residence time in the reactor varies from 2 minutes to 1 hour, preferably 15 to 30 minutes.

The rearrangement is carried out with vigorous stirring. In the present invention, the expression "vigorous stirring" is understood to mean stirring which exhibits a Reynolds number (Re) of greater than 10,000, calculated according to the formula:

$$Re = \frac{D \cdot n}{\eta}$$

in which

D is the diameter of the stirring component

n is the number of revolutions per second

p is the density of the reaction mixture

 η is the viscosity of the reaction mixture.

On conclusion of the reaction, the lactam is recovered in the methanesulphonic acid. This solution is generally sub-

EIP 989117

107
137

3

jected to one or more separation and purification stages well known to a person skilled in the art. The recovered methanesulphonic acid can easily be purified, for example by simple distillation, in order to be able to recycle it in the process.

The examples which follow make it possible to illustrate the invention.

EXAMPLE 1

231 g of a solution comprising 31% by weight of cyclodecanone oxime (0.385 mol) in methanesulphonic acid are added over 1 hour to 100 g of 90% by weight methanesulphonic acid, which acid is maintained at 120° C. with stirring (Re=10,000). The reaction mixture is brought to 135-140° C. for 1 hour in order to bring the rearrangement to completion.

At the end of the reaction, 70.9 g of lauryllactam are recovered (yield: 99%). No trace of amino acid resulting from the hydrolysis of lauryllactam is found.

EXAMPLE 2 (COMPARATIVE)

250 g of a solution comprising 30% by weight of cyclodecanone oxime (0.38 mol) in sulphuric acid are added over one hour to 100 g of 98% by weight sulphuric acid, which acid is maintained at 120° C. with stirring (Re=10,000).

After reacting for 1 hour at 135-140° C., 75.12 g of lauryllactam are recovered (yield: 97.5%).

In addition, the reaction mixture comprises 1.125 g of cyclodecanone and 0.75 g of 12-aminodecanoic acid.

1.44 g of sulphur dioxide are produced. The rearrangement gases comprise phosgene.

EXAMPLE 3

225 g of a solution comprising 35% by weight of cyclodecanone oxime (0.697 mol) in methanesulphonic acid are added over 1 hour to 100 g of 90% by weight methanesulphonic acid, which acid is maintained at 120° C. with stirring (Re=10,000). The reaction mixture is brought to 135-140° C. for 1 hour in order to bring the rearrangement to completion.

At the end of the reaction, 77.96 g of caprolactam are recovered (yield: 99%). No trace of amino acid resulting from hydrolysis of the caprolactam is found.

EXAMPLE 4 (COMPARATIVE)

228 g of a solution comprising 35% by weight of cyclodecanone oxime (0.706 mol) in sulphuric acid are added over one hour to 100 g of 98% by weight sulphuric acid, which acid is maintained at 120° C. with stirring (Re=10,000).

After reacting for 1 hour at 135-140° C., 78.2 g of caprolactam are recovered (yield: 98%).

In addition, the reaction mixture comprises 1.125 g of cyclodecanone and 0.75 g of 12-aminodecanoic acid.

1.4 g of sulphur dioxide are produced. The rearrangement gases comprise 20 ppm of phosgene.

Whereas the acid employed is advantageously methanesulphonic acid, it is also contemplated that the methanesulphonic acid may be mixed with other acids so long as the net effect is not to lose all the beneficial effects associated with the use of methanesulphonic acid.

The preceding examples can be repeated with similar success by substituting the generically or specifically described reactants and/or operating conditions of this

4

invention for those used in the preceding examples. Also, the preceding specific embodiments are to be construed as merely illustrative, and not limitative of the remainder of the disclosure in any way whatsoever.

The entire disclosure of all applications, patents and publications, cited above and below, and of corresponding French application 98/11732, are hereby incorporated by reference.

From the foregoing description, one skilled in the art can easily ascertain the essential characteristics of this invention, and without departing from the spirit and scope thereof, can make various changes and modifications of the invention to adapt it to various usages and conditions.

What is claimed is:

1. In a process for the preparation of lactams comprising 6 to 12 carbon atoms from the corresponding cycloalkanone oximes by rearrangement according to the Beckmann reaction in the presence of acid, the improvement wherein said acid comprises methanesulphonic acid.

2. A process according to claim 1, wherein the cycloalkanone oxime is in the form of a solution comprising 10 to 40% by weight of oxime in methanesulphonic acid.

3. A process according to claim 2, wherein the solution comprises 25 to 35% by weight of oxime.

4. A process according to claim 1, wherein the methanesulphonic acid is of a strength by weight of between 70 and 90%.

5. A process according to claim 1, wherein the reaction is carried out at a temperature of between 120 and 160° C.

6. A process according to claim 1, wherein the reaction is carried out with stirring which exhibits a Reynolds number of greater than 10,000.

7. A process according to claim 3, the methanesulphonic acid is of a strength by weight of between 70 and 90%.

8. A process according to claim 2, wherein the reaction is carried out at a temperature of between 120 and 160° C.

9. A process according to claim 2, wherein the reaction is carried out with stirring which exhibits a Reynolds number of greater than 10,000.

10. A process according to claim 5, wherein the reaction is carried out with stirring which exhibits a Reynolds number of greater than 10,000.

