

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 614 085**

51 Int. Cl.:

C07C 249/08 (2006.01)

C07C 251/44 (2006.01)

C07B 61/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.03.2011** **PCT/JP2011/057018**

87 Fecha y número de publicación internacional: **29.09.2011** **WO11118647**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.03.2011** **E 11759452 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.11.2016** **EP 2551261**

54 Título: **Método para producir oxima**

30 Prioridad:

24.03.2010 JP 2010067479

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

29.05.2017

73 Titular/es:

UBE INDUSTRIES, LTD. (100.0%)
1978-96, Oaza Kogushi
Ube-shi, Yamaguchi 755-8633, JP

72 Inventor/es:

OKADA, MASAHIDE;
KUGIMOTO, JUNICHI;
KUROSAWA, KAZUNORI;
FUNATSU, JOJI y
KUDO, KATSUYOSHI

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 614 085 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Método para producir oxima

Campo técnico

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para producir una oxima correspondiente a partir de una cetona e hidroxilamina.

Una oxima puede convertirse en un compuesto de amida mediante la reacción de transposición de Beckmann, particularmente una oxima derivada de una cetona cíclica puede convertirse en una lactama. Por ejemplo, la oxima de ciclohexanona produce ϵ -caprolactama que es un material de partida para nailon 6 y la oxima de ciclododecanona produce lauro lactama que es un material de partida para nailon 12.

10 Técnica anterior

Los procedimientos conocidos para producir una oxima son como sigue a continuación.

15 (i) Un procedimiento en el que en presencia de un compuesto de N-hidroxiimida y un compuesto producido introduciendo un grupo protector (por ejemplo, un grupo acilo tal como un grupo acetilo) en un grupo hidroxilo en el compuesto de N-hidroxiimida, se hace reaccionar un compuesto que tiene un grupo metilo o metileno con un nitrito o éster de ácido nitroso (documento de patente n.º 1). En este caso, el compuesto de N-hidroxiimida se deriva de un anhídrido carboxílico polivalente alifático (anhídrido cíclico) tal como N-hidroxisuccinimida o un anhídrido carboxílico polivalente aromático (anhídrido cíclico).

(ii) Un procedimiento en el que un cicloalcano o similar se somete a fotonitrificación (documento de patente n.º 2).

20 (iii) Un procedimiento en el que en presencia de un catalizador tal como titanosilicato, se hacen reaccionar una cetona, amoniaco y peróxido de hidrógeno (documento de patente n.º 3).

(iv) Un procedimiento en el que una cetona correspondiente se condensa con una hidroxilamina producida mediante metátesis de una sal de ácido mineral de sulfato de hidroxilamina.

25 Entre estos, el procedimiento (iv) es versátil y común. Por ejemplo, la oxima de ciclododecanona como material de partida para lauro lactama se produce haciendo reaccionar ciclododecanona con una sal de ácido mineral de hidroxilamina (documento de patente n.º 4).

30 Según el procedimiento (iv), en la producción de una oxima, el uso de disolvente hidrófobo es ventajoso en vista de una separación de agua/aceite y recuperación de disolvente más fáciles, y es deseable en vista de que pueda reducirse la influencia del agua en la transposición de Beckmann posterior de la oxima (documento de patente n.º 5). Sin embargo, cuando se produce una oxima a partir de una cetona e hidroxilamina en un sistema bifásico de un disolvente hidrófobo y agua, la reacción tarda mucho tiempo. En particular, cuando se usa una cetona que se distribuye con menos facilidad en la fase acuosa en la formación de oxima, la reacción tiende a tardar mucho tiempo. Esto conduce a la necesidad de un aparato más grande y, por tanto, enormes gastos de equipo, lo cual es desventajoso en vista de la productividad y la economía.

Bibliografía de la técnica anterior**35 Bibliografía de patentes**

Documento de patente n.º 1: Publicación de patente japonesa abierta a consulta por el público n.º 2009-298706.

Documento de patente n.º 2: Publicación de patente japonesa abierta a consulta por el público n.º 2010-6775.

Documento de patente n.º 3: Publicación de patente japonesa abierta a consulta por el público n.º 2006-206476.

Documento de patente n.º 4: Publicación de patente japonesa abierta a consulta por el público n.º 2004-59553.

40 Documento de patente n.º 5: Publicación internacional n.º WO 09/069522.

Problemas que va resolver la invención

Un objetivo de la presente invención es resolver el problema anterior del tiempo de reacción en el procedimiento para producir de manera industrial una oxima correspondiente a partir de una cetona e hidroxilamina en un sistema bifásico de un disolvente hidrófobo y agua y para lograr la reducción del tamaño de un aparato.

