

10



Industria y Comercio

S U P E R I N T E N D E N C I A

Delegatura de propiedad Industrial

División de Nuevas Creaciones

PCT
SOLICITUD

PATENTE DE INVENCION

06-7733

21. EXPEDIENTE No.

54. TÍTULO Procesos para purificar caprolactamas

51. CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL C07D 201/16

71. SOLICITANTE DSM IP Assets B.V.

DOMICILIO Heerlen, Holanda

74. APODERADO Dilia Maria Rodriguez D'Aleman

22. BOGOTÁ, D. C., Enero 26, 2006.

FORMULARIO ÚNICO DE SOLICITUD DE PATENTE
PCT

ENTRADA EN FASE NACIONAL

2006-02-25

1) SOLICITUD DE:

☒ **Patente de invención**

☐ **Patente de Modelo de Utilidad**

☒ **Capítulo I.**

☐ **Capítulo II.**

2) LICITANTE
(71)

Nombre: DSM IP ASSETS B.V.

Dirección: Het Overloon 1, NL-6411
TE Heerlen, The Netherland

Nacionalidad o domicilio: Heerlen,
The Netherland

Lugar de constitución: Holanda

IDENTIFICACIÓN

C.C. ☐ **NIT:** ☒

C.E. ☐ **OTRO** ☐

Cual _____

NÚMERO _____

Teléfono:

Fax:

E. Mail:

3) REPRESENTANTE
O APODERADO

Nombre: DILIA MARÍA RODRÍGUEZ
D'ALEMAN

Dirección: Carrera 11 N°. 86-53 Piso 6
Bogotá D.C.

Teléfono: 6181088 **Fax:** 6350824
E. Mail: info@clarkemodet.com.co

IDENTIFICACIÓN

C.C. ☒ **NIT:** ☐

C.E. ☐ **OTRO** ☐

NÚMERO: 41.654.882
TP: 20824 CSJ

4) INVENTOR (ES)
(72)

Nombre: 1. LEMMENS, Joannes, Albertus, Wilhelmus; 2.
SMEETS, Theodorus, Maria; 3. BRANDTS, Paul, Maria; 4.
CEYSSENS, Koen, Harry, Maria

Dirección: 1. Willem II Singel 70, NL-6041 HV Roermond,
Holanda; 2. Burgemeester Eussenstraat 6, NL-6181 BP Elsloo,
Holanda; 3. Vredeslaan 4, NL-6141 BM Limbricht, Holanda; 4.
Zavelstraat, 22, B-3680 Neeroeteren, Bélgica.

Nacionalidad o Domicilio: 1, 2, 3, Holandeses; 4. Belga

5) PCT (86)

Solicitud Internacional No. PCT/EP2004/008009 **Fecha:** JULIO 16, 2004

Publicación Internacional No. WO2005/014538 A1 **Fecha:** FEB. 17, 2005

6) Título (54) PROCESOS PARA PURIFICAR CAPROLACTAMAS

7) Clasificación Internacional: C07D 201/16

8) PRIORIDAD

33) País de Origen

(32) Fecha

(31) Número de
Solicitud

SI ☒ **NO** ☐

EUROPEA

JULIO 25, 2003

03077338.6

9) Comprobante de pago N°. 06-6,523 Fecha: Enero 25, 2006

Instrucciones para el diligenciamiento del presente formulario. Ver reverso de esta pagina

I

WR.

7244

SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO
Radicacion : 06007733 00000000 Folios: 71
Fecha (RND): 2006-01-27 17:33:28
Tramite : 011 PCT-PATENT 378 FASE NNCI 411 PRESENTA
Dependencia: 2829 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 06 - 6,523
FECHA : ENERO 25 DE 2006

***** CONSIGNACION *****

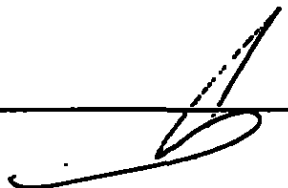
DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PGO	Vr. PAGO
CLARKE NOBET Y CO. COLOMB	CONSIGNACION	BANCO POPULAR	050-00110-6	49044330	25/01/2006	7,404,500.00

***** C O N C E P T O *****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-01	SOLICITUDES	
		1 TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE IN	463,000.
		TOTAL :	\$ 463,000.

SUM: CUATROCIENTOS SESENTA Y TRES MIL PESOS

RESPONSABLE : _____



RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

M

10)

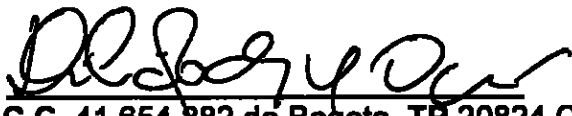
ANEX S

- ☒ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud
- ☐ Comprobante de pago por reivindicación de prioridad
- ☐ Documento que acredita la existencia y representación legal cuando el solicitante sea persona Jurídica
- ☒ Poderes, si fuera el caso
- ☐ Documento de cesión del inventor al solicitante o a su causante
- ☐ Declaraciones
- ☒ Copia de la solicitud Internacional. (Resumen, descripción, reivindicación, Dibujos).
- ☒ Traducción de la solicitud internacional al castellano. (Resumen, descripción, reivindicación, Dibujos)
- ☐ Copia del examen preliminar efectuado por la IPEA
- ☐ De ser el caso, copia del contrato de acceso
- ☐ De ser el caso, documento que acredite la licencia o autorización de uso de conocimientos tradicionales de las comunidades indígenas
- ☐ De ser el caso, certificado de depósito del material biológico
- ☐ Arte final 12 x 12 y 6 x 6 cm
- ☐ De ser el caso, información sobre otras solicitudes de patente o títulos obtenidos en el extranjero por el mismo titular o su causante, relacionados parcial o totalmente con la invención de esta solicitud.
- ☒ Otros:
 1. Reporte internacional de búsqueda
 2. Opinión escrita del reporte de búsqueda
 3. Notificación del número y fecha de presentación de la solicitud internacional
 4. Notificación del recibo de la copia
 5. Notificación de la presentación o transmisión del documento de prioridad

11) FIGURA CARACTERÍSTICA:

12) Solicitud concesión de la patente,

NOMBRE: DILIA RODRÍGUEZ D'ALEMAN

FIRMA: 
C.C. 41.654.882 de Bogotá TP 20824 CSJ

Instrucciones para el diligenciamiento del presente formulario. Ver reverso de esta página

(Se traduce un Poder otorgado por la compañía DSM IP Assets B.V. con fecha Enero 7, 2004, Certificación Notarial escritos en Inglés, adjuntos a la Apostilla No. 2004-88 escrita en español.)

COLOMBIA

(Dirección en español)

Los suscritos, DSM IP Assets B.V. representante legal de (en blanco), sociedad constituida y existente bajo las leyes de Holanda, en desempeño en la actualidad de su actividad comercial, domiciliada en Het Overloon 1, 6411 TE HEERLEN, Holanda, por el presente otorgamos Poder a DILIA MARÍA RODRÍGUEZ D'ALEMÁN, identificada con cédula de ciudadanía No. 41.654.882 de Bogotá y Tarjeta Profesional 20824 y CLAUDIA LUCIA CARO RAMIREZ, identificada con Tarjeta Profesional 36448 y cédula de ciudadanía No 40.017.374 de Tunja, con domicilio en Santafé de Bogotá, Colombia, para que actuando en su orden en nombre de la otorgante la representen ante cualquier entidad, autoridad y/o persona, especialmente ante las del orden Administrativo, Contencioso Administrativo, Judicial, Tribunales de Arbitramento y/o cualquier otro en lo referente a lo siguiente:

- 1) Solicitar, tramitar, obtener y/o registrar cualesquiera de las modalidades de Propiedad Industrial, tales como: Patentes de Invención, Modelos de Utilidad; Diseños Industriales, variedades vegetales, Marcas, Lemas, Nombres y Enseñas Comerciales y Denominaciones de Origen; así como sus renovaciones correspondientes.

1



TRADUCCION OFICIAL No. 04
JUAN PABLO PIEDRAHITA AGUILERA
TRADUCTOR E INTERPRETE OFICIAL
R.L.S. 21/5 DE MAYO 2003
D81 MIN. INTERIOR Y DE JUSTICIA

traspasos, cambios de nombre y/o domicilio, contratos y licencias.

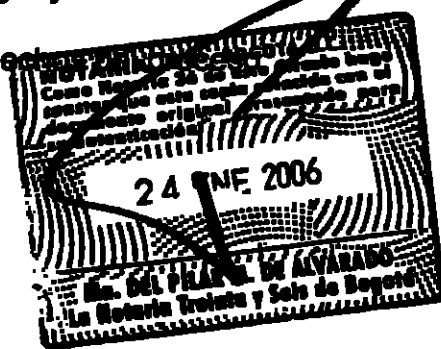
2) Solicitar, tramitar, obtener, y/o registrar derechos de autor, en cualquiera de sus presentaciones así como la protección de secretos industriales y know-how.

3) Solicitar, tramitar, obtener y/o registrar registros sanitarios, permisos y/o licencias de funcionamiento; así como sus renovaciones o prórrogas, cesiones, traspasos, cambios de nombre y/o domicilio, contratos y licencias.

4) Ejercer acciones de oposición, observación, reclamos, reivindicaciones, reconsideración, reposición, apelación, cancelación administrativa o judicial, nulidad, protección al consumidor, concesión de licencias, protección de secretos industriales y demás acciones y recursos relacionados con derechos derivados de los asuntos arriba indicados y en contra de la competencia desleal, acciones derivadas de la obtención o explotación de licencias, acciones de indemnización de perjuicios. También podrán intervenir en juicios civiles, comerciales, penales, contencioso-administrativos, tutelas y de policía; acciones o juicios promovidos por el mandante o contra él.

5) Registrar nombres de dominio ante la entidad competente.

6) En el ejercicio de este mandato los mandatarios arriba mencionados quedan facultados para: conciliar, cancelar, transigir, aceptar cláusulas compromisorias, desistir, recibir y tomar posesión de la cosa objeto de litigio y renunciar o desistirse de los derechos concedidos o en curso de concesión, admitir los hechos y/o confesarlos.



7) Ratificar o no la agencia oficiosa.

8) Así mismo facultamos a los mencionados apoderados para recibir notificaciones y designar apoderados judiciales o extrajudiciales, sustituir el presente poder y revocar las sustituciones que hicieren.

Dado y firmado en Delft, Holanda, hoy día 7 de Enero, 2004.

Por: (Firmado)llegible

Emil Rudolf Antonius MATULEWICZ / Apoderado

CERTIFICADO NOTARIAL (Cuando el solicitante es una SOCIEDAD)

(Poderes otorgados en El Salvador, México, Estados Unidos de América y Venezuela)

Expedido hoy 8 de Enero, 2004, el suscrito Notario CERTIFICA que:

1). Emil Rudolf Antonius MATULEWICZ, (nombre de quien firma el poder), mayor de edad y domiciliado en Delft, Holanda, suscribió el anterior documento.

2) El otorgante le es conocido personalmente y tiene capacidad para firmar el documento.

3) El otorgante ha suscrito el anterior documento en su calidad de Apoderado de la persona jurídica DSM IP Assets B.V.

4) La mencionada persona jurídica con domicilio comercial en Het Overloon 1, 6411

TE HEERLEN Holanda, está debidamente constituida, tiene capacidad para suscribir el presente documento.



7

legal y el fin para el cual se otorga este poder se encuentra dentro de su objeto social.

5) El otorgante tiene en efecto la capacidad referida y su representación es legal y está autorizado para otorgar este poder.

6) Fundamento las certificaciones 3), 4) y 5) en los documentos auténticos que para tal fin me fueron exhibidos.

(Firmado) Ilegible

Isaac Kijstra, I.I.M (Sello Notarial a Tinta)

Nota: El Consulado de Colombia debe autenticar la firma del Notario Público.

LEGALIZACIÓN POR EL CONSUL DE COLOMBIA A O POR APOSTILLA

En Español Apostilla No. 2004-88

(Firmado) (Sello a Tinta)

ES TRADUCCIÓN FIEL Y COMPLETA de la cual se deja copia en los archivos de esta oficina para su confrontación y a la cual me remito.

Bogotá, Marzo 1, 2004.


061...
TRADUCCION OFICIAL No. _____
JUAN PABLO PIEDRAHITA AGUILERA
TRADUCTOR E INTERPRETE OFICIAL

R.S. 718 DE MAYO 2003
DEL MIN. INTERIOR Y DE JUSTICIA



Sup
Procurador
Don P. P. P.





Clarke, Modet & Co

COLOMBIA

Carrera 11 No. 93-43, Of. 404. Bogotá, Colombia Tel: (57 1) 6350813-Fax: (57 1) 350824 Email: clarkemodet@clarkemodet.com.co

PODER

Yo (nosotros), abajo firmante(s)

en mi (nuestro) carácter de representante(s) legales de

una sociedad organizada y existente de acuerdo con las leyes de

y en actual cumplimiento de su objeto social, con domicilio en

por el presente instrumento confiero (conferimos) poder especial a favor de DILIA MARIA RODRIGUEZ D'ALEMAN, con Cédula de Ciudadanía No. 41.654.882 de Bogotá, y tp. 20824 y CLAUDIA LUCIA CARO RAMIREZ, con Cédula de Ciudadanía No. 40.017.374 de Tunja, y tp. 36448, con domicilio en Bogotá, Colombia, para que actuando en su orden en nombre del (de la) otorgante le (la) representen ante cualquier entidad, autoridad y/o persona, especialmente ante las del orden Administrativo, Contencioso Administrativo, Judicial, Tribunales de Arbitramento y/o cualquier otro en lo referente a los siguientes asuntos:

- 1) Solicitar, tramitar, obtener y/o registrar cualquiera de las modalidades de Propiedad Industrial, tales como: patentes de invención, modelos de utilidad; diseños industriales, variedades vegetales; marcas, lemas, nombres y enseñanzas comerciales y denominaciones de origen; así como sus renovaciones, prórrogas, transferencias, cambios de nombre y/o domicilio, contratos y licencias.
- 2) Solicitar, tramitar, obtener y/o registrar derechos de autor, en cualquiera de sus presentaciones así como la protección de secretos industriales y know-how.
- 3) Solicitar, tramitar, obtener y/o registrar registros sanitarios, permisos y/o licencias de funcionamiento; así como sus renovaciones o prórrogas, transferencias, cambios de nombre y/o domicilio, contratos y licencias.
- 4) Ejercer acciones de oposición, observación, reclamos, reconsideración, reposición, apelación, cancelación administrativa o judicial, nulidad, protección al consumidor, concesión de licencias, protección de secretos industriales y demás acciones y recursos relacionados con derechos derivados de los asuntos arriba indicados y en contra de la competencia desleal, acciones derivadas de la obtención o explotación de licencias, acciones de indemnización de perjuicios. También podrá(n) intervenir en juicios civiles, comerciales, penales, contencioso-administrativos, tutelados y de policía; en acciones o juicios promovidos por el (la) mandante o en contra el (ella).
- 5) Registrar nombres de dominio ante la entidad competente.
- 6) En el ejercicio de este mandato los mandatarios arriba mencionados quedan facultados para: conciliar, cancelar, transigir, comprometer en árbitros, desistir, recibir y tomar posesión de la cosa objeto de litigio y renunciar o desistir a derechos concedidos o en curso de concesión, admitir los hechos del proceso.
- 7) Ratificar o no la agencia oficiosa.
- 8) Así mismo faculto (facultamos) a los mencionados apoderados para recibir notificaciones y designar apoderados judiciales o extrajudiciales, sustituir el presente poder y revocar las sustituciones que hicieran.