11. A process according to claim 1, for preparing lauryllactam.

12. A process according to claim 1, for preparing caprolactam.

13. A process according to claim 8, for preparing lauryllactam.

14. A process according to claim 9, for preparing lauryllactam.

15. A process according to claim 10, for preparing lauryllactam.

16. A process according to claim 1, wherein the methanesulphonic acid is of a strength by weight of between 95 and 99%.

17. A process according to claim 1, wherein the reaction is carried out at a temperature of between 140 and 160° C.

18. A process according to claim 1, wherein the residence time is from 2-60 minutes.

19. A process according to claim 1, wherein the residence time is from 15-30 minutes.

20. In a process for the preparation of lactams comprising 6 to 12 carbon atoms from the corresponding cycloalkanone oximes by rearrangement according to the Beckmann reaction in the presence of acid, the improvement wherein said acid consists essentially of methanesulphonic acid.

21. A process according to claim 1, free of sulfuric acid.

* * * * *

158

United States Patent Office

3,312,612
Patented Apr. 4, 1967

3,312,612

KETOXIME PRODUCTION

Chai Y. Choo, Piquette, N.J., assignor to Halcon International, Inc., a corporation of Delaware
No Drawing. Filed Jan. 24, 1963, Ser. No. 255,757
9 Claims. (Cl. 204-162)

This invention relates to an improved process for the production of ketoximes from cyclic paraffins and more particularly to the production of such ketoximes by the reaction of such paraffins with nitrosating agents such as nitrosyl chloride and hydrogen chloride, or hydrogen chloride and nitrogen dioxide and nitric oxide, or the like, in the presence of active light and an intensity of agitation equal to at least 0.1 H.P. per 1000 gal. of liquid.

It is known that ketoximes can be recovered from the photochemical reaction products of nitrosyl chloride with cycloaliphatic hydrocarbons. However, in usual operation, serious fouling occurs on the reactor walls and interferes with light transmission. This results in troublesome maintenance problems and also lowers efficiency. The art is confronted by the problem of providing more economical and efficient processes for producing such oximes or their hydrochlorides.

The discoveries associated with the invention and relating to the solution of the above problems, and the objects achieved in accordance with the invention as set forth herein include the provision of:

a process for the production of ketoxime materials wherein a normally liquid cyclic paraffinic compound is reacted with nitrosating agent in the presence of active light including the improvement which comprises agitating the reaction mixture at a degree of agitation equal to at least 0.1 H.P. per 1000 gallons of liquid; preferably above 1.0 or such that the mixture is in a turbulent state, whereby objectionable filming is avoided in 10 hours operation;

such a process wherein the light used is first passed through a filter to exclude light of below 2800 Angstroms wave length and the degree of agitation is about 3.3 H.P. per 1000 gallons of liquid or equal to a pumping rate of 100 gallons per minute per square ft. of flow cross-section area;

such a process wherein the nitrosating agent is nitrosyl chloride and hydrogen chloride;

such a process wherein the paraffinic compound is cyclohexane and cyclohexanone oxime is produced;

such a process wherein the paraffinic compound is cyclooctane and cyclooctanone oxime is produced;

such a process wherein the paraffinic compound is a halocyclohexane, and a halocyclohexanone oxime is produced;

such a process wherein the paraffinic compound is selected from those having 5 to 20 carbon atoms in the ring; and other objects which will be apparent as details or embodiments of the invention are set forth hereinafter.

In order to indicate still more fully the nature of the present invention, the following examples of typical procedures are set forth in which parts and percents mean parts and percents by weight, respectively, unless otherwise indicated, it being understood that these examples are presented as illustrative only and they are not intended to limit the scope of the invention.

EXAMPLE 1

A one kw. arc lamp assembly of about 5 in. dia. and 14 in. in length is inserted in a suitable vertical annular reaction vessel which is provided at the top with a feed line and at the bottom with an outlet leading to a receiver, said lamp assembly including a cooling section of silica glass which is provided with an inlet and outlet. The

lamp is surrounded by a cooling wall containing water. The reaction chamber is annular, about 6 in. inner diameter and about 16 in. outer diameter, and about 16 in. high. It is provided with two vertical equal-speed marine propeller agitators which drive the liquid downward. Each propeller is set about 10 in. from the bottom of the reactor. Each propeller is about 7.75 in. in diameter.

Liquid cyclohexane is fed to the reactor, maintained by external cooling at about 7° C. A mixture of NOCl and HCl gases in a molar ratio of 1 to 4 is bubbled through the cyclohexane while the lamp irradiates the contents of the reactor. The cyclohexane reacts to form an oily layer that settles to the bottom of the reactor.

This oily layer is principally cyclohexanone oxime hydrochlorides and HCl with some cyclohexane. The oil is drawn off and mixed with 98% sulfuric acid. Upon warming to 55° C., HCl is driven off and is recycled to the reactor, after mixing with fresh NOCl. Upon heating the oil further to 165° C. it rearranges to a crude caprolactam dissolved in sulfuric acid.

Anhydrous ammonia is added to neutralize the sulfuric acid and the resulting ammonium sulfate is centrifuged away from the caprolactam. The crude caprolactam is then purified by one of many known techniques.

Under the conditions used, the yield is about 95 to 98 mole of cyclohexanone oxime (hydrochlorides) per 100 mole of cyclohexane consumed.

Using a degree of agitation equal to 3.3 H.P. per 1000 gallons of liquid which is equal to a pumping rate of 100 gallons per minute per square foot of flow cross-sectional area (Reynolds number of about 11,000), there is substantially no film deposit at the light well even after 100 hours of continuous operation.

As to using H.P. units to measure agitation, reference is made to Rushton et al., Chemical Eng. Progress, vol. 46, pp. 395-404, and 467-476 (1950); to Brown, "Unit Operations" (1930), John Wiley and Sons, Inc., New York, N.Y., and to Drew, "Advances in Chemical Eng.," vol. 3, pp. 194-5, Academic Press Inc., New York, N.Y.