Medios para resolver el problema

- 5 Se ha investigado enormemente la reacción de formación de oxima de una cetona y se ha encontrado que añadiendo un ácido carboxílico puede acelerarse apropiadamente la reacción, logrando la presente invención.

Específicamente, la presente invención es tal como se define en el conjunto adjunto de reivindicaciones. Se describe lo siguiente.

- 10 [1] Un procedimiento para producir una oxima que comprende hacer reaccionar una cetona e hidroxilamina en presencia de un ácido carboxílico y/o su sal en un sistema que consiste en una fase acuosa y una fase de disolvente hidrófobo.

[2] El procedimiento tal como se describe en [1], en el que la cetona tiene 8 o más y 30 o menos átomos de carbono.

[3] El procedimiento tal como se describe en [1], en el que la cetona es ciclododecanona.

- 15 [4] El procedimiento tal como se describe en [1], en el que el ácido carboxílico y/o su sal tiene 5 o más átomos de carbono.

[5] El procedimiento tal como se describe en [1], en el que la concentración de iones hidrógeno (pH) de la fase acuosa durante la reacción está en el intervalo de pH 5 a pH 6.

[6] El procedimiento tal como se describe en [1], en el que el disolvente hidrófobo es un hidrocarburo aromático o alifático.

20 Ventaja de la invención

La presente invención puede proporcionar un procedimiento para producir una oxima a partir de una cetona e hidroxilamina en un sistema bifásico de un disolvente hidrófobo y agua, por lo cual la reacción se acelera y permite la reducción del tamaño de un aparato de reacción.

Modo para llevar a cabo la invención

- 25 La presente invención se describirá en detalle.

La presente invención es tal como se define en las reivindicaciones adjuntas. Se describe un procedimiento para producir una oxima a partir de una cetona e hidroxilamina en presencia de un ácido carboxílico y/o su sal en un sistema bifásico de un disolvente hidrófobo y agua. En primer lugar, se describirán los compuestos usados para el procedimiento para producir una oxima tal como se describe en la presente invención.

30 Ácido carboxílico o su sal

- El procedimiento para producir una oxima tal como se describe en la presente invención se caracteriza porque se usan un ácido carboxílico y/o su sal. Se aumenta la velocidad de la reacción de formación de oxima llevando a cabo la reacción en presencia de un ácido carboxílico y/o su sal. Tal como se describe más adelante, cuando se usa una cetona que se distribuye más fácilmente en la fase de disolvente hidrófobo que en la fase acuosa (a continuación en el presente documento, a veces denominada "cetona altamente hidrófoba") en la producción de una oxima según la presente invención, la velocidad de la reacción se aumenta más significativamente. Cuando se usa una cetona altamente hidrófoba, el campo de reacción de la formación de oxima está en la fase oleosa, y por tanto, un ácido carboxílico o su sal combinados es también preferiblemente un ácido carboxílico o su sal que se distribuye fácilmente en la fase de disolvente hidrófobo. El uso de un ácido carboxílico o su sal permite que la hidroxilamina presente en la fase acuosa se someta a transferencia de masas fácilmente en la fase oleosa como campo de reacción, dando como resultado un aumento en la velocidad de la reacción de formación de oxima.
- 35
- 40

- Un ácido carboxílico o su sal, tal como se describe en la presente invención, es preferiblemente, pero no se limita a, un ácido carboxílico alifático lineal saturado o insaturado que tiene 5 o más átomos de carbono, un ácido carboxílico aromático o una sal del mismo. Un ácido carboxílico que tiene 4 o menos átomos de carbono, tales como el ácido acético y el ácido propiónico, es altamente soluble en agua y se distribuye fácilmente en la fase acuosa en la reacción de formación de oxima, de manera que no es visiblemente eficaz para aumentar la velocidad de la reacción
- 45

de formación de oxima. No hay restricciones particulares en cuanto al límite superior del número de carbonos de un ácido carboxílico, pero el ácido carboxílico que tiene más de 28 átomos de carbono es menos soluble en el disolvente de la reacción. Los ejemplos de un ácido carboxílico específicamente preferible incluyen ácidos monocarboxílicos alifáticos saturados tales como ácido caproico, ácido cáprico, ácido undecanoico, ácido láurico, ácido palmítico, ácido esteárico y ácido araquídico; ácidos dicarboxílicos alifáticos saturados tales como ácido sebácico y ácido dodecanodioico; ácidos carboxílicos alifáticos insaturados tales como ácido oleico, ácido linoleico y ácido linolénico; y ácidos carboxílicos aromáticos tales como ácido benzoico, ácido ftálico y ácido naftoico.