Dado y firmado en

a los días de

04

TRADUCCION OFICIAL No.

JUAN PABLO PIEDRAHITA AGUILERA / Emil Rudolf Antonius MATULEWICZ / Proxy

TRADUCTOR E INTERPRETE OFICIAL

24 DE MAYO 2003

DEL M.N. INTERIOR Y DE JUSTICIA

Firma / Signature

POWER OF ATTORNEY

I (we), the undersigned
DSM IP Assets B.V.

legal representative(s) of

an organization existing under the laws of
The Netherlands

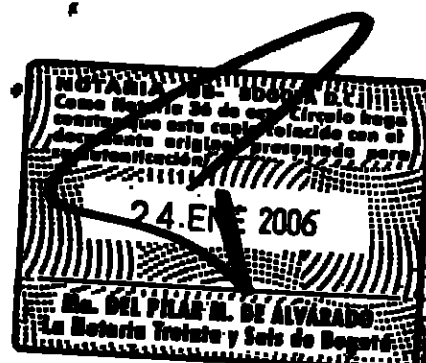
and in present execution of its business activity, domiciled at
Het Overloon 1
6411 TE HEERLEN
The Netherlands

do hereby grant POWER OF ATTORNEY to DILIA MARIA RODRIGUEZ D'ALEMAN, identification card No. 41.654.882 of Bogotá, and tp. 20824 and CLAUDIA LUCIA CARO RAMIREZ, tp. 36448, identification card No. 40.017.374 of Tunja, residing in Bogotá, Colombia, to act in the order of their appointment in behalf of grantor before any entity, authority and/or natural or juridical person, specially before those Administrative, Administrative-Contentious, Judicial, arbitration courts, and/or any other, in all matters concerning the following:

- 1) To apply, process, obtain and/or register any of the modalities of Industrial Property, such as: Patents of Invention, Utility Models; Designs, plant varieties; Marks, Slogans, Trade Names and emblems and appellations of Origin; as well as their renewals, extensions, assignments, changes of name and/or domicile, agreements and licenses.
- 2) To apply, process, obtain and/or register copyrights of any kind as well as protection of industrial secrets or know-how.
- 3) To apply, process, obtain and/or register sanitary registrations, operating authorizations and/or licenses; as well as their renewals or extensions, assignments, changes of name and/or domicile, agreements and licenses.
- 4) To bring actions of opposition, observations, claims, reconsideration, appeal or legal remedies, cancellations, nullity, protection to the consumer, granting of licenses, protection of trade secrets and other actions related with rights derived from the above-mentioned matters and against the unfair competition, actions resulting from the obtaining or exploitation of licenses, recovering damages actions. They can also intervene or participate in Civil, Commercial, Criminal or Contentious-Administrative Trials; the actions for writ mandamus, police actions; in actions, lawsuits or litigations instituted by the grantor or against him.
- 5) To register domain names before the competent entity.
- 6) To the effect of this mandate the above-named proxy are empowered to: conciliate, cancel, settle, submit to arbitration, withdraw and to receive and take possession of the litigation related object and waive or renounce the rights granted or in process of granting, admit the facts of the case.
- 7) To ratify or not the officious agency.
- 8) I (we) hereby appoint the afore mentioned attorneys with powers to receive notifications and to designate judicial and extra-judicial attorneys, substitute this Power of Attorney and to revoke such substitutions.

Granted and signed at Delft, The Netherlands

on this 7th day of January of 2004



CERTIFICADO NOTARIAL

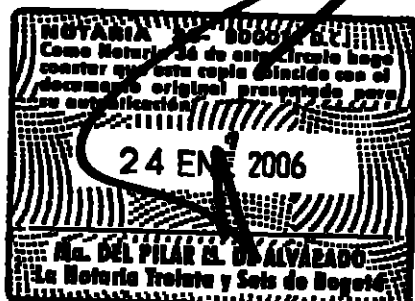
(Cuando el solicitante es SOCIEDAD)

(Poderes otorgados en: El Salvador, Estados Unidos, México y Venezuela)

A los _____ días del mes de _____ de _____, el Notario que suscribe DA FE de que:

1. _____
(nombre de la persona que firma el poder)mayor de edad y domiciliado _____
_____ firmó de su puño y letra el documento
que antecede.

2. Conoce al (a) otorgante y que este (a) está legalmente capacitado para el otorgamiento.

3. El otorgante ha firmado el referido documento en su carácter de _____
de la persona jurídica _____4. La citada persona jurídica con sede en _____
_____ está legalmente constituida,
que tiene actualmente existencia legal y que el acto para el cual se ha
otorgado este poder está comprendido entre los que constituyen su objeto
social.5. El otorgante tiene efectivamente la representación que ostenta, que esta es
legítima y que está facultado para otorgar este poder.6. Las anteriores certificaciones de los puntos 3, 4 y 5, me constan porque he
tenido a la vista los documentos auténticos._____
Notario PúblicoNOTA: A continuación de lo anterior, el Cónsul de Colombia debe autenticar
la firma del Notario Público.**CERTIFICADO NOTARIAL (Cuando el solicitante es INDIVIDUO)**A los _____ días del mes de _____ de _____,
el Notario que suscribe DA FE de que:1. _____
(nombre de la persona que firma el poder)mayor de edad y domiciliado en _____
_____ firmó en su presencia el documento que
antecede, conoce al otorgante y que este está legalmente capacitado para el
otorgamiento._____
Notario PúblicoNOTA: A continuación de lo anterior, el Cónsul de Colombia debe autenticar
la firma del Notario Público.Para todos los demás países el Señor Cónsul de Colombia o ante quien se
otorgue, debe expedir una certificación dejando constancia 1) de la
existencia legal de la sociedad, 2) de que esta ejerce actualmente su objeto
social, y 3) de que la persona o personas que otorgan el poder están
facultadas para hacerlo, dejando
constancia así mismo de que tuvo a la vista las pruebas que acrediten
tales circunstancias.**LEGALIZACIÓN POR EL CONSUL DE COLOMBIA
O POR APOSTILLA**TRADUCCION OFICIAL No. _____
JUAN PABLO PIEDRAHITA AGUILERA
TRADUCTOR E INTERPRETE OFICIAL
RES. 718 DE MAYO 2003
DEL MIN. INTERIOR Y DE JUSTICIA**NOTARIAL CERTIFICATE**

(When the applicant is a CORPORATION)

(Powers of attorney granted in: El Salvador, Mexico, U.S.A. and Venezuela)

This 8th day of January 2004,
the undersigned Notary CERTIFIES that:1. Emil Rudolf Antonius MATULEWICZ
(name of the person who signs the power of attorney)of legal age and domiciled in Delft, The Netherlands set his hand on the
foregoing document.2. The grantor is to him personally known and that he/she has legal capacity
to execute the document.3. The grantor has executed the foregoing document in his capacity of
proxy
of the juridical person DSM IP Assets B.V.4. The mentioned juridical person with place of business in Het Overloon
1, 6411 TE HEERLEN, The Netherlands
is duly organized, has actual legal existence and that the purposes for which
the power of attorney is granted are within the scope of its corporate
purposes.5. The grantor has in fact the referred quality and that his/her
representation is legal and that he/she is empowered to grant this power of
attorney.6. I have based the above certifications 3, 4 and 5, on the authentic
documents which for such purpose were exhibited to me.

Isaak Kijlstra, LL.M.

Notary Public

NOTA: Then the Colombian Consul must legalize the signature of the
Notary Public.**LEGALIZATION BY THE COLOMBIAN CONSUL OR BY
APOSTILLE.****A P O S T I L L E**

(Convention de La Haye du 5 octobre 1961)

1. Pais: **NEDERLAND**
2. El presente documento público
3. ha sido firmado por **Mr. I. Kijlstra**
4. quien actúa en calidad de notario en **Delft**
5. y está revestido del sello/timbre de el susodicho notario

Certificado

5. en **'s-Gravenhage**
6. el día **12 januari 2004**
7. por de **Griffier van de Arrondissementsrechtbank**
8. bajo el número: **2004-88**
9. Sello/timbre:
10. Firma:

J.A. van der Heijden

(19) World Intellectual Property
Organization
International Bureau



(43) International Publication Date
17 February 2005 (17.02.2005)

PCT

(10) International Publication Number
WO 2005/014538 A1

(51) International Patent Classification⁷: C07D 201/16

(74) Agent: VERHAEGEN, Ibe, Maria, Michel; DSM Intellectual Property, P.O. Box 9, NL-6160 MA Geleen (NL).

(21) International Application Number:
PCT/EP2004/008009

(81) Designated States (unless otherwise indicated, for every kind of national protection available): AE, AG, AI, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GR, 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, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(22) International Filing Date: 16 July 2004 (16.07.2004)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:
03077338.6 25 July 2003 (25.07.2003) EP

(84) Designated States (unless otherwise indicated, for every kind of regional protection available): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LI, MC, NL, PL, PT, RO, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Applicant (for all designated States except US): DSM IP ASSETS B.V. [NL/NL]; Het Overloon 1, NL-6411 TH Heerlen (NL).

(72) Inventors; and

(75) Inventor/Applicants (for US only): LEMMENS, Johannes, Albertus, Wilhelmus [NL/NL]; Willem II Singel 70, NL-6041 HV Roermond (NL). SMEETS, Theodorus, Maria [NL/DE]; Burgemeester Bunsenstrat 6, NL-6181 BP Eindhoven (NL). BRANDTS, Paul, Maria [NL/NL]; Vredeslaan 4, NL-6141 BM Limbricht (NL). CEYSSSENS, Koen, Harry, Maria [BE/BE]; Zavelstraat, 22, B-3680 Neerhouten (BE).

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 PURIFYING CAPROLACTAM

(57) Abstract: The invention relates to a process for purifying caprolactam, said process comprising (a) subjecting the caprolactam to a hydrogenation by treating the caprolactam with hydrogen in the presence of a heterogeneous nickel containing hydrogenation catalyst, (b) distilling at least a portion of the hydrogenated caprolactam in a distillation column containing nickel in an amount sufficiently low such that $\Delta PAN_{Ni} \leq 3$, wherein $\Delta PAN_{Ni} = \Delta PAN - \Delta PAN_{Ni=0}$, ΔPAN = increase of the PAN number of caprolactam during distilling, $\Delta PAN_{Ni=0}$ = increase of the PAN number of caprolactam during distilling under the same conditions in a distillation column free of nickel. Nickel is removed from the caprolactam solution prior to the distillation step.

WO 2005/014538 A1

PROCESS FOR PURIFYING CAPROLACTAM

- 5 The invention relates to a process for purifying caprolactam, said process comprising
- (a) subjecting the caprolactam to a hydrogenation by treating the caprolactam with hydrogen in the presence of a heterogeneous nickel containing hydrogenation catalyst, and
- 10 (b) distilling at least a portion of said hydrogenated caprolactam in a distillation column.

Impure caprolactam, prepared by for example Beckmann rearrangement of cyclohexanone oxime, can be subjected to a number of purification steps to obtain caprolactam of the purity required for polymerisation to nylon 6. A possible purification step is the hydrogenation that can be carried out to hydrogenate

15 unsaturated organic compounds that can be present in the impure caprolactam. The presence of these unsaturated compounds is disadvantageous because they can impair the physical-mechanical properties of the nylon-6 made by polymerizing caprolactam. The saturated organic compounds formed by hydrogenation do not adversely influence these physical-mechanical properties of the nylon-6 and moreover

20 these compounds are more easily removed in for example a distillation following the hydrogenation.

Such a process is described in EP-A-138241. In the process as described in EP-A-138241 caprolactam is mixed with water, the so obtained aqueous caprolactam mixture is subsequently hydrogenated in the presence of a Raney nickel

25 catalyst (example I) or a nickel on SiO₂ hydrogenation catalyst (example II) suspended in the aqueous caprolactam mixture to be purified. The hydrogenation catalyst is subsequently filtered off and water is removed by distillation at atmospheric pressure. The remaining product is distilled at a pressure of 0,8 kPa and a temperature of 123°C.

It has surprisingly been found that the caprolactam obtained in such

30 process still has a high PAN number.

The object of the invention is therefore a process for the purification of caprolactam wherein the PAN number of the obtained caprolactam is further reduced.

The object of the invention is achieved in that the distillation column

35 contains nickel in an amount sufficiently low such that $\Delta PAN_M \leq 3$, wherein $\Delta PAN_M = \Delta PAN - \Delta PAN_{Ni=0}$,

ΔPAN = increase of the PAN number of caprolactam during distilling,

$\Delta\text{PAN}_{\text{Ni}=0}$ = increase of the PAN number of caprolactam during distilling under the same conditions but in a distillation column free of nickel.