Comparative examples

Following the above procedure and the same conditions, except using no agitation, over 60% of the light well surface is coated with film in less than 6 hours of operation, and there is a sharp drop in yield of oxime. Smaller results are obtained with usual agitation (much lower than that of Example 1).

These data clearly show the surprising results obtained in accordance with the invention in 10 hours or more of operation.

High conversions and high yields relative to power consumption are achieved in accordance with the invention. There is substantially no fouling, even when the reaction mixture is re-circulated in the reactor to a conversion level of over 40%.

The agitation can be provided in any convenient way, e.g., by gas, mechanically, or the like. The light rays from the lamp in the center of the reactor pass through silica glass and water coolant prior to contacting the reaction mixture.

Continuous type photochemical reactors are known, and suitable reactors are described in Chemical Engineering, February 1955, pp. 174 and 175. Any convenient shape and size of reactor and suitably high intensity light source may be used, along with suitable agitation means that provide agitation equal to at least 0.1 and desirably above 1.0 H.P. per 1000 gallons of liquid or a pumping rate equal to 50 or more gallons per minute per sq. ft. of flow area. There is no operative upper limit except economies and avoiding bubbling or cavitation in the liquid. However, about 20 H.P. is a practical upper limit. Preferably, the mixture is in a turbulent state.

Liquid or solid filters, or both types may be used, e.g., asbestos (Pyrex, Correx, and the like) or inorganic (aqueous HCl solution) or organic liquid filters and the like. The exclusion of wave lengths below about 2,800 Angstroms and the use of wave lengths from about 2,800 Angstroms through the visible spectrum helps in elimination of films, i.e., formation of oily film around the light well which results in decreased selectivities and yields and a direct decrease in light efficiency.

At low temperatures, e.g., 0° C., it may be necessary to diluents which are inert to the reactants (to avoid fouling of the cyclic paraffinic compounds) as, for example, carbon tetrachloride or benzene. The addition of diluents may also be advantageous, however, at room temperature in order to facilitate the separation or removal of the oxime hydrochlorides.

The oil is added directly to concentrated sulfuric acid and subjected to a Beckmann rearrangement to give the corresponding lactam.

The free oxime may be recovered in known manner from the separated oxime hydrochlorides. For this purpose, the oxime hydrochloride may be dissolved in a little water and neutralized with an alkaline material such as caustic soda or potash solution, alkali carbonates or ammonia. The free oximes precipitate readily.

The cyclic paraffinic compounds may have 5 to 20 carbon atoms in the ring. Comparable results to those of Example 1 are achieved with cycloaliphatic hydrocarbons, such as cyclopentane, cyclohexane, cycloheptane, cyclooctane, cyclooctanone, and the like, and their halo, oxy, azo, alkoxo, acyloxy, and the like derivatives. Suitable light sources are xenon or mercury or other metal vapor lamps. Preferred lamps are those having relatively long lifetime, high output of useful light per unit length of arc or lamp, and relatively low output of light of wave length below 2800 Angstroms.

The non-fouling operation achieved in accordance with the invention is indeed surprising, especially since it avoids the use of additives as suggested heretofore.

In view of the foregoing disclosures, variations and modifications thereof will be apparent to one skilled in the art, and it is intended to include within the invention

3,312,612

all such variations and modifications except as do not come within the scope of the appended claims.

What is claimed is:

1. In a process for the production of ketoxime materials wherein a normally liquid cyclic paraffinic compound is reacted with a nitrosating agent in the presence of active light, the improvement which comprises agitating the reaction mixture at a degree of agitation equal to at least 0.1 H.P. per 1000 gallons of liquid and such that objectionable filming is avoided in 10 hours operation.

2. A process of claim 1 wherein the mixture is in a turbulent state.

3. A process of claim 1 wherein the light used is first passed through a filter to exclude light of below 2800 Angstroms wave length and the degree of agitation is equal to a pumping rate of about 30 gallons per minute per square foot of cross-sectional area.

4. A process of claim 3 wherein the nitrosating agent is nitrosyl chloride and hydrogen chloride.

5. A process of claim 4 wherein the paraffinic compound is cyclohexane and cyclohexanone oxime is produced.

6. A process of claim 4 wherein the paraffinic compound is cyclooctane, and cyclooctanone oxime is produced.

7. A process of claim 4 wherein the paraffinic compound is a halocyclohexane, and a halocyclohexanone oxime is produced.

8. A process of claim 4 wherein the paraffinic compound is selected from those having 5 to 20 carbon atoms in the ring.

References Cited by the Examiner

UNITED STATES PATENTS

2,985,572	5/1961	Von Schiele et al.	204-162
3,047,482	7/1962	Cheng et al.	204-162
3,048,634	8/1962	Muelier et al.	204-162

JOHN H. MACK, Primary Examiner.

JOHN R. SPECK, Examiner.

H. S. WILLIAMS, Assistant Examiner.

128
139

NO DRAWINGS

L159.638

Date of Application and filing Complete Specification: 8 March, 1968.

No. 11482/68

Application made in United States of America (No. 628810) on 6 April, 1967.

Complete Specification Published: 30 July, 1969

© Crown Copyright 1969.