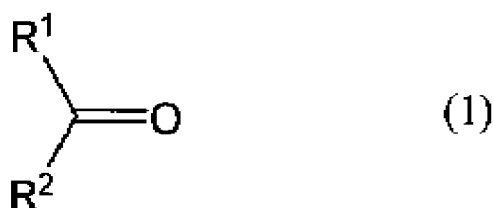
Los ejemplos de una sal de un ácido carboxílico incluyen sales del ácido carboxílico anterior con un metal alcalino (por ejemplo, sodio y potasio) o un metal alcalinotérreo (por ejemplo, magnesio y calcio). Los ejemplos específicos incluyen laurato de sodio y laurato de calcio.

El ácido carboxílico anterior o las sales del mismo pueden usarse en combinación de dos o más.

Cetona

En la presente invención, se lleva a cabo una reacción de formación de oxima en un sistema bifásico de una fase de disolvente hidrófobo y una fase acuosa. Cuando se usa una cetona que se distribuye fácilmente en la fase acuosa, la velocidad de reacción es relativamente mayor porque también se produce la formación de oxima en la fase acuosa, lo que significa que la adición de un ácido carboxílico o su sal es relativamente menos eficaz para aumentar la velocidad de reacción. Cuando se usa una cetona altamente hidrófoba, se limita el campo de reacción a la fase oleosa, de manera que la velocidad de transferencia de masa de hidroxilamina a la fase oleosa produce la etapa determinante de la velocidad. La adición de un ácido carboxílico o su sal aumenta la velocidad de transferencia de masa, de manera que cuando se usa una cetona altamente hidrófoba, el efecto de la presente invención (es decir, el efecto de aumentar la velocidad de la formación de oxima mediante la adición de un ácido carboxílico o su sal) se vuelve más visible. Es decir, cuando se usa de manera deseable una cetona altamente hidrófoba, la presente invención es particularmente importante.

Una cetona tal como se describe en la presente invención puede ser un compuesto representado por la fórmula (1).



en la que cada uno de R^1 y R^2 representa un grupo orgánico, o R^1 y R^2 juntos pueden representar un grupo orgánico divalente, formando de ese modo un anillo con un átomo de carbono al que se unen R^1 y R^2 .

Tal como se describe en la presente invención, es preferible el uso de una cetona donde el número de carbonos total de R^1 y R^2 es preferiblemente 8 o más, más preferiblemente 8 o más y 30 o menos, porque se distribuye fácilmente en un disolvente hidrófobo en una etapa de formación de oxima.

El grupo orgánico para R^1 y R^2 puede ser, por ejemplo, alquilo, alquenilo, alquinilo, cicloalquilo, cicloalquenilo, arilo, aralquilo o heterociclo aromático o no aromático.

Un grupo alquilo puede ser, por ejemplo, alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, preferiblemente alquilo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, preferiblemente de manera adicional alquilo que tiene de 2 a 8 átomos de carbono. Los ejemplos específicos incluyen metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, s-butilo, t-butilo, pentilo, isopentilo, hexilo, isohexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, dodecilo y pentadecilo.

Un grupo alquenilo puede ser, por ejemplo, alquenilo que tiene de 2 a 20 átomos de carbono, preferiblemente alquenilo que tiene de 2 a 12 átomos de carbono, preferiblemente de manera adicional alquenilo que tiene de 2 a 8 átomos de carbono. Los ejemplos específicos incluyen vinilo, alilo, 1-propenilo, 1-butenilo, 1-pentenilo y 1-octenilo.

Un grupo alquinilo puede ser, por ejemplo, alquinilo que tiene de 2 a 20 átomos de carbono, preferiblemente alquinilo que tiene de 2 a 12 átomos de carbono, preferiblemente de manera adicional alquinilo que tiene de 2 a 8 átomos de carbono. Los ejemplos específicos incluyen etinilo y 1-propinilo.

Un grupo cicloalquilo puede ser, por ejemplo, cicloalquilo que tiene de 3 a 20 átomos de carbono, preferiblemente cicloalquilo que tiene de 3 a 15 átomos de carbono. Los ejemplos específicos incluyen ciclopropilo, ciclobutilo,

ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo, ciclooctilo y ciclododecilo.

Un grupo cicloalqueno puede ser, por ejemplo, cicloalqueno que tiene de 3 a 20 átomos de carbono, preferiblemente cicloalqueno que tiene de 3 a 15 átomos de carbono. Los ejemplos específicos incluyen ciclopentenilo, ciclohexenilo y ciclooctenilo.

5 Los ejemplos de un grupo arilo incluyen fenilo y naftilo.

Los ejemplos de un grupo aralquilo incluyen bencilo, 2-feniletilo y 3-fenilpropilo.

Los ejemplos de un grupo heterocíclico aromático o no aromático incluyen 2-piridilo, 2-quinolilo, 2-furilo, 2-tienilo y 4-piperidinilo.

