



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



① Número de publicación: **2 359 819**

② Número de solicitud: 200902169

⑤ Int. Cl.:  
**C07D 201/04** (2006.01)

⑫

SOLICITUD DE PATENTE

A1

② Fecha de presentación: **13.11.2009**

④ Fecha de publicación de la solicitud: **27.05.2011**

④ Fecha de publicación del folleto de la solicitud:  
**27.05.2011**

⑦ Solicitante/s: **Universidad de Vigo  
Campus Universitario Lagoas - Marcosende  
36310 Vigo, Pontevedra, ES**

⑦ Inventor/es: **Tojo Suárez, Emilia y  
Vilas Agüete, Miguel**

⑦ Agente: **No consta**

⑤ Título: **Procedimiento de obtención de  $\epsilon$ -caprolactama a partir de la oxima de la ciclohexanona.**

⑤ Resumen:

Procedimiento de obtención de  $\epsilon$ -caprolactama a partir de la oxima de la ciclohexanona.

La presente invención refiere a la obtención de la  $\epsilon$ -caprolactama mediante la reacción de Transposición de Beckmann, por tratamiento de la oxima de la ciclohexanona con cloruro de p-toluensulfonilo (p-TsCl) utilizando como catalizador sales del anión tosilato, y en particular tosilato de tetrametilguanidinio ([TMG][TsO]). Esta sal también es objeto de invención de la presente solicitud. La  $\epsilon$ -caprolactama es una lactama que mediante una reacción química de policondensación se transforma en la fibra poliamídica denominada "nylon-6". La  $\epsilon$ -caprolactama es por tanto el precursor directo del nylon 6.

ES 2 359 819 A1

## DESCRIPCIÓN

Procedimiento de obtención de  $\epsilon$ -caprolactama a partir de la oxima de la ciclohexanona.

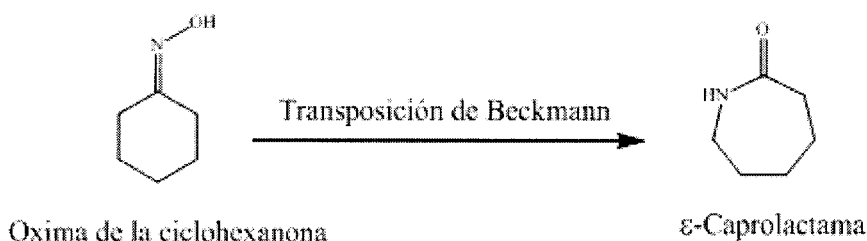
5 **Sector técnico**

La presente invención refiere al sector de la producción de fibras sintéticas, en concreto de nylon 6. El nylon 6 presenta una alta relación resistencia-peso, elevada flexibilidad, estabilidad química y térmica, durabilidad y resistencia a la abrasión, que son excelentes propiedades para su aplicación en la industria textil y del automóvil, entre otras. La invención refiere en particular a un procedimiento para la obtención de  $\epsilon$ -caprolactama, que es un precursor directo del proceso de obtención.

15 **Estado de la técnica**

La  $\epsilon$ -caprolactama es una lactama que mediante una reacción química de policondensación se transforma en la fibra poliamídica denominada "nylon-6".

La  $\epsilon$ -caprolactama es producida a nivel industrial a través de la reacción de Transposición de Beckmann, un procedimiento muy utilizado y de gran importancia tanto en síntesis orgánica como en la industria química, que consiste en la transposición de una oxima en su correspondiente amida. De particular interés es su aplicación en la obtención de  $\epsilon$ -caprolactama a partir de la oxima de la ciclohexanona, según el esquema siguiente:



35

La transposición de Beckmann de la oxima de la ciclohexanona para formar  $\epsilon$ -caprolactama requiere generalmente altas temperaturas de reacción (130°C) y elevadas cantidades de ácidos de Brönsted, tales como ácido sulfúrico o cloruro de tionilo (G. Dahlhoff *et al.*, "ε-Caprolactam: new by-products free synthesis routes", *Catalysis Reviews*, 2001, 43, pág. 381). Los problemas de corrosión que conlleva el uso de excesivas cantidades de estos reactivos y la formación de productos secundarios tóxicos provocan graves problemas medioambientales además de aumentar considerablemente los costes de producción.