Index at acceptance:—C2 C3 A4 A2 A, 3A1 A4 A3, 3A1 A4 T C, 3C5 A2, 3C5 A4, 3C5 C7, 3C5 B2, 3C5 A3, 1E1 N4, 1E5 B2, 1E1 F1, 1E7 N3, 1A8 A3, 3A8 A2, 3A8 A4, 3A8 B1, 3A8 C1, 3A8 B1, 3A8 J, 1E6 K4, 1E6 K6, 1E6 K3, 3A1 A23, 3A1 A4 A, 3A1 B1, 3A1 C23, 3A1 C23, 3A1 A2, 104, 106 C, 108 A, 108 B, 108 C, 101 H1, 106 B2, 1A1 T1, 1A1 T2, 1A1 B1, 1A1 B3, 1A1 B4, 1A1 B5, 1A1 B6, 1A1 B7, 1A1 B8, 1A1 B9, 1A1 B10, 1A1 B11, 1A1 B12, 1A1 B13, 1A1 B14, 1A1 B15, 1A1 B16, 1A1 B17, 1A1 B18, 1A1 B19, 1A1 B20, 1A1 B21, 1A1 B22, 1A1 B23, 1A1 B24, 1A1 B25, 1A1 B26, 1A1 B27, 1A1 B28, 1A1 B29, 1A1 B30, 1A1 B31, 1A1 B32, 1A1 B33, 1A1 B34, 1A1 B35, 1A1 B36, 1A1 B37, 1A1 B38, 1A1 B39, 1A1 B40, 1A1 B41, 1A1 B42, 1A1 B43, 1A1 B44, 1A1 B45, 1A1 B46, 1A1 B47, 1A1 B48, 1A1 B49, 1A1 B50, 1A1 B51, 1A1 B52, 1A1 B53, 1A1 B54, 1A1 B55, 1A1 B56, 1A1 B57, 1A1 B58, 1A1 B59, 1A1 B60, 1A1 B61, 1A1 B62, 1A1 B63, 1A1 B64, 1A1 B65, 1A1 B66, 1A1 B67, 1A1 B68, 1A1 B69, 1A1 B70, 1A1 B71, 1A1 B72, 1A1 B73, 1A1 B74, 1A1 B75, 1A1 B76, 1A1 B77, 1A1 B78, 1A1 B79, 1A1 B80, 1A1 B81, 1A1 B82, 1A1 B83, 1A1 B84, 1A1 B85, 1A1 B86, 1A1 B87, 1A1 B88, 1A1 B89, 1A1 B90, 1A1 B91, 1A1 B92, 1A1 B93, 1A1 B94, 1A1 B95, 1A1 B96, 1A1 B97, 1A1 B98, 1A1 B99, 1A1 B100, 1A1 B101, 1A1 B102, 1A1 B103, 1A1 B104, 1A1 B105, 1A1 B106, 1A1 B107, 1A1 B108, 1A1 B109, 1A1 B110, 1A1 B111, 1A1 B112, 1A1 B113, 1A1 B114, 1A1 B115, 1A1 B116, 1A1 B117, 1A1 B118, 1A1 B119, 1A1 B120, 1A1 B121, 1A1 B122, 1A1 B123, 1A1 B124, 1A1 B125, 1A1 B126, 1A1 B127, 1A1 B128, 1A1 B129, 1A1 B130, 1A1 B131, 1A1 B132, 1A1 B133, 1A1 B134, 1A1 B135, 1A1 B136, 1A1 B137, 1A1 B138, 1A1 B139, 1A1 B140, 1A1 B141, 1A1 B142, 1A1 B143, 1A1 B144, 1A1 B145, 1A1 B146, 1A1 B147, 1A1 B148, 1A1 B149, 1A1 B150, 1A1 B151, 1A1 B152, 1A1 B153, 1A1 B154, 1A1 B155, 1A1 B156, 1A1 B157, 1A1 B158, 1A1 B159, 1A1 B160, 1A1 B161, 1A1 B162, 1A1 B163, 1A1 B164, 1A1 B165, 1A1 B166, 1A1 B167, 1A1 B168, 1A1 B169, 1A1 B170, 1A1 B171, 1A1 B172, 1A1 B173, 1A1 B174, 1A1 B175, 1A1 B176, 1A1 B177, 1A1 B178, 1A1 B179, 1A1 B180, 1A1 B181, 1A1 B182, 1A1 B183, 1A1 B184, 1A1 B185, 1A1 B186, 1A1 B187, 1A1 B188, 1A1 B189, 1A1 B190, 1A1 B191, 1A1 B192, 1A1 B193, 1A1 B194, 1A1 B195, 1A1 B196, 1A1 B197, 1A1 B198, 1A1 B199, 1A1 B200, 1A1 B201, 1A1 B202, 1A1 B203, 1A1 B204, 1A1 B205, 1A1 B206, 1A1 B207, 1A1 B208, 1A1 