10 Cuando R^1 y R^2 juntos representan un grupo orgánico divalente, forman un anillo con un átomo de carbono al que se unen. Un grupo orgánico divalente puede ser alqueno lineal o ramificado, preferiblemente alqueno lineal. Tal como se describe en la presente invención, cuando el anillo es un anillo de 8 o más miembros, que se distribuye fácilmente en un disolvente hidrófobo en una etapa de formación de oxima, la presente invención es visiblemente eficaz. La presente invención es particularmente eficaz cuando el anillo formado es, por ejemplo, un anillo de 8 a 30 miembros, preferiblemente un anillo de 8 a 20 miembros, preferiblemente de manera adicional un anillo de 8 a 14 miembros.

15 Independientemente de la formación de anillo, estos grupos orgánicos pueden tener diversos sustituyentes sin limitaciones siempre y cuando no impidan la reacción. Los ejemplos de un sustituyente incluyen grupo halógeno, oxo, mercapto, oxilo sustituido tal como alcoxilo, ariloxilo y aciloxilo, tio sustituido, oxicarbonilo sustituido, carbamoilo sustituido o no sustituido, ciano, nitro, aminoalquilo sustituido, alqueno, alquilo, cicloalquilo, cicloalqueno, arilo tal como fenilo y naftilo, aralquilo y heterocíclico.

20 Entre las cetonas representadas por la fórmula (1), los ejemplos de una cetona mediante los cuales la presente invención es visiblemente eficaz incluyen 1-ciclohexil-1-propanona, acetofenona, benzofenona y 4-hidroxiacetofenona, y los ejemplos de una cetona de formación de anillo incluyen ciclooctanona, ciclononanona, ciclodecanona, cicloundecanona, ciclododecanona, ciclotridecanona, ciclotetradecanona, ciclopentadecanona, ciclohexadecanona, ciclooctadecanona y ciclononadecanona. Entre ellas, la ciclododecanona es muy importante industrialmente.

Hidroxilamina

30 Puesto que la hidroxilamina es inestable, se produce y comercializa como una disolución acuosa de una sal inorgánica de hidroxilamina tal como una disolución acuosa de sulfato de hidroxilamina o carbonato de hidroxilamina. Habitualmente, antes del uso en la reacción, se añade una base tal como amoníaco acuoso a la disolución para liberar la hidroxilamina. Tal como se describe en la presente invención, puede usarse una disolución acuosa de hidroxilamina en la que se ha liberado previamente la hidroxilamina, pero tal como se reivindica en la presente invención, en un aparato de reacción, se cargan una disolución acuosa de una sal de ácido inorgánico de hidroxilamina (preferiblemente, sal de sulfato) y una base (preferiblemente amoníaco acuoso) para liberar hidroxilamina en el aparato de reacción.

Disolvente hidrófobo

En el procedimiento para producir una oxima tal como se describe en la presente invención, se usa un disolvente hidrófobo. Por tanto, el procedimiento para producir una oxima tal como se describe en la presente invención se lleva a cabo en un sistema bifásico de agua derivado de la disolución acuosa de hidroxilamina anterior y un disolvente hidrófobo.

40 No hay restricciones particulares en cuanto al disolvente hidrófobo, pero es preferible un disolvente hidrófobo en el que una cetona como material de partida y una oxima que va a producirse sean altamente solubles. Los ejemplos específicos incluyen hidrocarburos alifáticos tales como hexano, heptano, octano, ciclododecano e isopropilciclohexano; hidrocarburos aromáticos tales como benceno, tolueno y xileno; hidrocarburos halogenados tales como cloroformo, diclorometano, dicloroetano, tetracloruro de carbono, clorobenceno y trifluorometilbenceno; compuestos nitro tales como nitrobenzono, nitrometano y nitroetano; fluoroalcoholes tales como alcohol hexafluoroisopropílico y trifluoroetanol; y mezclas de los mismos.

La oxima preparada mediante el procedimiento de producción de la presente invención puede usarse en la reacción de transposición de Beckmann para producir un compuesto de amida, particularmente una lactama, y preferiblemente se usa el mismo disolvente que el usado en la producción de oxima en la reacción de transposición de Beckmann porque puede eliminarse la necesidad de intercambio de disolventes. Cuando se usa un disolvente idéntico en la producción de una oxima y en la reacción de transposición de Beckmann, y se usa cloruro de tionilo

como catalizador en la reacción de transposición de Beckmann, el uso de un alcohol o un éster como disolvente no es deseable porque afecta adversamente a la reacción de transposición de Beckmann.

Reacción de formación de oxima

5 Se describirá un procedimiento para producir una oxima usando el compuesto anterior. En el procedimiento para producir una oxima tal como se describe en la presente invención, se hacen reaccionar una cetona e hidroxilamina en presencia de un ácido carboxílico y/o su sal en un sistema bifásico de una fase acuosa y un disolvente hidrófobo.