Preferably, the amount of nickel in said distillation column is
5 sufficiently low such that $\Delta\text{PAN}_{\text{Ni}} \leq 2$. More preferably, the amount of nickel in said distillation column is sufficiently low such that $\Delta\text{PAN}_{\text{Ni}} \leq 1$.

In a preferred embodiment, the amount of nickel in said distillation column is sufficiently low such that $\Delta\text{PAN} \leq 3$. More preferably, the amount of nickel in said distillation column is sufficiently low such that $\Delta\text{PAN} \leq 2$. Even more preferably,
10 the amount of nickel in said distillation column is sufficiently low such that $\Delta\text{PAN} \leq 1$.

As used herein, the increase of the PAN number of caprolactam during distilling refers to the PAN number of caprolactam leaving the distillation column minus the PAN number of caprolactam entering the distillation column. As used herein, the increase of the PAN number of caprolactam during distilling under the same
15 conditions but in a distillation column free of nickel refers to the increase of the PAN number of caprolactam during distilling under the same conditions due to other causes than the presence of nickel in the distillation column. As used herein, the PAN number (permanganate absorption number) is determined in accordance with ISO standard 8660. The PAN number of caprolactam is a measure of the oxidizable impurities
20 content of caprolactam. A higher PAN number means that a higher amount of oxidizable impurities is present.

The process of the present invention also relates to a process for purifying caprolactam, said process comprising
(a) subjecting the caprolactam to a hydrogenation by treating the caprolactam with
25 hydrogen in the presence of a heterogeneous nickel containing hydrogenation catalyst,
(b) distilling at least a portion of the hydrogenated caprolactam in a distillation column, characterized in that the distillation column contains nickel in an amount sufficiently low such that $\Delta\text{PAN} \leq 3$, wherein ΔPAN = increase of the PAN number of caprolactam during distilling. Preferably, the amount of nickel in said distillation column is sufficiently
30 low such that $\Delta\text{PAN} \leq 2$. More preferably, the amount of nickel during said distillation column is sufficiently low such that $\Delta\text{PAN} \leq 1$.

It has surprisingly been found that the quality of the caprolactam deteriorates, in particular the PAN number increases, during said distilling in particular when having distilled high amounts of hydrogenated caprolactam. The process of the
35 invention provides a process in which it is possible to distill a higher amount of

hydrogenated caprolactam while the deterioration of the quality of caprolactam in said distilling remains the same or is even reduced.

It has surprisingly been found that reducing the amount of nickel in the distillation column results in less deterioration of the quality of caprolactam during said distilling, in particular reducing the amount of nickel in the distillation column results in that the PAN number of caprolactam during said distilling increases to a lesser extent. Reducing the amount of nickel in the distillation column to such an amount that the distillation column contains nickel in an amount sufficiently low such that $\Delta \text{PAN}_{\text{Ni}} \leq 3$ is especially advantageous in case the distilling of the hydrogenated caprolactam is performed continuously. In such continuous distillation hydrogenated caprolactam is supplied continuously to the distillation column and the distilled products are continuously withdrawn from the distillation column. In order to reduce the necessity of reducing the amount of nickel by for example cleaning the distillation column and thus in order to reduce the necessity of interruptions of a continuous distillation, it is important that high amounts can be distilled without high deterioration of the quality of the product to be distilled. The process of the present invention therefore especially relates to a process in which said distilling is performed continuously.

It has surprisingly been found that the presence of nickel in the distillation column has proved to be the cause of the deterioration of the quality of the caprolactam during said distilling inasmuch as nickel readily convert caprolactam into so-called unsaturated lactams (UCL) mainly into the compound denoted on the formula sheet as UCL-1. On the formula sheet, four of such unsaturated lactams with their structural formulae are drawn and denoted as UCL-1, UCL-2, UCL-3 and UCL-4. The PAN number is a measure of the oxidizable impurities content in caprolactam. The UCL's inter alia belong to the oxidizable impurities.

It was not to be expected that the quality deterioration during distilling of the hydrogenated caprolactam was caused to a large extent by the presence of nickel in the hydrogenated caprolactam fed to said distilling. It has in fact been found that, although customary techniques are applied for separating catalyst particles from the hydrogenated caprolactam, the hydrogenated caprolactam, obtained after such separation still comprises nickel. In addition, formation of unsaturated lactams may be caused by other types of chemical reactions, like for example oxidation, and/or may be caused by the presence of impurities in compounds used in the various chemical steps to produce caprolactam. Moreover, nickel is not generally known to form unsaturated lactams from caprolactam under the usually applied distillation conditions.

The hydrogenated caprolactam entering said distilling usually has a PAN number of between 2 and 5. The higher the PAN number of the hydrogenated caprolactam entering said distilling, the lower the preferred value of Δ PAN.

In the process of the invention, caprolactam is subjected to a
5 hydrogenation in the presence of a heterogeneous nickel containing catalyst. In said hydrogenation unsaturated organic compounds, which may be present in caprolactam subjected to hydrogenation, are hydrogenated. Examples of heterogeneous nickel containing catalysts are Raney nickel catalysts or supported nickel catalysts. Suitable supported nickel catalysts generally have a nickel content from 5 to 80% by weight,
10 based on metal content and carrier. Besides nickel the catalyst may also contain activating additives such as zirconium, manganese, copper, molybdenum, iron or chromium, for example in amounts of from 1 to 20% by weight, based on the amount of nickel employed. The carriers used advantageously are alumina, silica, diatomaceous earth or activated carbon. Particularly advantageous carriers are alumina and silica.

15 The hydrogenation can be carried out in any way known to the person skilled in the art. In one embodiment, caprolactam is contacted with gaseous hydrogen in the presence of the catalyst. In another preferred embodiment, caprolactam is first mixed with hydrogen, for example in a static mixer, and then the mixture is brought into contact with the hydrogenation catalyst under hydrogenation conditions.

20 The hydrogenation may be carried out as for example a slurry phase process or with a fixed bed catalyst. In a slurry phase hydrogenation, nickel containing catalyst particles are suspended in the caprolactam to be hydrogenated. In case the hydrogenation is carried out with a fixed bed catalyst, the hydrogenation is effected in a fixed bed reactor with the catalyst being fixed in the reactor. Preferably the
25 hydrogenation is carried out as a slurry phase process or in a fixed bed reactor with the catalyst being fixed in the reactor. In case the hydrogenation is carried out as a slurry phase process, the hydrogenation is preferably carried out in a stirred tank reactor in which the catalyst particles are suspended in the caprolactam to be hydrogenated in a pulverulent or granular form. In such slurry phase hydrogenation, the catalyst particles
30 and the hydrogenated caprolactam are separated in an additional process step after the hydrogenation reaction step. Usually, such separation is effected by means of filtration. It has been found that, although customary separation techniques like for example filtration are applied for separating catalyst particles from the hydrogenated caprolactam, the hydrogenated caprolactam, obtained after such separation, still
35 contains nickel. An example of a customary separation technique for separating

14
catalyst particles from hydrogenated caprolactam is cake filtration using for example textiles woven of cotton or synthetic fibers. Another example of a customary separation technique for separating catalyst particles from hydrogenated caprolactam is using a Funda filter.

5 More preferably, the hydrogenation is effected in a fixed-bed reactor with the catalyst being fixed in the reactor. It has surprisingly been found that effecting the hydrogenation in a fixed-bed reactor with the catalyst being fixed in the reactor also results in the presence of nickel in the hydrogenated caprolactam. The hydrogenation is however preferably effected in a fixed-bed reactor with the catalyst being fixed in the
10 reactor because the additional step of separating catalyst particles from the hydrogenated caprolactam can be dispensed with. An example of a possible fixed-bed reactor is the trickle-phase reactor.

 The hydrogenation temperature is generally between 20 and 160 °C. Within this range the reaction time can be shortened and the caprolactam quality is
15 optimal. The temperature therefore preferably is between 60 and 130 °C. The hydrogenation pressure may be between 0.1 and 3 MPa. Preferably the pressure is between 0.2 and 2 MPa. The hydrogenation can be carried out as for example described in EP-A-411455 or EP-A-635487.

 Preferably, the caprolactam which is subjected to the hydrogenation
20 is dissolved in a solvent, preferably in water. The caprolactam which is subjected to the hydrogenation preferably contains between 10 and 98 wt.% caprolactam and preferably between 2 and 90 wt.% water.

 In case the hydrogenated caprolactam contains a substantial amount of water, for example more than 2 wt.% water relative to the total amount of
25 hydrogenated caprolactam, water is preferably separated from the hydrogenated caprolactam prior to said distilling of the hydrogenated caprolactam. Separating water from the hydrogenated caprolactam may be effected in any suitable way, for example evaporating or distilling at reduced pressure.

 The hydrogenated caprolactam entering said distilling may contain
30 caprolactam, water, light components (among others unsaturated lactams) and heavy components. As used herein, light respectively heavy components are components having a boiling point lower respectively higher than the boiling point of caprolactam. Said distilling aims to recover caprolactam from the hydrogenated caprolactam. Said distilling may include separating light and/or heavy components from hydrogenated
35 caprolactam. Said distilling is preferably performed in a vacuum distillation column.

Preferably, the applied pressure at the top of the distillation column is between 0.2 and 5 kPa and the bottom temperature is preferably between 110 and 180 °C. It has been found that the process of the invention is especially advantageous when said distilling of the hydrogenated caprolactam is effected in a distillation column in which the caprolactam of the hydrogenated caprolactam has a residence time of at least 5 minutes, for instance between 5 and 50 minutes. With the residence time is meant the time period between feeding the hydrogenated caprolactam comprising a certain amount of caprolactam and withdrawing that amount of caprolactam from the distillation column. More in particular, the process of the present invention is especially advantageous when distilling the hydrogenated caprolactam is effected in a distillation column having a bottom temperature of between 110 and 180 °C and in which the caprolactam of the hydrogenated caprolactam has a residence time of at least 5 minutes. An example of a distillation column in which the residence time of caprolactam is at least 5 minutes is a distillation column with sieve plates or a packing to which the hydrogenated caprolactam is fed above or on the same level as the sieve plates or packing.

The process according to the invention can be carried out in a variety of embodiments. All embodiments will aim to be able to increase the amount of hydrogenated caprolactam which can be distilled while the amount of nickel in the distillation column remains sufficiently low such that $\Delta PAN_M \leq 3$, preferably $\Delta PAN \leq 3$. To achieve this, it is preferred that the concentration of nickel in the hydrogenated caprolactam fed to said distilling should be as low as possible. The term parts per million is understood to mean the ratio consisting of grams of nickel per one million grams of caprolactam in a mixture comprising nickel and caprolactam.

In a first embodiment, the amount of nickel in the distillation column is kept sufficiently low such that $\Delta PAN_M \leq 3$, preferably $\Delta PAN \leq 3$, by cleaning the distillation column with sufficient frequency. Cleaning the distillation column is preferably effected by interrupting the distilling of the hydrogenated caprolactam, feeding an acidic solution in which nickel has a high solubility, like for example nitric acid, and rinsing the column with said acidic solution. Preferably, the acidic solution is an aqueous acidic solution.

In a second and preferred embodiment, the hydrogenated caprolactam is substantially freed (in a separate operation) of nickel prior to said distilling. In this embodiment, the process of the present invention further comprises, prior to said distilling and after said hydrogenating, separating nickel from hydrogenated

caprolactam. In case of a slurry phase hydrogenation, said separating of nickel from hydrogenated caprolactam is carried out after having separated catalyst particles from the hydrogenated caprolactam and prior to said distilling. In case water is separated from the hydrogenated caprolactam prior to said distilling of the hydrogenated

5 caprolactam, the operation to separate nickel from the hydrogenated caprolactam is preferably effected after having separated water and prior to said distilling. Separating nickel from hydrogenated caprolactam is preferably effected such that after said separating the amount of nickel in the hydrogenated caprolactam entering said distilling is less than 50 ppm, preferably less than 10 ppm, more preferably less than 1 ppm,

10 even more preferably less than 500 ppb and even more preferably less than 100 ppb. The operation to free hydrogenated caprolactam mixture from nickel may be any operation known to one skilled in the art for removing nickel from a solution. Preferably, separating nickel from hydrogenated caprolactam is effected using filtration. An example of suitable filtration process is described in GB-A-2269114. An example of a

15 suitable filter is a guard filter. In this embodiment of the invention, said distilling can be performed during a prolonged period of operation without having to remove nickel from the distillation column while ΔPAN_M remains lower than or equal to 3. In one embodiment, said distilling is performed continuously and $\Delta PAN_M \leq 3$, preferably $\Delta PAN_M \leq 3$ during a period of at least 1 month, preferably at least 2 months, more preferably at

20 least 6 months, even more preferably at least 1 year and even more preferably at least 2 years. In another embodiment, the amount of nickel in the hydrogenated caprolactam entering said distilling is sufficiently low such that $\Delta PAN_M \leq 3$, preferably $\Delta PAN_M \leq 2$, more preferably $\Delta PAN_M \leq 1$ during a period of at least 1 month, preferably at least 2 months, more preferably at least 6 months, even more preferably at least 1 year and

25 even more preferably at least 2 years. In this embodiment of the invention, the amount of nickel in the hydrogenated caprolactam entering said distilling is preferably less than 50 ppm, preferably less than 10 ppm, more preferably less than 1 ppm, even more preferably less than 500 ppb and even more preferably less than 100 ppb.

The invention also provides a process comprising subjecting the caprolactam to

30 a hydrogenation by treating the caprolactam with hydrogen in the presence of a heterogeneous nickel containing hydrogenation catalyst, and distilling at least a portion of the hydrogenated caprolactam in a distillation column, wherein the amount of nickel in the hydrogenated caprolactam entering said distilling is less than 50 ppm, preferably less than 10 ppm, more preferably less than 1 ppm, even more preferably less than

35 500 ppb and even more preferably less than 100 ppb. This allows the distillation to be

operated for a prolonged time with no or limited increase of the PAN number during distilling.