B209, 1A1 B210, 1A1 B211, 1A1 B212, 1A1 B213, 1A1 B214, 1A1 B215, 1A1 B216, 1A1 B217, 1A1 B218, 1A1 B219, 1A1 B220, 1A1 B221, 1A1 B222, 1A1 B223, 1A1 B224, 1A1 B225, 1A1 B226, 1A1 B227, 1A1 B228, 1A1 B229, 1A1 B230, 1A1 B231, 1A1 B232, 1A1 B233, 1A1 B234, 1A1 B235, 1A1 B236, 1A1 B237, 1A1 B238, 1A1 B239, 1A1 B240, 1A1 B241, 1A1 B242, 1A1 B243, 1A1 B244, 1A1 B245, 1A1 B246, 1A1 B247, 1A1 B248, 1A1 B249, 1A1 B250, 1A1 B251, 1A1 B252, 1A1 B253, 1A1 B254, 1A1 B255, 1A1 B256, 1A1 B257, 1A1 B258, 1A1 B259, 1A1 B260, 1A1 B261, 1A1 B262, 1A1 B263, 1A1 B264, 1A1 B265, 1A1 B266, 1A1 B267, 1A1 B268, 1A1 B269, 1A1 B270, 1A1 B271, 1A1 B272, 1A1 B273, 1A1 B274, 1A1 B275, 1A1 B276, 1A1 B277, 1A1 B278, 1A1 B279, 1A1 B280, 1A1 B281, 1A1 B282, 1A1 B283, 1A1 B284, 1A1 B285, 1A1 B286, 1A1 B287, 1A1 B288, 1A1 B289, 1A1 B290, 1A1 B291, 1A1 B292, 1A1 B293, 1A1 B294, 1A1 B295, 1A1 B296, 1A1 B297, 1A1 B298, 1A1 B299, 1A1 B300, 1A1 B301, 1A1 B302, 1A1 B303, 1A1 B304, 1A1 B305, 1A1 B306, 1A1 B307, 1A1 B308, 1A1 B309, 1A1 B310, 1A1 B311, 1A1 B312, 1A1 B313, 1A1 B314, 1A1 B315, 1A1 B316, 1A1 B317, 1A1 B318, 1A1 B319, 1A1 B320, 1A1 B321, 1A1 B322, 1A1 B323, 1A1 B324, 1A1 B325, 1A1 B326, 1A1 B327, 1A1 B328, 1A1 B329, 1A1 B330, 1A1 B331, 1A1 B332, 1A1 B333, 1A1 B334, 1A1 B335, 1A1 B336, 1A1 B337, 1A1 B338, 1A1 B339, 1A1 B340, 1A1 B341, 1A1 B342, 1A1 B343, 1A1 B344, 1A1 B345, 1A1 B346, 1A1 B347, 1A1 B348, 1A1 B349, 1A1 B350, 1A1 B351, 1A1 B352, 1A1 B353, 1A1 B354, 1A1 B355, 1A1 B356, 1A1 B357, 1A1 B358, 1A1 B359, 1A1 B360, 1A1 B361, 1A1 B362, 1A1 B363, 1A1 B364, 1A1 B365, 1A1 B366, 1A1 B367, 1A1 B368, 1A1 B369, 1A1 B370, 1A1 B371, 1A1 B372, 1A1 B373, 1A1 B374, 1A1 B375, 1A1 B376, 1A1 B377, 1A1 B378, 1A1 B379, 1A1 B380, 1A1 B381, 1A1 B382, 1A1 B383, 1A1 B384, 1A1 B385, 1A1 B386, 1A1 B387, 1A1 B388, 1A1 B389, 1A1 B390, 1A1 B391, 1A1 B392, 1A1 B393, 1A1 B394, 1A1 B395, 1A1 B396, 1A1 B397, 1A1 B398, 1A1 B399, 1A1 B400, 1A1 B401, 1A1 B402, 1A1 B403, 1A1 B404, 1A1 B405, 1A1 B406, 1A1 B407, 1A1 B408, 1A1 B409, 1A1 B410, 1A1 B411, 1A1 B412, 1A1 B413, 1A1 B414, 1A1 B415, 1A1 B416, 1A1 B417, 1A1 B418, 1A1 B419, 1A1 B420, 1A1 B421, 1A1 B422, 1A1 B423, 1A1 B424, 1A1 B425, 1A1 B426, 1A1 B427, 1A1 B428, 1A1 B429, 1A1 B430, 1A1 B431, 1A1 B432, 1A1 B433, 1A1 B434, 1A1 B435, 1A1 B436, 1A1 B437, 1A1 B438