45 Con el fin de poder evitar estos inconvenientes se han descrito en los últimos años algunos trabajos en los que la transposición de Beckmann se lleva a cabo aplicando métodos alternativos más suaves, tanto en fase de vapor como en disolventes líquidos orgánicos.

Se han obtenido buenos resultados utilizando catalizadores sólidos en procesos en fase de vapor (T. Takahashi *et al.*, "Catalyst deactivation in the Beckmann rearrangement of cyclohexanone oxime over HSZM-5 zeolite and silica-alumina catalysts", 2004, *Applied Catalysis A: General*, 262, pág. 137). Sin embargo estos procedimientos requieren el uso de temperaturas muy elevadas (250-300°C), lo que da lugar a una rápida desactivación del catalizador y supone un gran consumo energético, generándose un problema económico y medioambiental. La presente invención no utiliza ninguno de estos catalizadores sólidos y evita estos problemas.

55 La transposición de Beckmann de la oxima de la ciclohexanona se ha estudiado también en agua supercrítica (M. Boero *et al.*, "Hydrogen Bond Driven Chemical Reactions: Beckmann Rearrangement of Cyclohexanone Oxime into ε-Caprolactam in Supercritical Water", *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, 126, pág. 6280). Se obtienen buenos resultados en la selectividad de la reacción, pero la conversión de la oxima de la ciclohexanona es muy baja (30%), por lo que el método no es útil a escala industrial. La presente invención utiliza una sal de tosilato como catalizador y consigue un rendimiento en la conversión de la oxima por encima del 94%.

65 Procesos en fase líquida utilizando disolventes orgánicos y distintos catalizadores, tales como ácido sulfámico, sales de antimonio, ácido oxálico, ácido metabórico o ácido clorosulfónico (D. Li *et al.*, "Highly efficient Beckmann rearrangement and dehydration of oximes", *Tetrahedron Letters*, 2005, 46, pág. 671), han sido también descritos con buenos resultados en la conversión y selectividad de la reacción. Sin embargo, la inevitable neutralización de los ácidos y la consiguiente formación de sales dificultan el aislamiento de la  $\epsilon$ -caprolactama, disminuyendo el rendimiento de la reacción. La presente invención no genera sales ni ningún otro compuesto que dificulte el aislamiento de la  $\epsilon$ -caprolactama, resultando en los altos porcentajes de obtención que se reportan.

También se ha descrito la transposición de Beckmann de la oxima de la ciclohexanona utilizando líquidos iónicos sencillos tales como [BMIM][PF6] o [BMIM][BF4] en presencia de ácidos de Lewis (S. Guo *et al.*, “Environmentally friendly Beckmann rearrangement of oximes catalyzed by metaboric acid in ionic liquids”, *Catalysis Communications*, 2005, 6, pág. 225; K. Elango *et al.*, “Synthesis of *N*-alkylimidazolium salts and their utility as solvents in the Beckmann rearrangement”, *Tetrahedron Letters*, 2007, 48, pág. 9059; A. Zicmanis *et al.*, “Lewis acid-catalyzed Beckmann rearrangement of ketoximes in ionic liquids”, *Catalysis Communications*, 2009, 10, pág. 614), y utilizando líquidos iónicos que actúan como disolventes/catalizadores (S. Guo *et al.*, “Clean Beckmann rearrangement of cyclohexanone oxime in caprolactam-based Brønsted acidic ionic liquids”, *Green Chemistry*, 2006, 8, pág. 296). Sin embargo, estos procedimientos reinciden en los problemas derivados de la reutilización del líquido iónico y no son eficientes en la extracción final de la  $\epsilon$ -caprolactama del medio de reacción. Por otro lado, los líquidos iónicos son en general demasiado costosos como para ser utilizados como medio de reacción a escala industrial. La presente invención utiliza disolventes mucho más económico y accesibles, permite además la reutilización del catalizador y consigue una extracción limpia de la  $\epsilon$ -caprolactama.