10 No hay restricciones particulares en cuanto a la razón cuantitativa de una cetona e hidroxilamina, y preferiblemente reaccionan en una razón equimolar. Cuando se usan una cetona e hidroxilamina en una razón equimolar y se conectan en serie una pluralidad de aparatos de reacción para que se produzca una reacción continua, entonces la cetona y la hidroxilamina se alimentan mediante alimentación a contracorriente. Específicamente, es una realización preferible un procedimiento de reacción en el que una cetona se alimenta a un primer tanque de reacción, una fase líquida ligera (fase oleosa) que contiene una cetona y una oxima formada por la reacción se alimenta secuencialmente al siguiente tanque de reacción, mientras que se alimenta hidroxilamina al último tanque de reacción, y una fase líquida pesada que contiene hidroxilamina se alimenta secuencialmente al tanque de reacción anterior, y el método conduce a la reducción de la hidroxilamina y/o cetona sin reaccionar.

15 La cantidad de uso de un ácido carboxílico o su sal es, pero no se limita a, preferiblemente del 0,001% en moles al 5% en moles, más preferiblemente del 0,01% en moles al 1% en moles basado en la cetona. Si la cantidad es demasiado pequeña, es menos eficaz para aumentar la velocidad de la reacción de formación de oxima. Si se añade una cantidad excesiva, no logra el efecto adicional de aumentar la velocidad de la reacción de formación de oxima.

20 La temperatura de reacción es preferiblemente de 115°C o menos, más preferiblemente de 100°C o menos, preferiblemente de manera adicional de 75°C o más y de 100°C o menos. Aunque es preferible una temperatura de reacción más alta desde el punto de vista de mantener una velocidad de reacción industrialmente adecuada, una temperatura excesivamente alta es peligrosa por la descomposición de hidroxilamina. Además, puesto que se proporciona hidroxilamina como una disolución acuosa, una reacción a una temperatura alta requiere un recipiente presurizado. Por tanto, una temperatura de 100°C o menos es conveniente porque la reacción puede llevarse a cabo a presión ambiental.

30 La concentración de iones hidrógeno (pH) de la fase acuosa en la reacción de formación de oxima es preferiblemente pH 5 o más y 6 o menos. Cuanto más alto sea el pH, más alta es la concentración de hidroxilamina liberada, dando como resultado una velocidad de reacción más alta. Por tanto, un pH más alto es preferible desde el punto de vista de mantener una velocidad de reacción industrialmente adecuada. Un pH demasiado bajo no es deseable porque la velocidad de reacción no es adecuada industrialmente. Ahora bien, una vez que se libera, la hidroxilamina es tan inestable que se autodescompone. Por tanto, desde el punto de vista de la seguridad, debe evitarse la retención de hidroxilamina en una concentración alta. La hidroxilamina liberada en la fase acuosa se mueve a la fase oleosa y se consume mediante la reacción de formación de oxima. En la presente invención, la adición de un ácido carboxílico acelera la transferencia de masa de hidroxilamina en la fase oleosa, conduciendo a un aumento en la velocidad de consumo de hidroxilamina, y en la fase acuosa, por tanto, puede permitirse un pH de 6 o menos.

40 El pH se ajusta mediante la adición de una base (preferiblemente, amoníaco acuoso). Por ejemplo, el pH se ajusta añadiendo una base en una cantidad adecuada de manera que el pH no exceda de un valor deseado mientras que el pH de la fase acuosa se monitoriza constantemente mediante un controlador de pH.

45 El aparato de reacción usado para la reacción de formación de oxima puede ser un aparato de reacción típico tal como un aparato de reacción de tipo discontinuo, un aparato de reacción continuo tubular y un reactor de flujo de tanque con agitación continuo, y para mantener una velocidad de reacción adecuada para producción industrial, es preferible un aparato de reacción de tipo discontinuo o un reactor de flujo de tanque con agitación continuo, que tiene un dispositivo de mezclado que puede mezclar adecuadamente un disolvente hidrófobo y una fase acuosa.

50 El tiempo de reacción varía según la cetona, el tipo de disolvente, la concentración de cetona, la razón molar de la cetona e hidroxilamina, la temperatura de reacción, el pH, etc., y preferiblemente, en vista a la prevención del aumento en el tamaño del aparato, las condiciones se fijan de manera que el tiempo de reacción se vuelve de 15 horas o menos. En la presente invención, existe la posibilidad de que el tiempo de reacción pueda ser de más de 15 horas, pero cuando se usa el ácido carboxílico anterior, se reduce el tiempo de reacción en comparación con el caso en que está ausente.