Int. Cl.: —C 07 c 49/30, C 07 d 41/00

COMPLETE SPECIFICATION

Preparation of Lactams and Ketones by Reaction of Carbon Monoxide with a Nitrocycloalkane

ERRATUM

SPECIFICATION NO. 1,159,838

Page 1, For Index at Acceptance C20 only read:- (124K5, 124K6, 124K8, 125B2, 127N1, 127N4, 128N5, 129A, 129B2, 129C, 129E, 129A, 129B, 129B, 12911, 129A2, 129A3, 129A4, 129B1, 129C1, 129B, 129A, 129A, 129A2, 129A3, 129A4, 129A5, 129A6, 129A7, 129A8, 129A9, 129B, 129B1, 129B2, 129B3, 129B4, 129B5, 129B6, 129B7, 129B8, 129B9, 129C, 129C1, 129C2, 129C3, 129C4, 129C5, 129C6, 129C7, 129C8, 129C9, 129D, 129D1, 129D2, 129D3, 129D4, 129D5, 129D6, 129D7, 129D8, 129D9, 129E, 129E1, 129E2, 129E3, 129E4, 129E5, 129E6, 129E7, 129E8, 129E9, 129F, 129F1, 129F2, 129F3, 129F4, 129F5, 129F6, 129F7, 129F8, 129F9, 129G, 129G1, 129G2, 129G3, 129G4, 129G5, 129G6, 129G7, 129G8, 129G9, 129H, 129H1, 129H2, 129H3, 129H4, 129H5, 129H6, 129H7, 129H8, 129H9, 129I, 129I1, 129I2, 129I3, 129I4, 129I5, 129I6, 129I7, 129I8, 129I9, 129J, 129J1, 129J2, 129J3, 129J4, 129J5, 129J6, 129J7, 129J8, 129J9, 129K, 129K1, 129K2, 129K3, 129K4, 129K5, 129K6, 129K7, 129K8, 129K9, 129L, 129L1, 129L2, 129L3, 129L4, 129L5, 129L6, 129L7, 129L8, 129L9, 129M, 129M1, 129M2, 129M3, 129M4, 129M5, 129M6, 129M7, 129M8, 129M9, 129N, 129N1, 129N2, 129N3, 129N4, 129N5, 129N6, 129N7, 129N8, 129N9, 129O, 129O1, 129O2, 129O3, 129O4, 129O5, 129O6, 129O7, 129O8, 129O9, 129P, 129P1, 129P2, 129P3, 129P4, 129P5, 129P6, 129P7, 129P8, 129P9, 129Q, 129Q1, 129Q2, 129Q3, 129Q4, 129Q5, 129Q6, 129Q7, 129Q8, 129Q9, 129R, 129R1, 129R2, 129R3, 129R4, 129R5, 129R6, 129R7, 129R8, 129R9, 129S, 129S1, 129S2, 129S3, 129S4, 129S5, 129S6, 129S7, 129S8, 129S9, 129T, 129T1, 129T2, 129T3, 129T4, 129T5, 129T6, 129T7, 129T8, 129T9, 129U, 129U1, 129U2, 129U3, 129U4, 129U5, 129U6, 129U7, 129U8, 129U9, 129V, 129V1, 129V2, 129V3, 129V4, 129V5, 129V6, 129V7, 129V8, 129V9, 129W, 129W1, 129W2, 129W3, 129W4, 129W5, 129W6, 129W7, 129W8, 129W9, 129X, 129X1, 129X2, 129X3, 129X4, 129X5, 129X6, 129X7, 129X8, 129X9, 129Y, 129Y1, 129Y2, 129Y3, 129Y4, 129Y5, 129Y6, 129Y7, 129Y8, 129Y9, 129Z, 129Z1, 129Z2, 129Z3, 129Z4, 129Z5, 129Z6, 129Z7, 129Z8, 129Z9, 129AA, 129AB, 129AC, 129AD, 129AE, 129AF, 129AG, 129AH, 129AI, 129AJ, 129AK, 129AL, 129AM, 129AN, 129AO, 129AP, 129AQ, 129AR, 129AS, 129AT, 129AU, 129AV, 129AW, 129AX, 129AY, 129AZ, 129BA, 129BB, 129BC, 129BD, 129BE, 129BF, 129BG, 129BH, 129BI, 129BJ, 129BK, 129BL, 129BM, 129BN, 129BO, 129BP, 129BQ, 129BR, 129BS, 129BT, 129BU, 129BV, 129BW, 129BX, 129BY, 129BZ, 129CA, 129CB, 129CC, 129CD, 129CE, 129CF, 129CG, 129CH, 129CI, 129CJ, 129CK, 129CL, 129CM, 129CN, 129CO, 129CP, 129CQ, 129CR, 129CS, 129CT, 129CU, 129CV, 129CW, 129CX, 129CY, 129CZ, 129DA, 129DB, 129DC, 129DD, 129DE, 129DF, 129DG, 129DH, 129DI, 129DJ, 129DK, 129DL, 129DM, 129DN, 129DO, 129DP, 129DQ, 129DR, 129DS, 129DT, 129DU, 129DV, 129DW, 129DX, 129DY, 129DZ, 129EA, 129EB, 129EC, 129ED, 129EE, 129EF, 129EG, 129EH, 129EI, 129EJ, 129EK, 129EL, 129EM, 129EN, 129EO, 129EP, 129EQ, 129ER, 129ES, 129ET, 129EU, 129EV, 129EW, 129EX, 129EY, 129EZ, 129FA, 129FB, 129FC, 129FD, 129FE, 129FF, 129FG, 129FH, 129FI, 129FJ, 129FK, 129FL, 129FM, 129FN, 129FO, 129FP, 129FQ, 129FR, 129FS, 129FT, 129FU, 129FV, 129FW, 129FX, 129FY, 129FZ, 129GA, 129GB, 129GC, 129GD, 129GE, 129GF, 129GG, 129GH, 129GI, 129GJ, 129GK, 129GL, 129GM, 129GN, 129GO, 129GP, 129GQ, 129GR, 129GS, 129GT, 129GU, 129GV, 129GW, 129GX, 129GY, 129GZ, 129HA, 129HB, 129HC, 129HD, 129HE, 129HF, 129HG, 129HH, 129HI, 129HJ, 129HK, 129HL, 129HM, 129HN, 129HO, 129HP, 129HQ, 129HR, 129HS, 129HT, 129HU, 129HV, 129HW, 129HX, 129HY, 129HZ, 129IA, 129IB, 129IC, 129ID, 129IE, 129IF, 129IG, 129IH, 129II, 129IJ, 129IK, 129IL, 129IM, 129IN, 129IO, 129IP, 129IQ, 129IR, 129IS, 129IT, 129IU, 129IV, 129IW, 129IX, 129IY, 129IZ, 129JA, 129JB, 129JC, 129JD, 129JE, 129JF, 129JG, 129JH, 129JI, 129JJ, 129JK, 129JL, 129JM, 129JN, 129JO, 129JP, 129JQ, 129JR, 129JS, 129JT, 129JU, 129JV, 129JW, 129JX, 129JY, 129JZ, 129KA, 129KB, 129KC, 129KD, 129KE, 129KF, 129KG, 129KH, 129KI, 129KJ, 129KK, 129KL, 129KM, 129KN, 129KO, 129KP, 129KQ, 129KR, 129KS, 129KT, 129KU, 129KV, 129KW, 129KX, 129KY, 129KZ, 129LA, 129LB, 129LC, 129LD, 129LE, 129LF, 129LG, 129LH, 129LI, 129LJ, 129LK, 129LL, 129LM, 129LN, 129LO, 129LP, 129LQ, 129LR, 129LS, 129LT, 129LU, 129LV, 129LW, 129LX, 129LY, 129LZ, 129MA, 129MB, 129MC, 129MD, 129ME, 129MF, 129MG, 129MH, 129MI, 129MJ, 129MK, 129ML, 129MM, 129MN, 129MO, 129MP, 129MQ, 129MR, 129MS, 129MT, 129MU, 129MV, 129MW, 129MX, 129MY, 129MZ, 129NA, 129NB, 129NC, 129ND, 129NE, 129NF, 129NG, 129NH, 129NI, 129NJ, 129NK, 129NL, 129NM,

THE PATENT OFFICE,
29th January 1970

D 127710/41

the corresponding ketoximes, *viz.* caproic caprolactam, which is the most important lactam commercially, has long been prepared by rearrangement of cyclohexanone oxime. The rearrangement may be effected with acids, such as strong sulfuric acid or catalytically over a dehydration catalyst.