La solicitud de patente WO 2008/145312 A1 describe la utilización de nuevos líquidos iónicos como disolventes/catalizadores de la reacción que incorporan un grupo sulfónico en su estructura. A pesar de que en condiciones concretas se consigue obtener un buen rendimiento de  $\epsilon$ -caprolactama, el procedimiento resultaría excesivamente costoso a escala industrial ya que de nuevo requiere la utilización de un gran exceso de líquido iónico y debe ser llevado a cabo en atmósfera inerte. Por otro lado el líquido iónico sólo puede ser reutilizado dos veces manteniendo un buen porcentaje de conversión de la oxima. La presente invención reduce considerablemente los costes de la obtención de la  $\epsilon$ -caprolactama ya que no requiere la utilización de atmósfera inerte, el medio de reacción es mucho más económico y el catalizador puede ser recuperado para su posterior reutilización.

La solicitud de patente china CN 1919833 A también utiliza líquidos iónicos aunque en presencia de cloruros de acilo o sulfonilo como catalizadores. Aunque según la descripción se obtienen buenos resultados, este procedimiento insiste en los problemas de reutilización de dicho líquido iónico. Emplea además líquidos iónicos derivados de los aniones hexafluorofosfato y tetrafluoroborato, poco recomendables ya que se descomponen con el calor pudiendo llegar a generar problemas de corrosión. De nuevo, la presente invención soluciona estos problemas porque no requiere de dichos líquidos iónicos sino un medio de reacción estable que puede ser reutilizado.

El documento más cercano de la técnica es la publicación reciente de la reacción de la transposición de Beckmann en cetoimas utilizando cloruro de *p*-toluensulfonilo como catalizador y acetonitrilo como disolvente (H.J. Pi *et al.*, “Unexpected results from the re-investigation of the Beckmann rearrangement of ketoximes into amides by using TsCl”, *Tetrahedron*, 2009, 65, pág. 7790). Si bien se consiguen obtener buenos rendimientos de  $\epsilon$ -caprolactama, el método presenta serias limitaciones para su aplicación a nivel industrial; el producto crudo de reacción debe ser purificado por cromatografía en columna y las condiciones de reacción deben ser totalmente anhidras en atmósfera inerte. Estos problemas quedan solucionados en la presente invención ya que el método no requiere condiciones anhidras en atmósfera inerte y es capaz de extraer la  $\epsilon$ -caprolactama pura del medio de reacción.

De forma que el problema que plantea la técnica es encontrar un procedimiento de obtención de  $\epsilon$ -caprolactama a partir de la oxima de la ciclohexanona con mayor rendimiento y menor coste económico y medioambiental. La solución que propone la presente invención es la utilización de determinadas sales de tosilato, y en particular de tosilato de tetrametilguanidinio, como catalizador de la reacción de transformación. Este procedimiento evita el uso de disolventes iónicos, permite una extracción limpia de la  $\epsilon$ -caprolactama final y consigue un gran rendimiento que hace factible su utilización industrial.

### Descripción de la invención

La presente invención es un procedimiento de obtención de  $\epsilon$ -caprolactama a partir de la oxima de la ciclohexanona utilizando como catalizador de la reacción al menos una sal del anión tosilato seleccionada entre el grupo de tosilato de imidazoilo, tosilato de guanidinio, tosilato de piridinio, tosilato de pirrolidinio, tosilato de fosfonio, tosilato de tetrametilguanidinio, tosilato de sulfonio, tosilato de amonio y tosilato de piperidinio, o sus derivados.

En la presente solicitud se entiende por “derivados” de una sal del tosilato según la invención, todos aquellos derivados estructurales de la misma que puedan ser obtenidos por procedimientos conocidos para el experto en la técnica, que mantengan o potencien su funcionalidad como catalizador de la reacción.

Una realización preferente de la presente invención es un procedimiento de obtención de  $\epsilon$ -caprolactama que comprende hacer reaccionar la oxima de la ciclohexanona con cloruro de *p*-toluensulfonilo (*p*-TsCl) en medio disolvente no prótico y en presencia del catalizador, la separación de dicho catalizador y la extracción de dicha  $\epsilon$ -caprolactama. Y una realización más preferente aún es que dicho catalizador sea tosilato de tetrametilguanidinio ([TMG][TsO]), o sus derivados o mezclas de ellos.

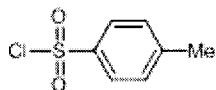
En la presente solicitud se entiende por “medio disolvente no prótico” el disolvente líquido en el que se realiza la reacción, que es no prótico y que comprende al menos un disolvente de estas características. Este medio disolvente no prótico no comprende necesariamente una atmósfera inerte.