La reacción de formación de oxima puede llevarse a cabo en el aire, pero el sistema reacción puede llenarse con un gas inerte tal como nitrógeno o argón.

La reacción de formación de oxima puede llevarse a cabo a presión, pero un aparato de reacción presurizado es más caro que un aparato de reacción a presión ambiental y, por tanto, desventajoso desde el punto de vista económico. La reacción se lleva a cabo, por tanto, a presión ambiental.

- 5 Una oxima generada mediante la reacción anterior puede obtenerse separando la fase orgánica de la mezcla de reacción y entonces retirando completa o parcialmente el disolvente, pero la oxima que permanece disuelta en el disolvente puede usarse en la reacción de transposición de Beckmann posterior.

El tipo de oxima producida mediante el procedimiento anterior se corresponde con el tipo de cetona usada; por ejemplo, cuando se usa ciclododecanona, se produce oxima de ciclododecanona.

Ejemplos

- 10 La presente invención se describirá con referencia a los ejemplos, pero sin limitarse a ellos. Se analizaron ciclododecanona e hidroxilamina en una disolución de reacción mediante cromatografía de gases y mediante valoración, respectivamente, y a partir de los resultados obtenidos, se calcularon conversiones de ciclododecanona e hidroxilamina. Los ejemplos implican un experimento discontinuo que compara tiempos de reacción de la reacción de formación de oxima en tanques individuales en un reacción de flujo continuo en dos tanques a contracorriente, en
15 donde la concentración inicial en cada reacción discontinua se corresponde a la concentración de entrada en cada tanque en la reacción continua a contracorriente.

Ejemplo 1 (no según la invención)

- En un reactor vertical de 1 litro de volumen se colocaron 1162,0 g de una disolución acuosa al 15% en peso de sulfato de hidroxilamina, y mientras se mantuvo la disolución a 40°C o menos, se añadió amoníaco acuoso al 25%
20 en peso gota a gota para obtener un pH de 4, para preparar 1313,1 g de una disolución acuosa de hidroxilamina.

(Primer tanque, el tanque de ciclododecanona en exceso)

- En un reactor vertical de 1 litro de volumen se colocaron 339,7 g de la disolución acuosa de hidroxilamina anterior, 167,3 g de ciclododecanona, 0,104 g de ácido caproico y 71,9 g de tolueno, y entonces se añadió amoníaco acuoso al 25% en peso gota a gota a la mezcla a 90°C de manera que se mantuvo el pH de la fase acuosa a 5,8, y se llevó
25 a cabo la reacción de formación de oxima hasta que la concentración de sulfato de hidroxilamina en la fase acuosa llegó a ser del 0,1% en peso o menos. El tiempo de reacción fue de 4 horas (conversión de hidroxilamina: 99,2%).

Al final de la reacción, se drenó la fase acuosa mientras que la fase orgánica se usó tal cual, en la reacción en el segundo tanque descrito a continuación.

(Segundo tanque, el tanque de hidroxilamina en exceso)

- 30 A la fase orgánica anterior se le añadieron además 567,4 g de la disolución acuosa de hidroxilamina anterior, y entonces, mientras se añadió amoníaco acuoso al 25% en peso gota a gota a 90°C para mantener el pH de la fase acuosa de 5,8, se llevó a cabo la reacción hasta que la concentración de ciclododecanona en la fase orgánica llegó a ser del 0,1% en peso o menos. El tiempo de reacción fue de 7 horas (conversión de ciclododecanona: 99,8%).

Ejemplo 2

- 35 Se llevó a cabo el procedimiento tal como se describió en el ejemplo 1, excepto porque se sustituyó ácido caproico por ácido undecanoico.

(Primer tanque, el tanque de ciclododecanona en exceso)

- Se llevó a cabo la reacción de formación de oxima hasta que la concentración de sulfato de hidroxilamina en la fase acuosa llegó a ser del 0,1% en peso o menos. El tiempo de reacción fue de 4 horas (conversión de hidroxilamina:
40 99,2%).

(Segundo tanque, el tanque de hidroxilamina en exceso)

Se llevó a cabo la reacción hasta que la concentración de ciclododecanona en la fase orgánica llegó a ser del 0,1% en peso o menos. El tiempo de reacción fue de 6 horas (conversión de ciclododecanona: 99,8%).

Ejemplo 3

Se llevó a cabo el procedimiento tal como se describió en el ejemplo 1, excepto porque se sustituyó ácido caproico por ácido láurico.

(Primer tanque, el tanque de ciclododecanona en exceso)

5 Se llevó a cabo la reacción de formación de oxima hasta que la concentración de sulfato de hidroxilamina en la fase acuosa llegó a ser del 0,1% en peso o menos. El tiempo de reacción fue de 4 horas (conversión de hidroxilamina: 99,2%).