A number of processes in the art are known for preparing cyclohexanone oxime. For example, processes which involve treating nitrocyclohexane or its salts with hydroxylamine, hydrogen, ammonia, amines, sulfides and alkylene oxides have been described in detail. The oxime can also be produced by

[Price 4s. 6d.]

SEE EXHIBIT SLIP ATTACHED

NO DRAWINGS

L159.638

100



Date of Application and filing Complete Specification: 8 March, 1968

No. 11482/68

Application made in United States of America (No. 628810) on 6 April, 1967.

Complete Specification Published: 30 July, 1969.

© Crown Copyright 1969.

Index of acceptance—C1 C3A1A42A, 3A1A43A, 3A1A47C, 3C5A2, 3C5A4, 3C5C7, 3C5E2, 3C5A1,
1E7N4, 1E7B2, 1E7F1, 1E7N5, 3A8A3, 3A8A2, 3A8A4, 3A8B1, 3A8C1, 3A8H,
3A8I, 1E6K4, 1E6K6, 1E6K3, 3A1A2A3, 3A1A4A4, 3A1ZB1, 3A1ZC1, 3A1ZC3,
3A1Z2A, 1Q4, 1Q6C, 1Q8A, 1Q9B, 1Q8C, 1Q1H, 1Q6B2, 1A171, 1A172,
1A181, 1A182, 1A184, 1A188, 1A19B, 1A191, 1A194, 1A198, 1A213, 1A22Y,
1A221, 1A225, 1A227, 1A25Y, 1A25B, 1A251, 1A275, 1A28C, 1A28A, 1A289,
1A303, 1A31Y, 1A313, 1A315, 1A337, 1A351, 1A352, 1A36Y, 1A364, 1A369,
171-191-280, 172-194-284, 181-198-280, 183-185-289, 184-190-275, MD171,
MD175, MD181, MD182, MD184, MD185, MD190, MD191, MD193, MD198,
MD215, MD24Y, MD25Y, MD250, MD251, MD271, MD275, MD279, MD280,
MD288, MD28Y, MD31Y, MD313, MD325, MD337, MD351, MD352, MD376,
171-175-182, 171-191-280, 181-198-280, 184-190-275, 185-193-279, 185-271-283

Int. Cl.: — C 07 c 49/30, C 67 d 41/00

COMPLETE SPECIFICATION

Preparation of Lactams and Ketones by Reaction of Carbon Monoxide with a Nitrocycloalkane

We, OLIN MATTHEWSON CHEMICAL CORPORATION, a corporation organized and existing under the laws of the State of Virginia, United States of America, having its offices at 275 Winchester Avenue, New Haven, Connecticut, United States of America, do hereby declare the invention for which we pray that a patent may be granted to us, and the method by which it is to be performed, to be particularly described in and by the following statement:—

Lactams, such as the well known caprolactam, are used to produce polyamides suitable for manufacturing fabrics, suitable compositions, fibers and the like. Heretofore, caprolactam and other lactams, have been manufactured by Beckmann rearrangement of the corresponding ketoximes. For example, caprolactam, which is the most important lactam commercially, has long been prepared by rearrangement of cyclohexanone oxime. The rearrangement may be effected with acids, such as strong sulfuric acid or catalytically over a dehydration catalyst.

A number of processes in the art are known for preparing cyclohexanone oxime. For example, processes which involve treating nitrocyclohexane or its salts with hydroxylamine, hydrogen, ammonia, amines, sulfides and alkylene oxides have been described in detail. The oxime can also be produced by

Price 4s. 6d.

treating cyclohexanone with hydroxylamine, by treatment of cyclohexanone-bisulfite complexes with nitrous acid and by similar well-known methods. Although lactams prepared by the multi-step processes described above are satisfactory for conversion into polymers, the art has long recognized the need for a single-step method by which lactams could be prepared in a single reaction.

According to the invention a process for preparing a heterocycloalkane (which may be substituted), a lactam or a mixture thereof, comprises reacting carbon monoxide with a nitrocycloalkane (which may be substituted) in the presence of a carbonyl catalyst the carbonyl being a carbonyl of iron, cobalt, nickel, vanadium, niobium, tantalum, chromium, molybdenum or tungsten.

In conducting the process of this invention the temperature employed can be varied widely. Generally, it will range from 20°C. to 250°C. and preferably will be from 60°C. to 150°C. Although the reaction can be conveniently carried out at atmospheric pressure, if desired, pressure ranging up to 2000 psig. or more can be employed. Usually, the reactor pressure will be from atmospheric pressure to 500 psig.

The reaction time will vary over a wide range and is dependent upon the processing conditions employed as well as the particular

SEE ERRATA SLIP ATTACHED

140

continuously drawn-off to a separation device such as a filter where any solids present are removed. The reaction mixture is then sent to a recovery unit, which can consist of appropriate distillation or extraction units for recovery of the products.