## ES 2 359 819 A1

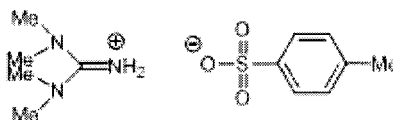
Una realización preferente de la invención es que dicho medio no prático esté seleccionado entre acetona, diclorometano y cloroformo, o sus mezclas, y una realización más preferente aún es que sea acetona.

El procedimiento de la invención comprende, en otra realización, la extracción del disolvente utilizando un rotavapor una vez completada la reacción.

El procedimiento de la presente invención consiste entonces en la obtención de la  $\epsilon$ -caprolactama mediante la reacción de Transposición de Beckmann, por tratamiento de la oxima de la ciclohexanona con cloruro de *p*-toluensulfonilo (*p*-TsCl) utilizando como catalizador una sal del anión tosilato, en particular una nueva sal preparada por el inventor: el tosilato de tetrametilguanidinio, [TMG][TsO],

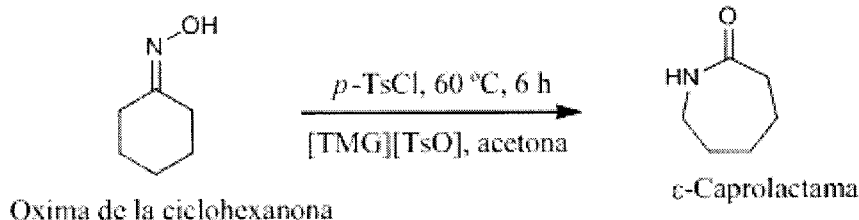


Estructura del cloruro de *p*-toluensulfonilo (*p*-TsCl)



Estructura del tosilato de tetrametilguanidina ([TMG][TsO])

Este procedimiento es viable a temperaturas muy suaves de reacción (60°C) y evita la utilización de ácidos de Brønsted. El catalizador utilizado, el [TMG][TsO], es económico y no corrosivo, y puede además ser recuperado y reutilizado. La  $\epsilon$ -caprolactama se obtiene pura y con un alto rendimiento. Las condiciones óptimas de reacción se consiguen por tratamiento con *p*-TsCl utilizando [TMG][TsO] como catalizador, según el esquema siguiente:



Oxima de la ciclohexanona

$\epsilon$ -Caprolactama

Otra realización de la invención, por tanto, es que la temperatura de la reacción de obtención de la  $\epsilon$ -caprolactama esté comprendida entre 20 y 150°C, preferentemente entre 20 y 100°C, y más preferentemente de 60°C.

La  $\epsilon$ -caprolactama producto de la reacción de la invención resulta fácilmente aislable. Se puede obtener por extracción simple utilizando un disolvente adecuado ligeramente polar, por ejemplo diclorometano, por procedimientos conocidos sobradamente en la técnica. De forma que otra realización más de la invención es que la extracción final de la  $\epsilon$ -caprolactama se realice de forma convencional utilizando disolventes ligeramente polares.

Una realización muy preferente de la presente invención es la sal tosilato de tetrametilguanidinio ([TMG][TsO]), o sus derivados. Una realización más preferente es el uso de dicha sal como catalizador y una realización más preferente aún es su uso como catalizador en la reacción de síntesis de la  $\epsilon$ -caprolactama.

Así, la realización más preferente de la presente invención comprende las siguiente etapas:

- hacer reaccionar la oxima de la ciclohexanona con cloruro de *p*-toluensulfonilo (*p*-TsCl) en acetona y en presencia de tosilato de tetrametilguanidinio ([TMG][TsO]) como catalizador, a 60°C,
- la eliminación de la acetona en un rotavapor y separación de dicho catalizador de tosilato de tetrametilguanidinio ([TMG][TsO]) por filtración, y
- la extracción final de dicha  $\epsilon$ -caprolactama utilizando diclorometano.