In a third and even more preferred embodiment of the invention, both the first and second embodiment are applied.

5 The caprolactam to be purified can be prepared by the Beckmann rearrangement of cyclohexanone oxime in oleum as for example described in DE-A-2508247 or other preparation processes, such as for instance the rearrangement reaction in the presence of an acid ion exchanger as described in GB-A-1342550. Caprolactam obtained by depolymerisation of nylon 6, as for example described in US-
10 A-5169870, can also be purified advantageously using the process of the present invention. It is particularly advantageous to use aqueous solutions of caprolactam obtained starting from cyclohexanone oxime, prepared by oxidation of cyclohexanone with hydroxylammonium salts, by a Beckmann rearrangement of the cyclohexanone oxime in the presence of sulfuric acid or oleum, subsequent neutralisation with
15 ammonia resulting in a solution of caprolactam in water and a solution of ammonium sulfate in water, removal of caprolactam by subjecting the neutralized rearrangement mixture or the solution of caprolactam in water to extraction with an aromatic hydrocarbon like benzene or toluene, optionally washing the obtained organic caprolactam solution with water or an aqueous alkaline solution resulting in a washed
20 solution, and subsequent removal of the organic solvent by for example evaporation or distillation.

The invention will now be elucidated with reference to the following non-limiting examples. Nickel content was determined using Flame Absorption Atomic Spectrometry.

25

Comparative Experiment

At a flow rate of 90.000 kg/hour an aqueous caprolactam mixture, containing 38 wt.% caprolactam, 6 ppm UCL-1 (relative to caprolactam) and 62 wt.% water, is subjected to a hydrogenation. The hydrogenation is carried out in a reactor vessel with a total
30 reaction volume of 15 m³ with a Raney nickel catalyst concentration of 15 % at a temperature of 80 °C. The catalyst is suspended in the mixture to be hydrogenated by agitation. Hydrogen feed is controlled such that the hydrogen pressure is 0.5 MPa. The hydrogenation reactor effluent contains less than 2 ppm UCL-1 (relative to caprolactam) and is allowed to have a first separation by sedimentation in a vessel of
35 15 m³ volume from which the decanted upper liquid layer is sent to a filtration unit. This

filtration unit embodies a set of 2 identical cricket filters equipped with woven cotton cloth with mesh size around 15 μ . Before taking a filtration unit into service a small volume of reactor effluent is being circulated over the filter during 2 hours to build up a cake layer on the filter cloth. Operation of the unit is continued until the pressure drop over the unit exceeds 300 kPa, then a back flush is carried out and the catalyst material is sent back to reactor.

Subsequently, water was removed by distillation to such an extent that the caprolactam contains 0.5 wt.% water. Subsequently, 30.000 kg/hour of this caprolactam is fed to a vacuum distillation column with a diameter of 2.5 m fitted with two beds of Mellapak 250Y packing each having a height of 4m; caprolactam is fed at a level between the two beds of packing. The applied pressure at the bottom of the column is 3 kPa and the temperature at the bottom of the column is 160 °C.

After a period of three months in operation, the increase of the PAN number of caprolactam during distilling (PAN number of caprolactam leaving the distillation column minus PAN number of caprolactam entering the distillation column) was 3.5 PAN points (Δ PAN).

Example 1

The run was stopped and the column was flushed with 5.4 m³ of a 10% nitric acid solution by circulating the nitric acid solution over the internals and reboiler of the column during a period of 4 hours. It was found that nickel had been accumulated in the column. The nickel content in the nitric acid liquid resulting from this operation was analyzed using Flame Atomic Absorption Spectrometry. From this analysis, it could be derived that 300 kg of nickel had been accumulated in the distillation column, apparently present as fouling on the internals of the column, in the sump and reboiler of the column. After having removed nickel from the distillation column, the run was continued. The increase of the PAN number of caprolactam during distilling was now zero. As in this situation the column did not contain any nickel, Δ PAN_{Ni=0} was also zero.

The performance of the filtration units was evaluated by analyzing weekly the Ni content of the caprolactam stream leaving the filtration unit. Over a period of three month the average Ni content was over 2 ppm. In the caprolactam entering the distillation column the average Ni content was 6 ppm. The Ni content was analyzed using Flame Atomic Absorption Spectrometry.

Example 2

The run was further continued for half a year, except that the dehydrogenated, dewatered caprolactam was filtered before entering the distillation column using an additional filter unit, which was installed in front of the distillation column. The unit contains two parallel cartridges with 10 μ mesh being alternately in service to ensure continuous operation. The nickel content in the caprolactam stream leaving this filtration unit was 1 ppm in average (measured with Flame Atomic Absorption Spectrometry). At the beginning of this run, the PAN number of caprolactam entering and leaving the distillation column was 2.5. During the period of half a year, the PAN number of caprolactam leaving the distillation column gradually climbed to 3.5, while during this period the PAN numbers of caprolactam entering the distillation column did not change significantly (from 2.4 to 2.6). Thus, after half a year of operation, the increase of the PAN number of caprolactam during distilling (Δ PAN) was approximately 1 point (0.9-1.1). It was decided to clean the distillation column again in an identical manner as under comparative experiment A. It turned out that 80 kg nickel had been present as fouling in the column. As Δ PAN_{Ni=0} = 0 (see example 1), Δ PAN_{Ni} was also approximately 1.

Example 3

After having cleaned the distillation column, the run was further continued except that the cartridges in the filtration unit in front of the distillation column were replaced by a type of finer mesh (5 μ). Nickel content in the filtrate was tracked over a period of time resulting in figures well below 1 ppm (100 ppb). During a period of 2 years operation, the PAN number of caprolactam leaving this column increases to 2.8 PAN points, while during this period the PAN numbers of caprolactam entering the distillation column did not change significantly (from 2.4 to 2.6). Thus, after 2 years of operation, the increase of the PAN number of caprolactam during distilling (Δ PAN) was approximately 0.3 points (0.2-0.4). The column was cleaned after this period in service in the same way as under Comparative Experiment A. It has been found that the nickel accumulation in the column was no more than 4 kg. As Δ PAN_{Ni=0} = 0 (see example 1), Δ PAN_{Ni} was also approximately 0.3.

Example 4

After having cleaned the distillation column, the run was further continued, except that the slurry-phase hydrogenation was replaced by a fixed bed

hydrogenation and a filtration unit was installed in front of the distillation column consisting of two parallel cartridges, of which one is in use, having a mesh of 5 μ . The fixed-bed type catalyst was a nickel on alumina catalyst. The catalyst load to the hydrogenation reactor was 9 ton of an alumina based Ni catalyst. The nickel content is 5 25%, the particle size 3.2 mm. The hydrogen pressure applied is 0.5 MPa; the hydrogenation was carried out at a temperature of 90 °C. The hydrogenated caprolactam leaving the fixed bed hydrogenation was subjected to the dewatering and subsequently the hydrogenated, dewatered caprolactam was fed to the distillation column. At the beginning of this run, the PAN number of caprolactam entering and 10 leaving the distillation column was 2.5. No significant increase in PAN number of caprolactam leaving the distillation column could be detected during a period of more than 2 years in operation, while during this period the PAN numbers of caprolactam entering the distillation column did not change significantly. Incidental analysis of nickel content of the filtration unit effluent stream showed very low figures (around 10-30 15 ppb).

CLAIMS

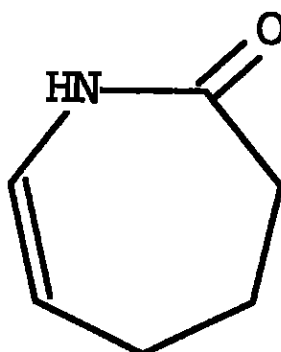
1. Process for purifying caprolactam, said process comprising
 - 5 (a) subjecting the caprolactam to a hydrogenation by treating the caprolactam with hydrogen in the presence of a heterogeneous nickel containing hydrogenation catalyst, and
 - (b) distilling at least a portion of the hydrogenated caprolactam in a distillation column, characterized in that the distillation column contains nickel in an amount sufficiently low such that $\Delta PAN_M \leq 3$, wherein
 - 10 $\Delta PAN_M = \Delta PAN - \Delta PAN_{M=0}$,
 ΔPAN = increase of the PAN number of caprolactam during distilling,
 $\Delta PAN_{M=0}$ = increase of the PAN number of caprolactam during distilling under the same conditions in a distillation column free of nickel.
- 15 2. Process according to claim 1, wherein the distillation column contains nickel in an amount sufficiently low such that $\Delta PAN \leq 3$.
3. Process according to claim 1, wherein the distillation column contains nickel in an amount sufficiently low such that $\Delta PAN_M \leq 2$.
4. Process according to claim 3, wherein the distillation column contains nickel in an amount sufficiently low such that $\Delta PAN_M \leq 1$.
- 20 5. Process according to any one of claims 1-4, wherein said distilling is performed continuously.
6. Process according to any one of claims 1-5, wherein the process further comprises, prior to said distilling, separating nickel from hydrogenated caprolactam.
- 25 7. Process according to claim 6, wherein said separating is effected using filtration.
8. Process according to any one of claims 1-7, wherein the nickel containing hydrogenation catalyst is a fixed bed catalyst.
- 30 9. Process according to any one of claims 1-7, wherein the hydrogenation is a slurry phase hydrogenation wherein nickel containing hydrogenation catalyst particles are suspended in the caprolactam to be hydrogenated.
10. Process according to claim 9, wherein after said hydrogenation the catalyst particles are separated from the hydrogenated caprolactam.
- 35 11. Process according to claim 6 and 10, wherein said separating of nickel from

hydrogenated caprolactam is carried out after said separating of catalyst particles from the hydrogenated caprolactam.

12. Process according to any one of claims 1-11, wherein the amount of nickel in the hydrogenated caprolactam entering said distilling is less than 10 ppm.
- 5 13. Process according to claim 12, wherein the amount of nickel in the hydrogenated caprolactam entering said distilling is less than 1 ppm.
14. Process according to any one of claims 1-13, wherein said distilling is effected in a distillation column having a bottom temperature of between 110 and 180 °C.
- 10 15. Process according to any one of claims 1-14, wherein said distilling is effected in a distillation column in which the caprolactam of the hydrogenated caprolactam has a residence time higher than 5 minutes.
16. Process according to any one of claims 1-15, wherein said distilling is performed continuously and $\Delta\text{PAN}_{\text{Ni}} \leq 3$ during a period of at least 6 months.
- 15 17. Process according to any one of claims 1-15, wherein the amount of nickel in the hydrogenated caprolactam entering said distilling is sufficiently low such that $\Delta\text{PAN}_{\text{Ni}} \leq 3$ during a period of at least 6 months.
18. Process according to any one of claims 1-17, wherein water is separated from the hydrogenated caprolactam prior to said distilling.
- 20 19. Process according to claim 1-18, wherein separating nickel from hydrogenated caprolactam is effected after separating of water and prior to said distilling.
20. Process according to any one of claims 1-19, wherein the caprolactam entering said hydrogenation is obtained by rearrangement of cyclohexanone oxime with sulfuric acid or oleum.
- 25 21. Process, for instance according to any one of claims 1 to 20, said process comprising:
- (a) subjecting the caprolactam to a hydrogenation by treating the caprolactam with hydrogen in the presence of a heterogeneous nickel containing hydrogenation catalyst; and
- 30 (b) distilling at least a portion of the hydrogenated caprolactam in a distillation column,
- characterized in that the amount of nickel in the hydrogenated caprolactam entering said distilling is less than 50 ppm, preferably less than 10 ppm, more preferably less than 1 ppm, even more preferably less than 500 ppb and even
- 35 more preferably less than 100 ppb.

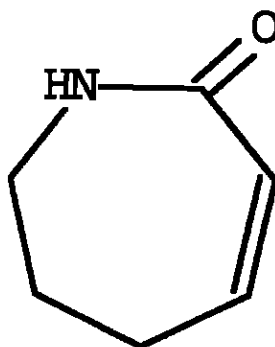
Formula sheet

5



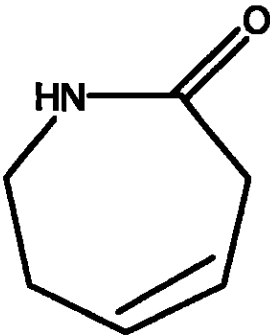
UCL-1

10



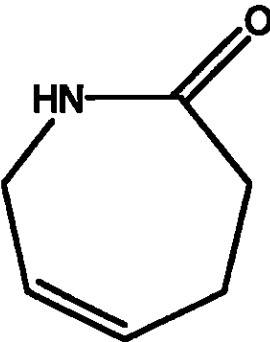
UCL-2

15



UCL-3

5



UCL-4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/008009A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C07D201/16

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 C07D

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

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

EPO-Internal, WPI Data, COMPENDEX

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 627 417 A (DSM NV) 7 December 1994 (1994-12-07) page 5, line 20 - line 27; example 1 page 6; example 2	1-21
X	EP 0 138 241 A (STAMICARBON) 24 April 1985 (1985-04-24) cited in the application page 3, line 29 - page 4, line 5	1-21
X	GB 1 048 193 A (TOYO RAYON CO LTD) 16 November 1966 (1966-11-16) examples 2,5	1-21
X	EP 0 635 487 A (DSM NV) 25 January 1995 (1995-01-25) examples	1-21
	-/-	

☒ 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.