(Segundo tanque, el tanque de hidroxilamina en exceso)

Se llevó a cabo la reacción hasta que la concentración de ciclododecanona en la fase orgánica llegó a ser del 0,1% en peso o menos. El tiempo de reacción fue de 6 horas (conversión ciclododecanona de: 99,8%).

10 **Ejemplo 4**

Se llevó a cabo el procedimiento tal como se describió en el ejemplo 1, excepto porque se sustituyó ácido caproico por ácido dodecanodioico.

(Primer tanque, el tanque de ciclododecanona en exceso)

15 Se llevó a cabo la reacción de formación de oxima hasta que la concentración de sulfato de hidroxilamina en la fase acuosa llegó a ser del 0,1% en peso o menos. El tiempo de reacción fue de 4 horas (conversión de hidroxilamina: 99,2%).

(Segundo tanque, el tanque de hidroxilamina en exceso)

Se llevó a cabo la reacción hasta que la concentración de ciclododecanona en la fase orgánica llegó a ser del 0,1% en peso o menos. El tiempo de reacción fue de 6 horas (conversión de ciclododecanona: 99,8%).

20 **Ejemplo 5**

Se llevó a cabo el procedimiento tal como se describió en el ejemplo 1, excepto porque se sustituyó ácido caproico por ácido esteárico.

(Primer tanque, el tanque de ciclododecanona en exceso)

25 Se llevó a cabo la reacción de formación de oxima hasta que la concentración de sulfato de hidroxilamina en la fase acuosa llegó a ser del 0,1% en peso o menos. El tiempo de reacción fue de 4 horas (conversión de hidroxilamina: 99,2%).

(Segundo tanque, el tanque de hidroxilamina en exceso)

Se llevó a cabo la reacción hasta que la concentración de ciclododecanona en la fase orgánica llegó a ser del 0,1% en peso o menos. El tiempo de reacción fue de 6 horas (conversión de ciclododecanona: 99,8%).

30 **Ejemplo 6**

Se llevó a cabo el procedimiento tal como se describió en el ejemplo 5, excepto porque la cantidad de ácido esteárico fue 1,305 g en lugar de 0,261 g.

(Primer tanque, el tanque de ciclododecanona en exceso)

35 Se llevó a cabo la reacción de formación de oxima hasta que la concentración de sulfato de hidroxilamina en la fase acuosa llegó a ser del 0,1% en peso o menos. El tiempo de reacción fue de 2 horas (conversión de hidroxilamina: 99,2%).

(Segundo tanque, el tanque de hidroxilamina en exceso)

Se llevó a cabo la reacción hasta que la concentración de ciclododecanona en la fase orgánica llegó a ser del 0,1% en peso o menos. El tiempo de reacción fue de 3 horas (conversión de ciclododecanona: 99,8%).

Ejemplo 7 (no según la invención)

Se llevó a cabo el procedimiento tal como se describió en el ejemplo 1, excepto porque se sustituyó ácido caproico por laurato de sodio.

(Primer tanque, el tanque de ciclododecanona en exceso)

- 5 Se llevó a cabo la reacción de formación de oxima hasta que la concentración de sulfato de hidroxilamina en la fase acuosa llegó a ser del 0,1% en peso o menos. El tiempo de reacción fue de 4 horas (conversión de hidroxilamina: 99,2%).

(Segundo tanque, el tanque de hidroxilamina en exceso)

- 10 Se llevó a cabo la reacción hasta que la concentración de ciclododecanona en la fase orgánica llegó a ser del 0,1% en peso o menos. El tiempo de reacción fue de 6 horas (conversión de ciclododecanona: 99,8%).

Ejemplo 8 (no según la invención)

Se llevó a cabo el procedimiento tal como se describió en el ejemplo 1, excepto porque se sustituyó ácido caproico por ácido propiónico.

(Primer tanque, el tanque de ciclododecanona en exceso)

- 15 Se llevó a cabo la reacción hasta que la concentración de sulfato de hidroxilamina en la fase acuosa llegó a ser del 0,1% en peso o menos. El tiempo de reacción fue de 6 horas (conversión de hidroxilamina: 99,2%).

(Segundo tanque, el tanque de hidroxilamina en exceso)

Se llevó a cabo la reacción hasta que la concentración de ciclododecanona en la fase orgánica llegó a ser del 0,1% en peso o menos. El tiempo de reacción fue de 9 horas (conversión de ciclododecanona: 99,8%).

Ejemplo comparativo 1 (no según la invención)

Se llevó a cabo el procedimiento tal como se describió en el ejemplo 1, excepto porque no se añadió ácido caproico.

(Primer tanque, el tanque de ciclododecanona en exceso)

Se llevó a cabo la reacción hasta que la concentración de sulfato de hidroxilamina en la fase acuosa llegó a ser del 0,1% en peso o menos. El tiempo de reacción fue de 8 horas (conversión de hidroxilamina: 99,2%).