El procedimiento de la invención presenta muchas ventajas respecto de los procedimientos actuales de la técnica tanto desde el punto de vista económico como medioambiental. Se evita el uso de ácidos de Brønsted, altamente tóxicos y corrosivos. El *p*-TsCl es un reactivo barato y no corrosivo, y el exceso empleado puede ser fácilmente recuperado por precipitación para un uso posterior. El catalizador [TMG][TsO] es una sal fácil de preparar y también económica; se puede reutilizar ya que se recupera fácilmente por precipitación a partir de la mezcla bruta de reacción. Por otro lado, el único producto secundario que se forma es el ácido *p*-toluensulfónico (TsOH), no corrosivo y fácilmente eliminable por precipitación. El proceso disminuye considerablemente la temperatura de reacción, hasta los 60°C, y por tanto también los costes de producción. Así, el producto se obtiene finalmente muy puro y con un gran rendimiento. Todo lo anterior supone una ventaja tecnológica definitiva frente a los procedimientos actuales de la técnica y confiere al procedimiento de la invención de actividad inventiva.

Con la intención de mostrar la presente invención de un modo ilustrativo aunque en ningún modo limitante, se aportan los siguientes ejemplos.

## 15 Ejemplos

### Ejemplo 1

#### 20 *Obtención de tosilato de tetrametilguanidinio [TMG][TsO]*

Sobre una disolución de *p*-TsOH monohidratado (1 equivalente) en metanol (10 ml) se añadieron 0,87 ml (1 equivalente) de tetrametilguanidina. La mezcla de reacción se mantuvo con agitación a temperatura ambiente durante 9 horas. La eliminación posterior del disolvente utilizando un rotavapor dio lugar a la obtención del [TMG][TsO] como un sólido blanco, con un rendimiento del 99%. La estructura de esta sal resultó ser la siguiente:

RMN-1H (CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ , 400 MHz): 7,88 (s, 2H); 7,69 (d, 1H, J= 8,1 Hz); 7,07 (d, 1H, J= 8,1 Hz); 2,83 (s, 12H); 2,27 (s, 3H).

30 RMN-13C (CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ , 100,6 MHz): 161,87; 143,28; 139,41; 128,61; 125,91; 39,72; 21,25.