"A" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

7 October 2004

Date of mailing of the international search report

19/10/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentplan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-2016

Authorized officer

Kollmannsberger, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/008009

28

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	GB 1 002 424 A (BASF AG) 25 August 1965 (1965-08-25) examples 21-31	1-21
A	GB 2 269 114 A (PALL CORP) 2 February 1994 (1994-02-02) page 3, line 24 - line 31 claim 20	1-21

INTERNATI NAL SEARCH REP RT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/008009

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0627417	A	07-12-1994	AT 183501 T DE 69420075 D1 DE 69420075 T2 DK 627417 T3 EP 0627417 A1 ES 2136697 T3 SG 50773 A1 US 5556890 A	15-09-1999 23-09-1999 13-04-2000 13-03-2000 07-12-1994 01-12-1999 20-07-1998 17-09-1996
EP 0138241	A	24-04-1985	NL 8303028 A BR 8404332 A CA 1221365 A1 EP 0138241 A2 ES 8505339 A1 IN 162723 A1 JP 60155155 A KR 8601467 B1 US 4563308 A	18-03-1985 30-07-1985 05-05-1987 24-04-1985 01-09-1985 02-07-1988 15-08-1985 26-09-1986 07-01-1986
GB 1048193	A	16-11-1966	DE 1470365 A1	08-05-1969
EP 0635487	A	25-01-1995	BE 1007298 A3 AT 193014 T BR 9402855 A CN 1105987 A ,B CZ 9401731 A3 DE 69424474 D1 DE 69424474 T2 EP 0635487 A1 ES 2148276 T3 HU 68183 A2 JP 3523332 B2 JP 7053510 A PL 304347 A1 RU 2114826 C1 SK 84794 A3 US 5539106 A	09-05-1995 15-06-2000 04-04-1995 02-08-1995 15-02-1995 21-06-2000 08-02-2001 25-01-1995 16-10-2000 29-05-1995 26-04-2004 28-02-1995 23-01-1995 10-07-1998 08-02-1995 23-07-1996
GB 1002424	A	25-08-1965	DE 1253715 B	09-11-1967
GB 2269114	A	02-02-1994	AU 4137793 A CA 2087557 A1 DE 4325682 A1 ES 2072210 A2 FR 2694211 A1 IT 1260948 B JP 2602616 B2 JP 6198202 A MX 9304292 A1 US 5690836 A	03-02-1994 01-02-1994 03-02-1994 01-07-1995 04-02-1994 29-04-1996 23-04-1997 19-07-1994 29-04-1994 25-11-1997

PROCESOS PARA PURIFICAR CAPROLACTAMAS

CAMPO DE LA INVENCION

La invención concierne a un proceso para purificar
5 caprolactama, dicho proceso comprende:

(a) someter la caprolactama a una hidrogenación por
tratamiento de la caprolactama con hidrógeno en la
presencia de un níquel heterogéneo que contenga el
catalizador de hidrogenación, y

10 (b) destilar al menos una porción de dicha
caprolactama hidrogenada en una columna de destilación.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

La caprolactama impura, preparada por ejemplo por la
15 redistribución de ciclohexanona oxima de Beckmann, puede
ser sometida a numerosas etapas de purificación para
obtener caprolactama de la pureza requerida para la
polimerización a nylon 6. Una posible etapa de
purificación es la hidrogenación que puede llevarse a
20 cabo para hidrogenar compuestos orgánicos insaturados que
pueden estar presentes en la caprolactama impura. La
presencia de estos compuestos insaturados es desventajosa
porque pueden deteriorar las propiedades físico-mecánicas
del nylon 6 elaborado por polimerización de la
25 caprolactama. Los compuestos orgánicos saturados formados

por hidrogenación no influyen adversamente estas propiedades físico-mecánicas del nylon 6 y además estos compuestos son removidos más fácilmente por ejemplo en una destilación después de la hidrogenación.

5 Un proceso tal se describe en EP-A-138241. En el proceso que se describe en EP-A-138241 la caprolactama es mezclada con agua, la mezcla acuosa de caprolactama así obtenida es subsecuentemente hidrogenada en la presencia del catalizador de níquel de Raney (Ejemplo I) o un
10 níquel sobre el catalizador de hidrogenación de SiO₂ Ejemplo (II) suspendido en la mezcla acuosa de caprolactama a ser purificada. El catalizador de hidrogenación es subsecuentemente separado por filtración y se remueve el agua por destilación a presión
15 atmosférica. El producto remanente es destilado a una presión de 0.8 kPa y a una temperatura de 123 °C.

Sorprendentemente se encontró que la caprolactama obtenida en dicho proceso aún tiene un número de PAN alto.

20

SUMARIO DE LA INVENCION

El objeto de la invención es por consiguiente un proceso para la purificación de caprolactama en donde el número de PAN de la caprolactama obtenida es reducido adicionalmente.

El objeto de la invención se logró porque la columna de destilación contiene níquel en una cantidad suficientemente baja de modo que $\Delta PAN_{Ni} \leq 3$, donde

$$\Delta PAN_{Ni} = \Delta PAN - \Delta PAN_{Ni=0},$$

5 ΔPAN = incremento del número de PAN de caprolactama durante la destilación,

$\Delta PAN_{Ni=0}$ = incremento del número de PAN de caprolactama durante la destilación bajo las mismas condiciones pero en una columna de destilación libre de
10 níquel.

Preferiblemente la cantidad de níquel en dicha columna de destilación es suficientemente baja de modo que $\Delta PAN_{Ni} \leq 2$. Más preferiblemente, la cantidad de níquel en dicha columna de destilación es suficientemente
15 baja de modo que $\Delta PAN_{Ni} \leq 1$.

En una modalidad preferida, la cantidad de níquel en dicha columna de destilación es suficientemente baja de modo que $\Delta PAN \leq 3$. Más preferiblemente, la cantidad de níquel en dicha columna de destilación es suficientemente
20 baja de modo que $\Delta PAN \leq 2$. Aún más preferiblemente, la cantidad de níquel en dicha columna de destilación es suficientemente baja de modo que $\Delta PAN \leq 1$.

Como se usa en la presente, el incremento del número de PAN de caprolactama durante la destilación se refiere

al número de PAN de la caprolactama que deja la columna de destilación menos el número de PAN de la caprolactama que entra a la columna de destilación. Como se usa en la presente, el incremento del número de PAN de la caprolactama durante la destilación bajo las mismas condiciones pero en una columna de destilación libre de níquel se refiere al incremento del número de PAN de la caprolactama durante la destilación bajo las mismas condiciones debido a causas diferentes a la presencia de níquel en la columna de destilación. Como se usa en la presente, el número de PAN (número de absorción del permanganato) es determinado de conformidad con el estándar ISO 8660. El número de PAN de la caprolactama es una medida del contenido de impurezas oxidables de la caprolactama. Un número de PAN más alto significa que está presente una cantidad más alta de impurezas oxidables.

DESCRIPCION DE LA INVENCION

El proceso de la presente invención también concierne a un proceso para purificar caprolactama, dicho proceso que comprende

(a) someter la caprolactama a una hidrogenación por tratamiento de la caprolactama con hidrógeno en la presencia de un níquel heterogéneo que contenga el catalizador de hidrogenación,

(b) destilar al menos una porción de la caprolactama hidrogenada en una columna de destilación, caracterizada porque la columna de destilación contiene níquel en una cantidad suficientemente baja de modo que $\Delta\text{PAN} \leq 3$, en
5 donde ΔPAN = incremento del número de PAN de caprolactama durante la destilación. Preferiblemente, la cantidad de níquel en dicha columna de destilación es suficientemente baja de modo que $\Delta\text{PAN} \leq 2$. Más preferiblemente, la cantidad de níquel durante dicha columna de destilación
10 es suficientemente baja de modo que $\Delta\text{PAN} \leq 1$.

Sorprendentemente se encontró que la calidad de la caprolactama se deteriora, en particular el número de PAN aumenta, durante dicha destilación en particular cuando se tienen que destilar cantidades altas de caprolactama
15 hidrogenada. El proceso de la invención proporciona un proceso en el cual es posible destilar una cantidad más alta de caprolactama hidrogenada mientras que el deterioro de la calidad de la caprolactama en dicho destilado permanece igual o es aún reducido.

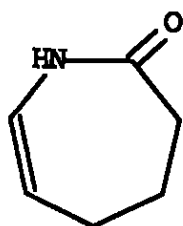
20 Sorprendentemente se encontró que reducir la cantidad de níquel en la columna de destilación da como resultado menos deterioro de la calidad de la caprolactama durante dicha destilación, en particular reducir la cantidad de níquel en la columna de
25 destilación da como resultado que el número de PAN de la

caprolactama durante dicha destilación incrementa en menor grado. Reducir la cantidad de níquel en la columna de destilación a una cantidad tal que la columna de destilación contenga níquel en una cantidad
5 suficientemente baja de modo que $\Delta PAN_{Ni} \leq 3$ es especialmente ventajoso en caso de que el destilado de la caprolactama hidrogenada se efectúe continuamente. En dicha destilación continua la caprolactama hidrogenada es suministrada continuamente a la columna de destilación y
10 los productos destilados son sacados continuamente de la columna de destilación. A fin de reducir la necesidad de reducir la cantidad de níquel por ejemplo por limpieza de la columna de destilación y por consiguiente a fin de reducir la necesidad de interrupciones de una destilación
15 continua, es importante que grandes cantidades puedan ser destiladas sin gran deterioro de la calidad del producto a ser destilado. Por consiguiente, el proceso de la presente invención concierne especialmente a un proceso en el cual dicha destilación se efectúa continuamente.

20 Sorprendentemente se encontró que la presencia de níquel en la columna de destilación ha probado ser la causa del deterioro de la calidad de la caprolactama durante dicha destilación ya que el níquel fácilmente convierte la caprolactama en las denominadas lactamas

insaturadas (UCL) principalmente en el compuesto denominado como UCL-1:

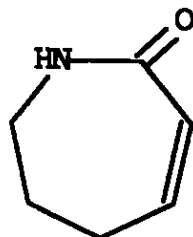
5



UCL-1

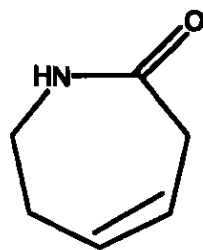
Además se muestran otras tres lactamas insaturadas con sus fórmulas estructurales, denominadas como UCL-2, UCL-3 y UCL-4.

15

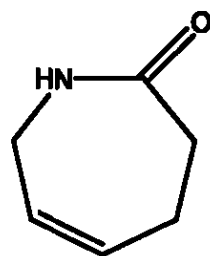


UCL-2

20



UCL-3



UCL-4

El número de PAN es una medida del contenido de impurezas oxidables en la caprolactama. Las UCLs entre otras cosas pertenecen a las impurezas oxidables.

No se esperó que el deterioro de la calidad durante
5 la destilación de la caprolactama hidrogenada fuera causado en gran medida por la presencia de níquel en la caprolactatama hidrogenada alimentada a dicha destilación. De hecho, se encontró que aunque las técnicas acostumbradas son aplicadas para separar las partículas
10 de catalizador de la caprolactama hidrogenada, la caprolactama hidrogenada, obtenida después de dicha separación aún contiene níquel. Además, la formación de las lactamas insaturadas puede ser causada por otros tipos de reacciones químicas, como por ejemplo oxidación,
15 y/o puede ser causada por la presencia de impurezas en compuestos usados en las varias etapas químicas para producir caprolactama. Además, el níquel generalmente no es conocido por formar lactamas instauradas a partir de caprolactama bajo las condiciones de destilación
20 aplicadas usualmente.

La caprolactama hidrogenada que entra a dicha destilación usualmente tiene un número de PAN de entre 2 y 5. El número de PAN más alto de la caprolactama hidrogenada que entra a dicha destilación, el valor más
25 bajo preferido de APAN. En el proceso de la invención, la

caprolactama es sometida a una hidrogenación en la presencia de un catalizador que contiene níquel heterogéneo. En dicha hidrogenación, son hidrogenados compuestos orgánicos insaturados, que pueden estar
5 presentes en la caprolactama sometida a hidrogenación. Ejemplos de catalizadores que contienen níquel heterogéneo son catalizadores de níquel de Raney o catalizadores de níquel soportados. Los catalizadores de níquel soportados adecuados, generalmente tienen un
10 contenido de níquel de 5 a 80 % en peso, con base en el contenido de metal y portador. Además del níquel, el catalizador puede también contener aditivos activadores tales como zirconio, manganeso, cobre, molibdeno, hierro o cromo, por ejemplo en cantidades desde 1 a 20 % en
15 peso, con base en la cantidad de níquel empleado. Los portadores usados ventajosamente son alúmina, sílice, tierras diatomáceas o carbón activado. Portadores particularmente ventajosos son alúmina y sílice. La hidrogenación puede llevarse a cabo en cualquier manera
20 conocida por el experto en la materia. En una modalidad, la caprolactama es puesta en contacto con hidrógeno gaseoso en la presencia del catalizador. En otra modalidad preferida, la caprolactama es primero mezclada con hidrógeno, por ejemplo, en un mezclador estático es

puesta en contacto con el catalizador de hidrogenación bajo condiciones de hidrogenación.

La hidrogenación puede llevarse a cabo como por ejemplo un proceso en fase de lechada o con un catalizador en lecho fijo. En una hidrogenación en fase de lechada, las partículas de catalizador que contiene níquel son suspendidas en la caprolactama a ser hidrogenada. En caso de que la hidrogenación se lleve a cabo con un catalizador en lecho fijo, la hidrogenación se efectúa en un reactor de lecho fijo con el catalizador fijo en el reactor. Preferiblemente la hidrogenación se lleva a cabo como un proceso en fase de lechada o en un reactor de lecho fijo con el catalizador fijo en el reactor. En caso de que la hidrogenación se lleve a cabo como un proceso en fase de lechada, la hidrogenación se lleva a cabo preferiblemente en un tanque reactor con agitación en el cual las partículas de catalizador son suspendidas en la caprolactama a ser hidrogenada en una forma pulverizada o granular. En dicha hidrogenación en fase de lechada, las partículas de catalizador y la caprolactama hidrogenada son separadas en una etapa del proceso adicional después de la etapa de reacción de hidrogenación. Usualmente, dicha separación se efectúa por medio de filtración. Se encontró que, aunque las técnicas de separación acostumbradas como por ejemplo, la

filtración, son aplicadas para separar las partículas de catalizador de la caprolactama hidrogenada, la caprolactama hidrogenada, obtenida después de dicha separación, aún contiene níquel. Un ejemplo de una
5 técnica de separación acostumbrada para separar las partículas de catalizador de la caprolactama hidrogenada es la filtración de la torta usando por ejemplo textiles tejidos de algodón o fibras sintéticas. Otro ejemplo de una técnica de separación acostumbrada para separar
10 partículas de catalizador de la caprolactama hidrogenada es usar un filtro Funda.