Carbon monoxide can be fed into the reactor or reaction system either intermittently or continuously as the reaction progresses. The total amount of carbon monoxide added during the reaction generally will be from 0.5 to 100 moles and preferably, from 1.0 to 10 moles per mole of the starting nitrocycloalkane. If desired, greater or lesser amounts may be utilized. Unreacted carbon monoxide may be recycled to the reaction system to reduce the overall consumption and increase the efficiency of the process.

The carbon monoxide utilized as a reactant in this invention may be introduced into the reaction system as a gas or a liquid. Although usually in carrying out the process of this invention the pressure required is achieved through the use of the carbon monoxide alone, it desired a mixture of carbon monoxide and an inert diluent gas, such as nitrogen may be employed. An inert diluent gas is one which is inert to all constituents of the reaction mixture under reaction conditions.

Although the process of this invention in which a nitrocycloalkane is reacted with carbon monoxide in the presence of the catalyst of this invention gives substantial yields of the lactams, it has been found that depending upon conditions employed in carrying out the reaction that some cycloalkane ketones is at times formed along with the lactam. At the conclusion of the reaction, the reaction mixture resulting from the operation of this process may, after removal of the catalyst, be sent to appropriate separation systems, such as distillation towers, in which the unreacted nitrocycloalkane and the cycloalkane ketone can be separated from the lactam. The cycloalkane ketone and the lactam can also be recovered from the reaction mixture by extraction with suitable solvents.

Various processes exist in the art for the conversion of cycloalkane ketones to the corresponding oxime, such as by treatment with hydroxylamine. In turn, this thus derived ketoxime can, by Beckmann rearrangement, be converted to the desired lactam.

The following examples illustrate specific embodiments of this invention.

EXAMPLE I

Nitrocyclohexane, 33.2 g. (0.25 mole), and 2.7 g. (0.01 mole) of molybdenum hexacarbonyl catalyst were charged to a 100 ml. round bottom flask. The flask was equipped with a carbon monoxide inlet tube, a magnetic stirrer, a condenser and an outlet tube connected to a burner. During the reaction period, carbon monoxide gas bubbled con-

tinuously through the reaction mixture, while the flask and contents were heated by means of a heating mantle. After 30 minutes, the measured temperature was 17°C. and after 45 minutes the reaction mixture had turned green in color. Infrared analysis of a sample taken at this point showed a trace of cyclohexanone and indicated that some decarbonylation of the metal carbonyl was taking place. The infrared spectrum of a sample taken after 2 hours indicated the presence of cyclohexanone and some caprolactam. The reaction was terminated at the end of 18 hours. Vapor phase chromatographic as well as mass spectrometric analyses of the reaction mixture indicated that it contained 20.5 per cent by weight of cyclohexanone, 69.8 per cent by weight of nitrocyclohexane, and 9.7 per cent by weight of caprolactam.

EXAMPLE II

In this example, nitrocyclohexane 33.2 g. (0.25 mole), and 2.7 g. (0.01 mole) of molybdenum hexacarbonyl catalyst were reacted in the same apparatus as utilized in Example I. First, the reaction mixture was heated for 18 hours on a steam bath after which it was heated by means of a heating mantle at a temperature of 115°C. for 18 additional hours. At the conclusion of the reaction, it was determined by vapor phase chromatographic and mass spectrometric analyses that the reaction mixture contained 2.1 per cent by weight of cyclohexanone, 1.7 per cent by weight of caprolactam and 96.3 per cent by weight of nitrocyclohexane.

Recovery of the caprolactam and cyclohexanone from the reaction mixture can be accomplished by first removing any solids present by filtration or centrifugation, following which the cyclohexanone, caprolactam and unreacted nitrocyclohexane can be recovered by distillation, preferably conducted under reduced pressure.

WHAT WE CLAIM IS:—

1. A process for preparing a lactocycloalkane (which may be unsaturated), a lactam or a mixture thereof, which comprises reacting carbon monoxide with a nitrocycloalkane (which may be substituted) in the presence of a carbonyl catalyst the carbonyl being a carbonyl of iron, cobalt, nickel, vanadium, niobium, tantalum, chromium, molybdenum or tungsten.

2. The process of claim 1 wherein the reaction is conducted at a temperature in the range from 20 to 250°C.

3. The process of claim 1 or 2, wherein the reaction is conducted at a pressure in the range from atmospheric to 2000 psig.

4. The process of any preceding claim wherein from 0.01 to 0.1 mole of the metal carbonyl catalyst per mole of the nitrocycloalkane is employed.

5. The process of any preceding claim

wherein the reaction is carried out in the presence of an inert organic solvent.

6. The process of claim 5 wherein the said inert organic solvent is benzene.

7. The process of any preceding claim wherein the nitrocycloalkane is nitrocyclohexane.

8. The process of any preceding claim wherein the said carbonyl is Mo(CO)_6 .

9. A process for preparing cyclohexanone or caprolactam which comprises reacting carbon monoxide with nitrocyclohexane in the presence of Mo(CO)_6 at a temperature in the range from 20 to 250°C. and at a

pressure in the range from atmospheric to 15 2000 psig.

10. A process according to claim 1 substantially as heretofore described in either Example.

11. A lactocycloalkane, a lactam or a mixture thereof when prepared by a process according to any preceding claim.

For the Applicants,
D. YOUNG & CO.,
Chartered Patent Agents,
9, Staple Inn,
London, W.C.1.

Printed for Her Majesty's Stationery Office by the Courier Press, Leamington Spa, 1969.
Published by the Patent Office, 25, Southampton Buildings, London, W.C.2, from which copies may be obtained.

142