### Ejemplo 2

#### 35 *Obtención de $\epsilon$ -caprolactama*

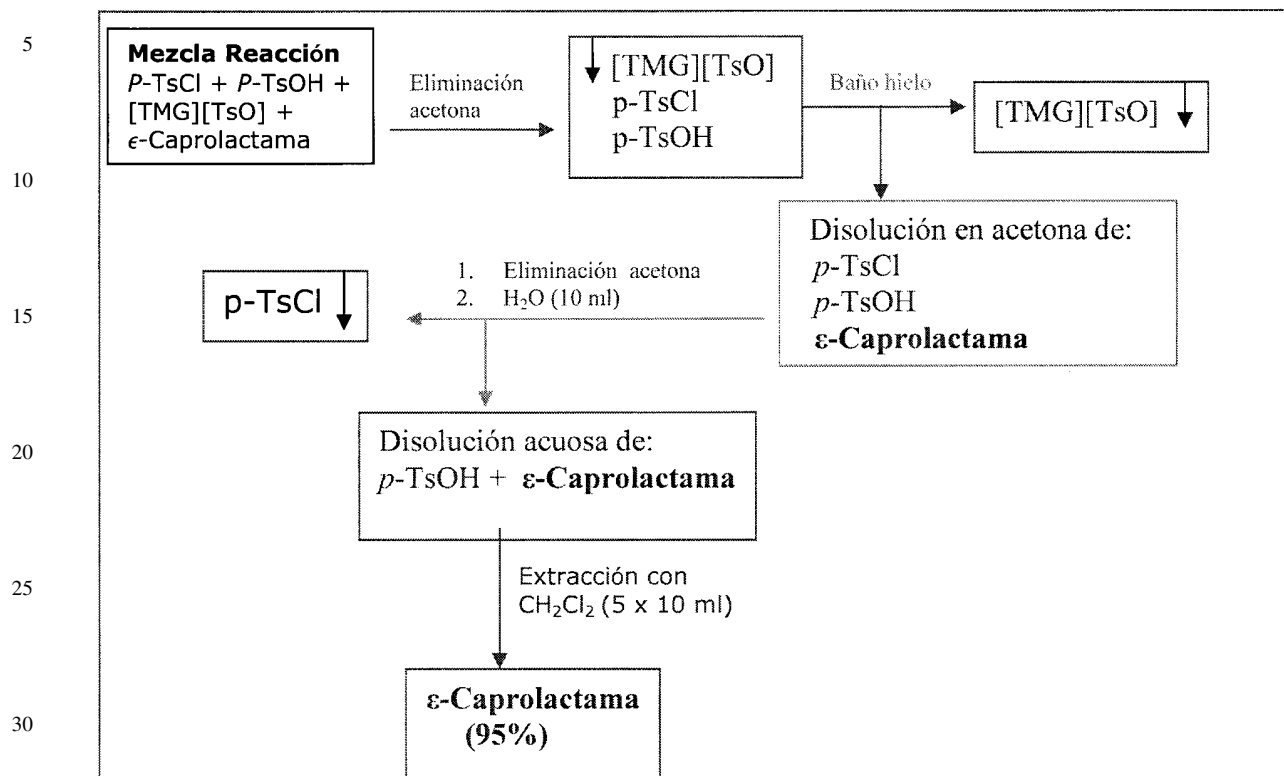
En un balón de 50 ml se introdujeron 2 equivalentes (0,5078 g) del [TMG][TsO] obtenidos en el ejemplo anterior y se adicionaron 20 ml de acetona. Se calentó la mezcla a 60°C a reflujo con fuerte agitación. Una vez disuelto el [TMG][TsO] en la acetona se adicionaron 2 equivalentes de cloruro de *p*-toluensulfonilo (0,3370 g) y 100 mg de oxima de ciclohexanona, manteniendo las condiciones de temperatura y agitación. El seguimiento de la reacción se realizó por cromatografía en capa fina empleando placas de alúmina y una mezcla de AcOEt:Hexano:MeOH en una proporción de 3:1:0.25 respectivamente como eluyente. La reacción se completó en 6 horas. Una vez finalizada, el producto bruto contenía  $\epsilon$ -caprolactama, *p*-TsCl, *p*-TsOH (ácido *p*-toluensulfónico generado durante la reacción) y [TMG][TsO] disueltos en acetona. A continuación, se eliminó la mitad del disolvente utilizando un rotavapor. Se enfrió la mezcla de reacción en baño de hielo; de esta forma precipitó el [TMG][TsO], que se separó y recuperó por filtración a vacío. Seguidamente, se eliminó completamente la acetona utilizando rotavapor, tras lo cual se añadieron 10 ml de agua destilada para separar por precipitación el exceso de *p*-TsCl, que se recuperó por filtración a vacío. Finalmente se procedió a la separación de la mezcla de  $\epsilon$ -caprolactama y *p*-TsOH que permanecían disueltos en agua. Para ello, se llevó a cabo una extracción líquido-líquido utilizando 5 porciones de 10 ml de diclorometano. La posterior eliminación del diclorometano a presión reducida, utilizando un rotavapor, permitió la obtención de la  $\epsilon$ -caprolactama pura. El *p*-TsOH que quedó en la fase acuosa se recuperó eliminando el agua por calentamiento a presión reducida, pudiendo ser reutilizado para la posterior preparación de más [TMG][TsO]. El rendimiento de esta reacción fue del 95%, asumiendo que el porcentaje restante se perdió en las alícuotas tomadas del crudo de reacción para el seguimiento de la reacción por cromatografía de capa fina.

55

60

65

El proceso se puede representar según el siguiente esquema:



Ejemplo 3

Obtención de ε-caprolactama según el procedimiento del ejemplo 2, con distintas condiciones de reacción

En las siguientes tablas se resumen los resultados de distintos ejemplos realizados según el procedimiento del ejemplo 2, pero modificando las concentraciones de p-TsCl, del catalizador [TMG][TsO], y la temperatura.

- Efecto de la concentración del p-TsCl y del [TMG][TsO]

	ENSAYO 1	ENSAYO 2	ENSAYO 3	ENSAYO 4
<b>T<sup>a</sup></b>	60°C	60°C	60°C	60°C
<b>Oxima de ciclohexanona</b>	0.100 g	0.100 g	0.100 g	0.100 g
<b>p-TsCl</b>	1 equiv	1.5 equiv	2 equiv	2 equiv
<b>[TMG][TsO]</b>	1 equiv	1 equiv	1 equiv	2 equiv
<b>Disolvente</b>	Acetona	Acetona	Acetona	Acetona
<b>Tiempo de reacción</b>	18 h	12 h	9 h	6 h
<b>Rendimiento</b>	90 %	93 %	92 %	93 %