Más preferiblemente, la hidrogenación es efectuada en un reactor de lecho fijo con el catalizador fijo en el reactor. Se encontró sorprendentemente que efectuar la
15 hidrogenación en un reactor de lecho fijo con el catalizador fijo al reactor también da como resultado la presencia de níquel en la caprolactama hidrogenada. Sin embargo, la hidrogenación es efectuada en un reactor en lecho fijo con el catalizador fijo en el reactor porque
20 la etapa adicional de separar las partículas de catalizador de la caprolactama hidrogenada puede ser distribuida. Un ejemplo de un posible reactor de lecho fijo es el reactor en fase de goteo.

La temperatura de hidrogenación está generalmente
25 entre 20 y 160 °C, en este intervalo el tiempo de

reacción puede ser acortado y la calidad de la caprolactama es óptima. Por consiguiente, la temperatura preferiblemente está entre 60 y 130 °C. La presión de hidrogenación puede estar entre 0.1 y 3 MPa.

- 5 Preferiblemente la presión está entre 0.2 y 2 MPa. La hidrogenación puede llevarse a cabo como se describe por ejemplo en EP-A-411455 o EP-A-635487.

Preferiblemente, la caprolactama que es sometida a la hidrogenación es disuelta en un solvente,
10 preferiblemente en agua. La caprolactama que es sometida a la hidrogenación preferiblemente contiene entre 10 y 98 % en peso de caprolactama y preferiblemente entre 2 y 90 % de agua.

En caso de que la caprolactama hidrogenada contenga
15 una cantidad substancial de agua, por ejemplo, más de 2 % en peso de agua en relación a la cantidad total de caprolactama hidrogenada, el agua es preferiblemente separada de la caprolactama hidrogenada antes de la destilación de la caprolactama hidrogenada. La separación
20 del agua de la caprolactama hidrogenada puede efectuarse de cualquier manera adecuada, por ejemplo evaporación o destilación a presión reducida.

La caprolactama hidrogenada que entra a dicha destilación puede contener caprolactama, agua,
25 componentes ligeros (entre otros lactamas insaturadas) y

componentes pesados. Como se usa en la presente, los componentes ligeros y pesados son componentes que tienen un punto de ebullición más bajo y más alto respectivamente que el punto de ebullición de la caprolactama. Dicha destilación ayuda a recuperar la caprolactama de la caprolactama hidrogenada. Dicha destilación puede incluir separar los componentes ligeros/pesados de la caprolactama hidrogenada. Preferiblemente, dicha destilación se lleva a cabo en una columna de destilación al vacío.

Preferiblemente, la presión aplicada en la parte superior de la columna de destilación está entre 0.2 y 5 kPa y la temperatura en la parte inferior está preferiblemente entre 110 y 180 °C. Se encontró que el proceso de la invención es especialmente ventajoso cuando dicha destilación de la caprolactama hidrogenada se efectúa en una columna de destilación en la cual la caprolactama de la caprolactama hidrogenada tiene un tiempo de residencia de al menos 5 minutos, por ejemplo entre 5 y 50 minutos. Con el tiempo de residencia se quiere decir el período de tiempo entre la alimentación de la caprolactama hidrogenada que comprende una cierta cantidad de caprolactama y retirar esa cantidad de caprolactama de la columna de destilación. Más en particular, el proceso de la presente invención es

especialmente ventajoso cuando la destilación de la caprolactama hidrogenada es efectuada en una columna de destilación que tiene una temperatura en la parte inferior de entre 110 y 180 °C y en la cual la caprolactama de la caprolactama hidrogenada tiene un tiempo de residencia de al menos 5 minutos. Un ejemplo de una columna de destilación en la cual el tiempo de residencia de caprolactama es de al menos 5 minutos es una columna de destilación con placas o empaques de tamizado en el cual la caprolactama hidrogenada es alimentada encima de o sobre el mismo nivel que las placas o empaques de tamizado.

El proceso de conformidad con la invención puede llevarse a cabo en una variedad de modalidades. Todas las modalidades se dirigen hacia ser capaz de incrementar la cantidad de caprolactama hidrogenada que puede ser destilada mientras que la cantidad de níquel en la columna de destilación permanece suficientemente baja de modo que $\Delta PAN_{Ni} \leq 3$, preferiblemente $\Delta PAN \leq 3$. Para lograr esto, se prefiere que la concentración de níquel en la caprolactama hidrogenada alimentada a dicha destilación sea tan baja como sea posible. El término partes por millón se comprende como la proporción consistente de gramos de níquel por un millón de gramos

de caprolactama en una mezcla que comprende níquel y caprolactama.

En una primera modalidad, la cantidad de níquel en la columna de destilación se conserva suficientemente
5 baja de modo que $\Delta PAN_{Ni} \leq 3$, preferiblemente $\Delta PAN \leq 3$, por limpieza de la columna de destilación con suficiente frecuencia. La limpieza de la columna de destilación es preferiblemente efectuada por interrupción de la destilación de la caprolactama hidrogenada, alimentar una
10 solución ácida en la cual el níquel tiene una alta solubilidad, como por ejemplo ácido nítrico, y enjuague de la columna con dicha solución ácida. Preferiblemente, la solución ácida es una solución acuosa ácida.

En una segunda y preferida modalidad, la
15 caprolactama hidrogenada es substancialmente liberada (en operación separada) de níquel antes de dicha destilación. En esta modalidad, el proceso de la presente invención comprende adicionalmente, antes de dicha destilación y después de dicha hidrogenación, separar el níquel de la
20 caprolactama hidrogenada. En caso de una hidrogenación en fase de lechada, dicha separación del níquel de la caprolactama hidrogenada se lleva a cabo después de haber separado las partículas de catalizador de la caprolactama hidrogenada y antes de dicha destilación. En caso de que
25 el agua sea separada de la caprolactama hidrogenada antes

de dicha destilación de la caprolactama hidrogenada, la operación de separar el níquel de la caprolactama hidrogenada preferiblemente es efectuada después de haber separado el agua y antes de dicha destilación. La

5 separación del níquel de la caprolactama hidrogenada preferiblemente se efectúa después de dicha separación de la cantidad de níquel en la caprolactama hidrogenada que entra a dicha destilación es menor que 50 ppm, preferiblemente menor que 10 ppm, más preferiblemente

10 menor que 1 ppm, aún más preferiblemente menor que 500 ppb y aún más preferiblemente menor que 100 ppb. La operación para liberar la mezcla de caprolactama hidrogenada del níquel puede ser cualquier operación conocida por un experto en la materia para remover el

15 níquel de una solución. Preferiblemente, se efectúa la separación del níquel de la caprolactama hidrogenada, usando filtración. Un ejemplo de filtración adecuado se describe en GB-A-2269114. Un ejemplo de un filtro adecuado es un filtro guarda. En esta modalidad de la

20 invención, dicha destilación puede ser efectuada durante un período de operación prolongado sin tener que remover el níquel de la columna de destilación mientras que ΔPAN_{Ni} permanezca menor que o igual a 3. En una modalidad, dicha destilación se efectúa continuamente y

25 $\Delta PAN_{Ni} \leq 3$, preferiblemente $\Delta PAN \leq 3$ durante un período

de al menos 1 mes, preferiblemente al menos 2 meses, más preferiblemente al menos 6 meses, aún más preferiblemente al menos 1 año y aún más preferiblemente al menos 2 años. En otra modalidad, la cantidad de níquel en la caprolactama hidrogenada que entra a dicha destilación es suficientemente baja de modo que $\Delta PAN_{Ni} \leq 3$, preferiblemente $\Delta PAN_{Ni} \leq 2$, más preferiblemente $\Delta PAN_{Ni} \leq 1$ durante un período de al menos 1 mes, preferiblemente al menos 2 meses, más preferiblemente al menos 6 meses, aún más preferiblemente al menos 1 año y aún más preferiblemente al menos 2 años. En esta modalidad de la invención, la cantidad de níquel en la caprolactama hidrogenada que entra a dicha destilación es preferiblemente menos de 50 ppm, preferiblemente menos de 10 ppm, más preferiblemente menos de 1 ppm, aún más preferiblemente menos de 500 ppb y aún más preferiblemente menos de 100 ppb.

La invención también proporciona un proceso que comprende someter la caprolactama a una hidrogenación por tratamiento de la caprolactama con hidrógeno en la presencia de un catalizador de hidrogenación que contenga níquel heterogéneo, y destilar al menos una porción de la caprolactama hidrogenada en una columna de destilación, en donde la cantidad de níquel en la caprolactama hidrogenada que entra a dicha destilación es de menos de

50 ppm, preferiblemente de menos de 10 ppm, más preferiblemente de menos de 1 ppm, aún más preferiblemente de menos de 500 ppb y aún más preferiblemente de menos de 100 ppb. Esto permite que la
5 destilación sea operada por un tiempo prolongado sin o con limitado incremento del número de PAN durante la destilación.

En una tercera y aún más preferida modalidad de la invención, se aplican tanto la primera como la segunda
10 modalidad.

La caprolactama a ser purificada puede ser preparada por medio de la redistribución de ciclohexanona oxima de Beckmann en presencia de un óleum, como se describe por ejemplo en DE-A-2508247 u otros procesos de preparación,
15 tales como por ejemplo la reacción de redistribución en la presencia de un intercambiador iónico ácido como se describe en GB-A-1342550. La caprolactama obtenida por despolimerización de nylon 6, como se describe por ejemplo en US-A-5169870, puede también ser purificada
20 ventajosamente usando el proceso de la presente invención. Es particularmente ventajoso usar la solución acuosa de caprolactama obtenida iniciando a partir de ciclohexanona oxima, preparada por oximación de ciclohexanona con sales de hidroxilamonio, por medio de
25 una redistribución de la ciclohexanona oxima de Beckmann

en la presencia de ácido sulfúrico u óleum, subsecuente neutralización con amoníaco que da como resultado una solución de caprolactama en agua y una solución de sulfato de amonio en agua, remoción de la caprolactama
5 sometiendo la mezcla de redistribución neutralizada o la solución de caprolactama en agua para extracción con un hidrocarburo aromático como benceno o tolueno, opcionalmente lavar la solución orgánica de caprolactama obtenida con agua o con una solución acuosa alcalina que
10 da como resultado una solución lavada, y remoción subsecuente del solvente orgánico por ejemplo por evaporación o destilación.

La invención será ahora elucidada con referencia a los siguientes ejemplos no limitantes. El contenido de
15 níquel se determinó usando la Espectrometría Atómica por Absorción de Flama.

Experimento Comparativo

A un gasto de 90,000 kg/hora una mezcla acuosa de caprolactama, que contiene 38 % en peso de caprolactama,
20 6 ppm de UCL-1 (en relación a la caprolactama) y 62 % en peso de agua, es sometido a una hidrogenación. La hidrogenación se lleva a cabo en un recipiente reactor con un volumen de reacción total de 15 m³ con una concentración de catalizador de níquel de Raney de 15 % a
25 una temperatura de 90 °C. El catalizador es suspendido en

la mezcla a ser hidrogenada por agitación. La alimentación de hidrógeno es controlada de modo que la presión de hidrógeno es de 0.5 MPa. El efluente del reactor de hidrogenación contiene menos de 2 ppm de UCL-1
5 (en relación a la caprolactama) y se deja tener una primera separación por sedimentación en un recipiente de 15 m³ desde el cual se envía la capa líquida superior decantada a una unidad de filtración. Esta unidad de filtración incluye un grupo de 2 filtros de banquillo
10 idénticos equipados con tela de algodón tejido con tamaño de malla de alrededor 15 μ , Antes de tomar una unidad de filtración en servicio, se hace circular un pequeño efluente del reactor sobre el filtro durante 2 horas para aumentar una capa de torta sobre la tela del filtro. La
15 operación de la unidad continúa hasta que la caída de presión sobre la unidad excede 300 kPa, luego un retrolavado por descarga se lleva a cabo y el material del catalizador es regresado al reactor.

Subsecuentemente, se removi6 el agua por destilación
20 en un grado tal que la caprolactama contenga 0.5 % de agua. Subsecuentemente, 30,000 Kg/hora de esta caprolactama son alimentados a una columna de destilación al vacío con un diámetro de 2.5 m adaptada con dos lechos de empaque Mellapack 250Y teniendo cada uno una altura
25 de 4 m; la caprolactama es alimentada a un nivel entre

los dos lechos de empaque. La presión aplicada en el fondo de la columna es de 3 kPa y la temperatura en el fondo de la columna es de 160 °C.

Después de un período de tres meses en operación, el
5 incremento del número de PAN de la caprolactama durante la destilación (número de PAN de la caprolactama que deja la columna de destilación menos el número de PAN de la caprolactama que entra a la columna de destilación) fue de 3.5 puntos PAN (Δ PAN).

10 Ejemplo 1

Se detuvo la corrida y la columna se lavó por descarga de agua con 5.4 m³ de una solución de ácido nítrico al 10 % circulando la solución de ácido nítrico sobre los interiores e intercambiadores de calor de la
15 columna durante un período de 4 horas. Se encontró que el níquel se acumuló en la columna. El contenido de níquel en el ácido nítrico líquido que resulta de esta operación se analizó usando Espectrometría por Absorción Atómica de Flama. De estos análisis se podría derivar que
20 300 kg de níquel se han acumulado en la columna de destilación, aparentemente presente como incrustaciones sobre los interiores de la columna, en bombas e intercambiadores de calor de la columna. Después de haber removido el níquel de la columna de destilación, se
25 continuó la corrida. El incremento del número de PAN de

caprolactama durante la destilación fue ahora de cero. Como en esta situación la columna no contuvo níquel, $\Delta \text{PAN}_{\text{Ni}=0}$ fue también cero.

El desempeño de las unidades de filtración fue
5 evaluado por análisis semanal del contenido de Ni de la corriente de caprolactama que deja la unidad de filtración. Durante un periodo de tres meses el contenido de Ni promedio fue superior a 2 ppm. En la caprolactama que entra a la columna de destilación el contenido de Ni
10 promedio fue de 6 ppm. El contenido de níquel se analizó usando Espectrometría de Absorción Atómica de Flama.