## ES 2 359 819 A1

- Efecto de la temperatura

	ENSAYO 1		ENSAYO 2	
	T (°C)	60°C	100°C	
5				
10	<b>Oxima de ciclohexanona</b>	0.100 g	0.100 g	
	<i>p</i> -TsCl	2 equiv.	2 equiv.	
15	[TMG][TsO]	2 equiv.	2 equiv.	
	<b>Disolvente</b>	Acetona	Acetona	
20	<b>Tiempo de reacción</b>	6 h	6 h	
	<b>Rendimiento</b>	95 %	95 %	
25				
30				
35				
40				
45				
50				
55				
60				
65				

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Procedimiento de obtención de  $\epsilon$ -caprolactama a partir de la oxima de la ciclohexanona, **caracterizado** por que en dicho procedimiento se utiliza como catalizador al menos una sal del anión tosilato seleccionada entre el grupo de tosilato de imidazoilo, tosilato de guanidinio, tosilato de piridinio, tosilato de pirrolidinio, tosilato de fosfonio, tosilato de tetrametilguanidinio, tosilato de sulfonio, tosilato de amonio y tosilato de piperidinio, o sus derivados.
- 10 2. Procedimiento de obtención de  $\epsilon$ -caprolactama según la reivindicación 1, que comprende las siguientes etapas:
- 15 a) hacer reaccionar la oxima de la ciclohexanona con cloruro de p-toluensulfonilo en medio disolvente no prótico y en presencia de dicho catalizador,
- b) separación del catalizador, y
- 20 c) extracción de dicha  $\epsilon$ -caprolactama.
3. Procedimiento de obtención de  $\epsilon$ -caprolactama según las reivindicaciones 1 ó 2, en la que dicho catalizador es tosilato de tetrametilguanidinio, o sus derivados o mezclas de ellos.
- 25 4. Procedimiento de obtención de  $\epsilon$ -caprolactama según las reivindicaciones 2 ó 3, en el que dicho medio no prótico está seleccionado entre acetona, diclorometano y cloroformo, o sus mezclas.
5. Procedimiento de obtención de  $\epsilon$ -caprolactama según la reivindicación 4, en el que dicho medio no prótico es acetona.
- 30 6. Procedimiento de obtención de  $\epsilon$ -caprolactama según una de las reivindicaciones 2 a 5, en el que la temperatura de reacción de la etapa a) está comprendida entre 20 y 150°C.
7. Procedimiento de obtención de  $\epsilon$ -caprolactama según la reivindicación 6, en el que dicha temperatura de reacción está comprendida entre 20 y 100°C.
- 35 8. Procedimiento de obtención de  $\epsilon$ -caprolactama según la reivindicación 7, en la que dicha temperatura de reacción es de 60°C.
9. Sal del anión tosilato, **caracterizada** por que es el tosilato de tetrametilguanidinio, o sus derivados.
- 40 10. Uso de la sal según la reivindicación 9 como catalizador.
11. Uso de la sal según las reivindicaciones 9 o 10 como catalizador en la reacción de síntesis de la  $\epsilon$ -caprolactama.

45

50

55

60

65





OFICINA ESPAÑOLA  
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

②① N.º solicitud:200902169

②② Fecha de presentación de la solicitud: 13.11.2009

③② Fecha de prioridad:

## INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤① Int. Cl.: **C07D201/04** (01.01.2006)

### DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	PI, H. et al. "Unexpected results from the re-investigation of the Beckmann rearrangement of ketoximes into amides by using TsCl". Tetrahedron, 2009, Vol. 65, páginas 7790-7793. Ver página 7790, resumen; página 7792, tabla 4, Conclusiones.	1-11
A	WO 2008145312 A1 (DSM IP ASSETS B.V.) 04.12.2008, página 1, líneas 8-10; página 10, líneas 32-35.	1-11
A	MARZIANO, N.C. et al. "Catalyzed Beckmann rearrangement of cyclohexanone oxime in heterogeneous liquid/solid system". Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2008, Vol. 290, páginas 79-87. Ver resumen.	1-11
A	GB 2232263 A (BLYTH HOLOGRAPHICS LIMITED) 05.12.1990, página 1, líneas 1-6; página 6, ejemplo 1.	8-11
A	CN 1706772 A (CHINESE ACAD INST CHEMISTRY [CN]) 14.12.2005 (resumen) EPODOC/ EPO Database [en línea] [recuperado el 21.12.2010].	8-11

#### Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

#### El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe  
22.12.2010

Examinador  
N. Martín Laso

Página  
1/4

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

C07D

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, XPESP, NPL, BIOSIS, BEILSTEIN, REGISTRY, HCAPLUS.