Ejemplo 2

La corrida se continuó por medio año adicional, excepto que la caprolactama deshidrogenada, desprovista
15 de agua fue filtrada antes de entrar a la columna de destilación usando una unidad de filtro adicional, la cual fue instalada al frente de la columna de destilación. La unidad contiene dos cartuchos paralelos con malla de 10 μ que son alternados en servicio para
20 asegurar la operación continua. El contenido de níquel en la corriente de caprolactama que deja esta unidad de filtración fue de 1 ppm en promedio (medido con Espectrometría por Absorción Atómica de Flama). Al comienzo de esta corrida, el número de PAN de la
25 caprolactama que entra y que deja la columna de

destilación fue de 2.5. Durante el período de medio año, el número de PAN de la caprolactama que deja la columna de destilación asciende gradualmente a 3.5, mientras dura este período los números de PAN de la caprolactama que entra a la columna de destilación no cambia significativamente (de 2.4 a 2.6). Por consiguiente, después de medio año de operación, el incremento del número de PAN de la caprolactama durante la destilación (ΔPAN) fue de aproximadamente 1 punto (0.9 - 1.1). Se decidió limpiar la columna de destilación otra vez de una manera idéntica que bajo el Experimento Comparativo A. Se sacaron 80 kg de níquel que estuvo presente como incrustación en la columna. Cuando $\Delta PAN_{Ni=0} = 0$ (ver el Ejemplo 1), ΔPAN_{Ni} fue también de aproximadamente 1.

15 Ejemplo 3

Después de haber limpiado la columna de destilación, la corrida se continuó adicionalmente excepto que los cartuchos en la unidad de filtración al frente de la columna de destilación fueron reemplazados por un tipo de malla más fina (5 μ). El contenido de níquel en filtrado fue seguido durante un período de tiempo dando como resultado figuras bien inferiores a 1 ppm (100 ppb). Durante un período de 2 años de operación, el número de PAN de la caprolactama que deja esta columna aumenta a 2.8 puntos PAN, mientras que durante este período los

números de PAN de la caprolactama que entra a la columna de destilación no cambian significativamente (desde 2.4 a 2.6). Por consiguiente, después de 2 años de operación, el incremento del número de PAN de la caprolactama durante la destilación (Δ PAN) fue aproximadamente de 0.3 puntos (0.2-0.4). La columna fue limpiada después de este período en servicio en la misma manera que bajo el Experimento Comparativo A. Se encontró que la acumulación de níquel en la columna no fue de más de 4 kg. Cuando Δ PAN_{Ni=0} = 0 (ver el Ejemplo 1), Δ PAN_{Ni} fue también de aproximadamente 0.3.

Ejemplo 4

Después de haber limpiado la columna de destilación, la corrida se continuó adicionalmente, excepto que la hidrogenación en fase de lechada, se reemplazó por una hidrogenación en lecho fijo y se instaló una unidad de filtración al frente de la columna de destilación que consiste de dos cartuchos paralelos, uno de los cuales está en uso, que tienen una malla de 5 μ . El catalizador de tipo lecho fijo fue un catalizador de níquel sobre alúmina. La carga del catalizador al reactor de hidrogenación fue de 9 toneladas de un catalizador de níquel basado en alúmina. El contenido de níquel es de 25 %, el tamaño de partícula de 3.2 mm. La presión de hidrógeno aplicada es de 0.5 MPa; la hidrogenación se

llevó a cabo a una temperatura de 90 °C. La caprolactama
hidrogenada que deja la hidrogenación en lecho fijo se
sometió a la eliminación de agua y subsecuentemente la
caprolactama sin agua, hidrogenada fue alimentada a la
5 columna de destilación. Al comienzo de esta corrida, el
número de PAN de la caprolactama que entra y que deja la
columna de destilación fue de 2.5. No pudo ser detectado
ningún incremento significativo en el número de PAN de la
caprolactama que deja la columna de destilación durante
10 un período de más de 2 años de operación, mientras que
durante este período los números de PAN de la
caprolactama que entra a la columna de destilación no
cambiaron significativamente. El análisis incidental del
contenido de níquel de la corriente efluente de la unidad
15 de filtración mostró muy bajas figuras (alrededor de 10 -
30 ppb).

20

25

NOVEDAD DE LA INVENCION

Habiendo descrito la presente invención, se considera como novedad, y por lo tanto se reclama como propiedad lo contenido en las siguientes:

5

REIVINDICACIONES

1. Proceso para purificar caprolactamas, dicho proceso está caracterizado porque comprende:

10 (a) someter la caprolactama a una hidrogenación por tratamiento de la caprolactama con hidrógeno en la presencia de un catalizador de hidrogenación que contenga níquel heterogéneo, y

(b) destilar al menos una porción de la caprolactama
15 hidrogenada en una columna de destilación, caracterizada porque la columna de destilación contiene níquel en una cantidad suficientemente baja de modo que $\Delta PAN_{Ni} \leq 3$, en donde

$$\Delta PAN_{Ni} = \Delta PAN - \Delta PAN_{Ni=0},$$

20 ΔPAN = incremento del número de PAN de caprolactama durante la destilación,

$\Delta PAN_{Ni=0}$ = incremento del número de PAN de la caprolactama durante la destilación bajo las mismas condiciones en una columna de destilación libre de
25 níquel.

2. Proceso de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque la columna de destilación contiene níquel en una cantidad suficientemente baja de modo que $\Delta PAN \leq 3$.

5 3. Proceso de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque la columna de destilación contiene níquel en una cantidad suficientemente baja de modo que $\Delta PAN_{M1} \leq 2$.

10 4. Proceso de conformidad con la reivindicación 3, caracterizado porque la columna de destilación contiene níquel en una cantidad tan baja que $\Delta PAN \leq 1$.

5. Proceso de conformidad con una cualquiera de las reivindicaciones 1-4, caracterizado porque dicha destilación es efectuada continuamente.

15 6. Proceso de conformidad con una cualquiera de las reivindicaciones 1-5, caracterizado porque el proceso comprende adicionalmente, antes de dicha destilación, separar el níquel de la caprolactama hidrogenada.

20 7. Proceso de conformidad con la reivindicación 6, caracterizado porque dicha separación es efectuada usando filtración.

8. Proceso de conformidad con una cualquiera de las reivindicaciones 1-7, caracterizado porque el catalizador de hidrogenación que contiene níquel es un catalizador en
25 lecho fijo.

9. Proceso de conformidad con una cualquiera de las reivindicaciones 1-7, caracterizado porque la hidrogenación es una hidrogenación en fase de lechada en donde las partículas del catalizador de hidrogenación que
5 contiene níquel están suspendidas en la caprolactama a ser hidrogenada.

10. Proceso de conformidad con la reivindicación 9, caracterizado porque después de dicha hidrogenación las partículas de catalizador son separadas de la
10 caprolactama hidrogenada.

11. Proceso de conformidad con la reivindicaciones 6 y 10, caracterizado porque dicha separación del níquel de la caprolactama hidrogenada se lleva a cabo después de dicha separación de partículas de catalizador de la
15 caprolactama hidrogenada.

12. Proceso de conformidad con una cualquiera de las reivindicaciones 1-11, caracterizado porque la cantidad de níquel en la caprolactama hidrogenada que entra a dicha destilación es menor que 10 ppm.

20 13. Proceso de conformidad con la reivindicación 12, caracterizado porque la cantidad de níquel en la caprolactama hidrogenada que entra a dicha destilación es menor que 1 ppm.

25 14. Proceso de conformidad con una cualquiera de las reivindicaciones 1-13, caracterizado porque dicha

destilación se efectúa en una columna de destilación que tiene una temperatura en la parte inferior de entre 110 y 180 °C.

15. Proceso de conformidad con una cualquiera de las reivindicaciones 1-14, caracterizado porque dicha destilación se efectúa en una columna de destilación en la cual la caprolactama de la caprolactama hidrogenada tiene un tiempo de residencia más alto que 5 minutos.

16. Proceso de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1-15, caracterizado porque dicha destilación es efectuada continuamente y $\Delta PAN_{Ni} \leq 3$ durante un período de al menos 6 meses.

17. Proceso de conformidad con una cualquiera de las reivindicaciones 1-15, caracterizado porque la cantidad de níquel en la caprolactama hidrogenada que entra a dicha destilación es suficientemente baja de modo que $\Delta PAN_{Ni} \leq 3$ durante un período de al menos 6 meses.

18. Proceso de conformidad con una cualquiera de las reivindicaciones 1-17, caracterizado porque el agua es separada de la caprolactama hidrogenada antes de dicha destilación.

19. Proceso de conformidad con las reivindicaciones 1-18, caracterizado porque la separación del níquel de la caprolactama hidrogenada se efectúa después de la separación del agua y antes de la destilación.

45

20. Proceso de conformidad con una cualquiera de las reivindicaciones 1-19, caracterizado porque la caprolactama que entra a dicha hidrogenación es obtenida por medio de la redistribución de ciclohexanona oxima
5 con ácido sulfúrico u óleum.

21. Proceso de conformidad con una cualquiera de las reivindicaciones 1-20, dicho proceso está caracterizado porque comprende

(a) someter la caprolactama a una hidrogenación por
10 tratamiento de la caprolactama con hidrógeno en la presencia de un catalizador de hidrogenación que contenga níquel heterogéneo, y

(b) destilar al menos una porción de la caprolactama hidrogenada en una columna de destilación,
15 caracterizada porque la cantidad de níquel en la caprolactama hidrogenada que entra a dicha destilación es menor que 50 ppm, preferiblemente menor que 10 ppm, más preferiblemente menor que 1 ppm, aún más preferiblemente menor que 500 ppb y aún más preferiblemente menor que 100
20 ppb.

RESUMEN DE LA INVENCION

La invención concierne a un proceso para purificar caprolactama, dicho proceso comprende (a) someter la
5 caprolactama a una hidrogenación por tratamiento de la caprolactama con hidrógeno en la presencia de un catalizador de hidrogenación que contenga níquel heterogéneo, (b) destilar al menos una porción de la caprolactama hidrogenada en una columna de destilación,
10 que contenga níquel en una cantidad suficientemente baja de modo que $\Delta PAN_{Ni} \leq 3$, en donde $\Delta PAN_{Ni} = \Delta PAN - \Delta PAN_{Ni=0}$, ΔPAN = incremento del número de PAN de caprolactama durante la destilación, $\Delta PAN_{Ni=0}$ = incremento del número de PAN de la caprolactama durante la destilación bajo las
15 mismas condiciones en una columna de destilación libre de níquel. El níquel es removido de la solución de caprolactama antes de la etapa de destilación.

20

25

PCT

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

(PCT Article 18 and Rules 43 and 44)

Applicant's or agent's file reference 21261WO	FOR FURTHER ACTION see Form PCT/ISA/220 as well as, where applicable, item 5 below.	
International application No. PCT/EP2004/008009	International filing date (day/month/year) 16/07/2004	(Earliest) Priority Date (day/month/year) 25/07/2003
Applicant DSM IP ASSETS B.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 5 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, see Box No. I.

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

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

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 36.2(b), by this Authority as it appears in Box No. IV. The applicant may, within one month from the date of mailing of this international search report, submit comments to this Authority.

6. With regards to the drawings,

a. the figure of the drawings to be published with the abstract is Figure No. _____

☐ as suggested by the applicant.

☐ as selected by this Authority, because the applicant failed to suggest a figure.

☐ as selected by this Authority, because this figure better characterizes the invention.

b. ☒ none of the figures is to be published with the abstract.

Box No. IV Text of the abstract (Continuation of Item 5 of the first sheet)

The invention relates to a process for purifying caprolactam, said process comprising

- (a) subjecting the caprolactam to a hydrogenation by treating the caprolactam with hydrogen in the presence of a heterogeneous nickel containing hydrogenation catalyst,
- (b) distilling at least a portion of the hydrogenated caprolactam in a distillation column containing nickel in an amount sufficiently low such that $\Delta PAN_{Ni} \leq 3$, wherein $\Delta PAN_{Ni} = \Delta PAN - \Delta PAN_{Ni=0}$,
 ΔPAN = increase of the PAN number of caprolactam during distilling, $\Delta PAN_{Ni=0}$ = increase of the PAN number of caprolactam during distilling under the same conditions in a distillation column free of nickel.

Nickel is removed from the caprolactam solution prior to the distillation step.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP2004/008009

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C07D201/16

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

B. FIELDS SEARCHEDMinimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C07D

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

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

EPO-Internal, WPI Data, COMPENDEX

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 627 417 A (DSM NV) 7 December 1994 (1994-12-07) page 5, line 20 - line 27; example 1 page 6; example 2	1-21
X	EP 0 138 241 A (STAMICARBON) 24 April 1985 (1985-04-24) cited in the application page 3, line 29 - page 4, line 5	1-21
X	GB 1 048 193 A (TOYO RAYON CO LTD) 16 November 1966 (1966-11-16) examples 2,5	1-21
X	EP 0 635 487 A (DSM NV) 25 January 1995 (1995-01-25) examples	1-21
	-/-	

☒ 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

"A" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

7 October 2004

Date of mailing of the international search report

19/10/2004

Name and mailing address of the ISA

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

Authorized officer

Kollmannsberger, M

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	GB 1 002 424 A (BASF AG) 25 August 1965 (1965-08-25) examples 21-31	1-21
A	GB 2 269 114 A (PALL CORP) 2 February 1994 (1994-02-02) page 3, line 24 - line 31 claim 20	1-21

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/008009

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0627417	A	07-12-1994	AT 183501 T DE 69420075 D1 DE 69420075 T2 DK 627417 T3 EP 0627417 A1 ES 2136697 T3 SG 50773 A1 US 5556890 A	15-09-1999 23-09-1999 13-04-2000 13-03-2000 07-12-1994 01-12-1999 20-07-1998 17-09-1996
EP 0138241	A	24-04-1985	NL 8303028 A BR 8404332 A CA 1221365 A1 EP 0138241 A2 ES 8505339 A1 IN 162723 A1 JP 60155155 A KR 8601467 B1 US 4563308 A	18-03-1985 30-07-1985 05-05-1987 24-04-1985 01-09-1985 02-07-1988 15-08-1985 26-09-1986 07-01-1986
GB 1048193	A	16-11-1966	DE 1470365 A1	08-05-1969
EP 0635487	A	25-01-1995	BE 1007298 A3 AT 193014 T BR 9402855 A CN 1105987 A , B CZ 9401731 A3 DE 69424474 D1 DE 69424474 T2 EP 0635487 A1 ES 2148276 T3 HU 68183 A2 JP 3523332 B2 JP 7053510 A PL 304347 A1 RU 2114826 C1 SK 84794 A3 US 5539106 A	09-05-1995 15-06-2000 04-04-1995 02-08-1995 15-02-1995 21-06-2000 08-02-2001 25-01-1995 16-10-2000 29-05-1995 26-04-2004 28-02-1995 23-01-1995 10-07-1998 08-02-1995 23-07-1996
GB 1002424	A	25-08-1965	DE 1253715 B	09-11-1967
GB 2269114	A	02-02-1994	AU 4137793 A CA 2087557 A1 DE 4325682 A1 ES 2072210 A2 FR 2694211 A1 IT 1260948 B JP 2602616 B2 JP 6198202 A MX 9304292 A1 US 5690836 A	03-02-1994 01-02-1994 03-02-1994 01-07-1995 04-02-1994 29-04-1996 23-04-1997 19-07-1994 29-04-1994 25-11-1997

PATENT COOPERATION TREATY

64

From the
INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY

PCT

To:

see form PCT/ISA/220

WRITTEN OPINION OF THE INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY (PCT Rule 43bis.1)

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

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

FOR FURTHER ACTION
See paragraph 2 below

International application No.
PCT/EP2004/008009

International filing date (day/month/year)
16.07.2004

Priority date (day/month/year)
25.07.2003

International Patent Classification (IPC) or both national classification and IPC
C07D201/16

Applicant
DSM IP ASSETS B.V.

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

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

2. FURTHER ACTION

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

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

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

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

19.01.05
15.05.05

Name and mailing address of the ISA:



European Patent Office
D-80289 Munich
Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523658 epmu d
Fax: +49 89 2399 - 4465

Authorized Officer

Kollmannsberger, M
Telephone No. +49 89 2399-7364



Box No. I Basis of the opinion

1. With regard to the language, this opinion has been established on the basis of the international application in the language in which it was filed, unless otherwise indicated under this item.
☐ This opinion has been established on the basis of a translation from the original language into the following language , which is the language of a translation furnished for the purposes of international search (under Rules 12.3 and 23.1(b)).
2. With regard to any nucleotide and/or amino acid sequence disclosed in the international application and necessary to the claimed invention, this opinion has been established on the basis of:
 - a. type of material:
☐ a sequence listing
☐ table(s) related to the sequence listing
 - b. format of material:
☐ in written format
☐ in computer readable form
 - c. time of filing/furnishing:
☐ contained in the international application as filed.
☐ filed together with the international application in computer readable form.
☐ furnished subsequently to this Authority for the purposes of search.
3. ☐ In addition, in the case that more than one version or copy of a sequence listing and/or table relating thereto has been filed or furnished, the required statements that the information in the subsequent or additional copies is identical to that in the application as filed or does not go beyond the application as filed, as appropriate, were furnished.
4. Additional comments:

Box No. V Reasoned statement under Rule 43b/a.1(a)(i) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement

Novelty (N)	Yes: Claims	16,17
	No: Claims	1-15,18-21
Inventive step (IS)	Yes: Claims	
	No: Claims	1-21
Industrial applicability (IA)	Yes: Claims	1-21
	No: Claims	

2. Citations and explanations

see separate sheet

Re Item V

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

V-1. Prior Art:

The following documents have been cited:

- D1: EP-A-0 627 417 (DSM NV) 7 December 1994 (1994-12-07)
- D2: EP-A-0 138 241 (STAMICARBON) 24 April 1985 (1985-04-24)
- D3: GB-A-1 048 193 (TOYO RAYON CO LTD) 16 November 1986 (1986-11-16)
- D4: EP-A-0 635 487 (DSM NV) 25 January 1995 (1995-01-25)
- D5: GB-A-1 002 424 (BASF AG) 25 August 1965 (1965-08-25)
- D6: GB-A-2 269 114 (PALL CORP) 2 February 1994 (1994-02-02)

V-1. Novelty (Art. 33(2) PCT):

Independent claim 1 relates to a process for purifying caprolactam by hydrogenation using a nickel catalyst followed by distillation. Furthermore, a parameter ΔPAN_N has been introduced which defines the difference in PAN numbers of the caprolactam before and after the distillation and requires that this difference in the actual distillation carried out (called ΔPAN) compared to the difference of a hypothetically nickel-free distillation (called $\Delta PAN_{N=0}$) does not increase above a certain level.

It is clear that at the beginning of any such process this newly introduced parameter ΔPAN_N lies in the claimed range since at the beginning of the process no nickel has yet accumulated in the distillation column and the corresponding value of ΔPAN_N is zero. This is also reflected in present comparative example A where the claimed limit is only passed after three months of running the process. The processes carried out in D1-D5 (see D1 examples I and II; D2 example I, D3 examples 3,5; D4 examples I-III and comparative examples; D5 examples 21, 23-31) are thus included in the scope of independent claim 1 at least during the first months of their operation. It appears that the newly introduced parameter ΔPAN_N is not suitable to delimit the present claims from the prior art since the processes carried out in D1-D5 inevitably fall within the claimed range.

The features most of the dependent claims are also known from D1-D5. In particular it is noted that example I of D1 explicitly discloses a filtration step after the removal of the nickel catalyst and before the distillation of the caprolactam.

Claims 16 and 17 are formally novel since the cited documents do not explicitly state running times of the processes of >6 months.

Claims directed to processes which are characterized by the Nickel content of the solution entering the distillation step (claims 12, 13 and independent claim 21) are also considered not novel since the cited documents disclose various purification steps (e. g. D1 filtration, D3 example 5 filtering and chromatography over amberlites) so that remaining nickel should have been removed below the claimed ranges.

V-3. Inventive step (Art. 33(3) PCT):

For potentially novel parts of the claims D1-D5 would represent the closest state of the art since these documents also deal with caprolactam purification. The problem to be solved could thus be seen as finding an improved process for caprolactam purification. It appears to be known in the art that in hydrogenation processes generally the purification of the product stream, i. e. the separation of the nickel catalysts is a problem (cf. D6, pages 25-31) and D6 describes improved filtering methods (Ni contents < 2 ppm) to solve this problem (see e. g. paragraph bridging pages 5 and 6 and claim 20). This appears to be the same solution to the same problem as in the present application so that a man of the art would not need any inventive skills to arrive at the claimed methods.

PATENT COOPERATION TREATY

69

From the RECEIVING OFFICE

PCT

To:

DSM INTELLECTUAL PROPERTY
P.O. Box 9
NL-6160 MA Gelsen
PAYS-BAS

DSM IP		
1 + SEP 2004		
BA	Regist.	Baricla.n.

NOTIFICATION OF THE INTERNATIONAL
APPLICATION NUMBER AND OF THE
INTERNATIONAL FILING DATE

(PCT Rule 20.5(c))

Date of mailing
(day/month/year)

10 SEP 2004

Applicant's or agent's file reference
21261WO

IMPORTANT NOTIFICATION

International application No.
PCT/EP2004/008009

International filing date (day/month/year)
16/07/2004

Priority date (day/month/year)
25/07/2003

Applicant
DSM IP ASSETS B.V.

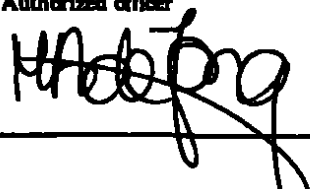
Title of the invention

- The applicant is hereby notified that the international application has been accorded the international application number and the international filing date indicated above.
- The applicant is further notified that the record copy of the international application was transmitted to the International Bureau on the above date of mailing.

3. ☐ Other: _____

* The International Bureau monitors the transmittal of the record copy by the receiving Office and will notify the applicant (with Form PCT/IB/301) of its receipt. Should the record copy not have been received by the expiration of 14 months from the priority date, the International Bureau will notify the applicant (Rule 22.1(c)).

Name and mailing address of the Receiving Office
 European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL-2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer
 M. de Jong-de Koster

PATENT COOPERATION TREATY

From the INTERNATIONAL BUREAU

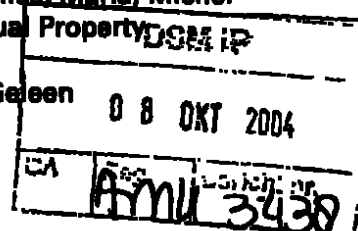
PCT

NOTIFICATION OF RECEIPT OF
RECORD COPY

(PCT Rule 24.2(a))

To:

VERHAEGEN, Ilse, Maria, Michel
DSM Intellectual Property
P.O. Box 9
NL-6160 MA Geleen
Netherlands



Date of mailing (day/month/year) 04 October 2004 (04.10.2004)	IMPORTANT NOTIFICATION
Applicant's or agent's file reference 21261WO	International application No. PCT/EP2004/008009

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 IP ASSETS B.V. (for all designated States except US)
LEMMENS, Joannes, Albertus, Wilhelmus et al (for US)

International filing date : 16 July 2004 (16.07.2004)
Priority date(s) claimed : 25 July 2003 (25.07.2003)
Date of receipt of the record copy
by the International Bureau : 13 September 2004 (13.09.2004)
List of designated Offices :

AP : BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW
EA : AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM
EP : AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR
OA : BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG
National : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, 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, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No. (41-22) 338.89.75	Authorized officer: Mathieu BLANC (Fax 338 89 75) Telephone No. (41-22) 338 8986
--	--

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION CONCERNING
SUBMISSION OR TRANSMITTAL
OF PRIORITY DOCUMENT

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

VERHAEGEN, Ilse, Maria, Michiel
DSM Intellectual Property **DSM IP**
P.O. Box 9
NL-6160 MA Geleen
Netherlands

- 6 DEC 2004

BA Reg. 1382

Date of mailing (day/month/year) 25 November 2004 (25.11.2004)	IMPORTANT NOTIFICATION
Applicant's or agent's file reference 21261WO	
International application No. PCT/EP2004/008009	
International publication date (day/month/year) Not yet published	
International filing date (day/month/year) 16 July 2004 (16.07.2004)	
Priority date (day/month/year) 25 July 2003 (25.07.2003)	
Applicant DSM IP ASSETS B.V. et al	

- By means of this Form, which replaces any previously issued notification concerning submission or transmittal of priority documents, the applicant is hereby notified of the date of receipt by the International Bureau of the priority document(s) relating to all earlier application(s) whose priority is claimed. Unless otherwise indicated by the letters "NR", in the right-hand column or by an asterisk appearing next to a date of receipt, the priority document concerned was submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b).
- (If applicable) The letters "NR" appearing in the right-hand column denote a priority document which, on the date of mailing of this Form, had not yet been received by the International Bureau under Rule 17.1(a) or (b). Where, under Rule 17.1(a), the priority document must be submitted by the applicant to the receiving Office or the International Bureau, but the applicant fails to submit the priority document within the applicable time limit under that Rule, the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.
- (If applicable) An asterisk (*) appearing next to a date of receipt, in the right-hand column, denotes a priority document submitted or transmitted to the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a) or (b) (the priority document was received after the time limit prescribed in Rule 17.1(a) or the request to prepare and transmit the priority document was submitted to the receiving Office after the applicable time limit under Rule 17.1(b)). Even though the priority document was not furnished in compliance with Rule 17.1(a) or (b), the International Bureau will nevertheless transmit a copy of the document to the designated Offices, for their consideration. In case such a copy is not accepted by the designated Office as priority document, Rule 17.1(c) provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

Priority date	Priority application No.	Country or regional Office or PCT receiving Office	Date of receipt of priority document
25 July 2003 (25.07.2003)	03077338.6	EP	22 Nove 2004 (22.11.2004)

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No. (41-22) 338.89.75	Authorized officer Daniel VILLARS (Fax : 338 89 75) Telephone No. (41-22) 338 8919
--	--

SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO

Radicación : 06007733 00000000

Folios: 71

Fecha (MM): 2006-01-27 17:33:30

Trámite : 011 PCT-PATENT 378 FASE NACI 411 PRESENTA

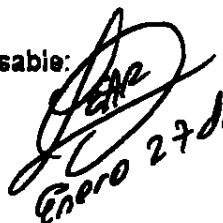
Dependencia: 2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

REQUISITOS NECESARIOS PARA PRESENTACION Y AGILIZACION DE
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. X NO	()	()
- 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 grafica del esquema de trazado	()	()
- Comprobante de pago de las tasas establecidas.	()	()
COMPLETA ()	INCOMPLETA ()	()

Firma Responsable:

Fecha:



 Enero 27 de 2006

73

REPUBLICA DE COLOMBIA
SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

Bogotá,
2020

Doctor(a)
RODRIGUEZ DILIA MARIA
Apoderado(a) y/o Representante de
DSM IP ASSETS B.V.

244

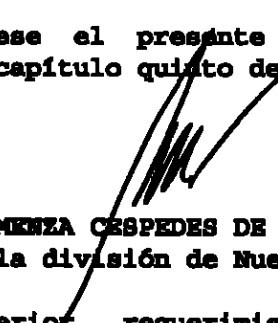
REFERENCIA	Radicación No.	6 7733
	Solicitud internacional	EP2004/008009
	Fecha inicio fase nacional	27/02/2006
	Trámite	11
	Evento	378
	Actuación	430
	Oficio No.	3975

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

1. La solicitud no contiene la copia del documento en que consta la cesión del derecho a la 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 Unica No.10 de 2001.


ALIX CARMENZA CESPEDES DE VERGEL
Jefe de la división de Nuevas Creaciones

El anterior requerimiento fue notificado por fijación en lista de fecha 07 ABR. 2006
adpall