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 22.12.2010

**Declaración**

<b>Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)</b>	Reivindicaciones 1-11	<b>SI</b>
	Reivindicaciones	<b>NO</b>
<b>Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)</b>	Reivindicaciones 1-11	<b>SI</b>
	Reivindicaciones	<b>NO</b>

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

**Base de la Opinión.-**

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

**1. Documentos considerados.-**

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	PI, H. et al. "Unexpected results from the re-investigation of the Beckmann rearrangement of ketoximes into amides by using TsCl". Tetrahedron, 2009, Vol. 65, páginas 7790-7793.	22.07.2009
D02	WO 2008145312 A1	04.12.2008
D03	MARZIANO, N.C. et al. "Catalyzed Beckmann rearrangement of cyclohexanone oxime in heterogeneous liquid/solid system". Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2008, Vol. 290, páginas 79-87.	23.05.2008
D04	GB 2232263 A	05.12.1990
D05	CN 1706772 A	14.12.2005

**2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración**

La solicitud se refiere a un procedimiento de obtención de  $\epsilon$ -caprolactama a partir de la oxima de la ciclohexanona utilizando como catalizador una sal del anión tosilato seleccionado entre los tosilatos de imidazolio, guanidinio, piridinio, pirrolidinio, fosfonio, tetrametilguanidinio, sulfonio, amonio o piperidinio. Se refiere igualmente al tosilato de tetrametilguanidinio y al uso de dicho tosilato en el procedimiento de preparación de la  $\epsilon$ -caprolactama.

El documento D01 divulga un procedimiento de obtención de  $\epsilon$ -caprolactama a partir de la oxima de la ciclohexanona utilizando cloruro de p-toluensulfonilo y cloruro de zinc como catalizador. Como disolvente en dicha reacción se utiliza acetonitrilo anhidro. El cloruro de p-toluensulfonilo se utiliza en el medio de reacción en concentraciones comprendidas entre 5 y 20 % molar (página 7790, resumen; página 7792, tabla 4, Conclusiones, Procedimiento general A).

El documento D02 divulga un procedimiento de obtención de  $\epsilon$ -caprolactama a partir de la oxima de la ciclohexanona en el que se utilizan como disolvente/catalizador líquidos iónicos que incorporan un grupo sulfonilo en su estructura, por ejemplo sales de butilmetilimidazolio hidrogenosulfato (página 1, líneas 8-10; página 10, líneas 32-35).

El documento D03 divulga un procedimiento de obtención de  $\epsilon$ -caprolactama por trasposición de Beckmann. En dicho procedimiento se parte de la oxima de la ciclohexanona y se utilizan catalizadores heterogéneos formados por un metal (Cr o Zn), sílice y ácido sulfúrico (resumen).

El documento D04 divulga la sal acetato de tetrabutylguanidinio así como su uso en la preparación de materiales fotosensibles (página 1, líneas 1-6; página 6, ejemplo 1).

El documento D05 divulga las sales lactato, formato, perclorato, trifluoroacetato y trifluorometanosulfonato de tetrametilguanidinio y su uso en la preparación de materiales compuestos de metales y nanotubos de carbono (resumen).

Ninguno de los documentos citados, considerados los más cercanos en el estado de la técnica, divulgan ni dirigen al experto en la materia hacia un procedimiento de obtención de  $\epsilon$ -caprolactama a partir de la oxima de la ciclohexanona en que se utilice como catalizador una sal del ion tosilato, lo que permite una alta conversión de la oxima de la ciclohexanona y una fácil purificación de la  $\epsilon$ -caprolactama obtenida por dicho procedimiento.

Igualmente no se han encontrado en el estado de la técnica documentos que, solos o en combinación, divulguen o dirijan al experto en la materia hacia el catalizador tosilato de tetrametilguanidinio.

Por lo tanto, la invención definida en las reivindicaciones 1-11 de la solicitud es nueva y posee actividad inventiva (Art. 6.1 y 8.1 LP 11/1986).