- 25 (Segundo tanque, el tanque de hidroxilamina en exceso)

Se llevó a cabo la reacción hasta que la concentración de ciclododecanona en la fase orgánica llegó a ser del 0,1% en peso o menos. El tiempo de reacción fue de 9 horas (conversión de ciclododecanona: 99,8%).

Ejemplo comparativo 2 (no según la invención)

- 30 Se llevó a cabo el procedimiento tal como se describió en el ejemplo 1, excepto porque se sustituyó ácido caproico por hidrogenosulfato de tetrabutilamonio.

(Primer tanque, el tanque de ciclododecanona en exceso)

Se llevó a cabo la reacción hasta que la concentración de sulfato de hidroxilamina en la fase acuosa llegó a ser del 0,1% en peso o menos. El tiempo de reacción fue de 10 horas (conversión de hidroxilamina: 99,2%).

(Segundo tanque, el tanque de hidroxilamina en exceso)

- 35 Se llevó a cabo la reacción hasta que la concentración de ciclododecanona en la fase orgánica llegó a ser del 0,5% en peso o menos. El tiempo de reacción fue de 7 horas (conversión de ciclododecanona: 99,0%).

Ejemplo 9

Se llevó a cabo el procedimiento tal como se describió en el ejemplo 5, excepto porque un disolvente era isopropilciclohexano.

(Primer tanque, el tanque de ciclododecanona en exceso)

- 5 Se llevó a cabo la reacción hasta que la concentración de sulfato de hidroxilamina en la fase acuosa llegó a ser del 0,1% en peso o menos. El tiempo de reacción fue de 7 horas (conversión de hidroxilamina: 99,2%).

(Segundo tanque, el tanque de hidroxilamina en exceso)

Se llevó a cabo la reacción hasta que la concentración de ciclododecanona en la fase orgánica llegó a ser del 0,3% en peso o menos. El tiempo de reacción fue de 10 horas (conversión de ciclododecanona: 98,9%).

Ejemplo comparativo 3 (no según la invención)

- 10 Se llevó a cabo el procedimiento tal como se describió en el ejemplo 9, excepto porque no se añadió ácido esteárico.

(Primer tanque, el tanque de ciclododecanona en exceso)

Se llevó a cabo la reacción hasta que la concentración de sulfato de hidroxilamina en la fase acuosa llegó a ser del 0,1% en peso o menos. El tiempo de reacción fue de 12 horas (conversión de hidroxilamina: 99,2%).

(Segundo tanque, el tanque de hidroxilamina en exceso)

- 15 Se llevó a cabo la reacción hasta que la concentración de ciclododecanona en la fase orgánica llegó a ser del 0,2% en peso o menos. El tiempo de reacción fue de 14 horas (conversión de ciclododecanona: 99,3%).

La tabla a continuación muestra, en cada uno de los ejemplos y ejemplos comparativos, el tipo y la cantidad de ácido carboxílico o su sal añadido, el disolvente usado en la formación de oxima y el tiempo de reacción para cada tanque de reacción.

20 Tabla 1

Ejemplo	Ácido carboxílico o su sal	Cantidad de ácido carboxílico o su sal (% en moles con respecto a CDON)	Disolvente de formación de oxima	Primer tanque ^{a)} (CDON en exceso) (h)	Segundo tanque ^{b)} (Hx en exceso) (h)
Ejemplo 1	Ácido caproico	0,1	Tolueno	4	7
Ejemplo 2	Ácido undecanoico	0,1	Tolueno	4	6
Ejemplo 3	Ácido láurico	0,1	Tolueno	4	6
Ejemplo 4	Ácido dodecanodioico	0,05	Tolueno	4	6
Ejemplo 5	Ácido esteárico	0,1	Tolueno	4	6
Ejemplo 6	Ácido esteárico	0,5	Tolueno	2	3
Ejemplo 7	Laurato de sodio	0,1	Tolueno	4	6
Ejemplo 8	Ácido propiónico	0,1	Tolueno	6	9
Ejemplo comparativo 1	Ninguno	-	Tolueno	8	9
Ejemplo comparativo 2	Hidrogenosulfato de tetrabutilamonio	0,1	Tolueno	10	7 o más
Ejemplo 9	Ácido esteárico	0,1	Isopropilciclohexano	7	10 o más
Ejemplo comparativo 3	Ninguno	-	Isopropilciclohexano	12	14 o más
Nota: CDON: ciclododecanona, Hx: hidroxilamina ^{a)} en el primer tanque, el tiempo que se tarda en que la concentración de sulfato de hidroxilamina en la fase acuosa sea del 0,1% en peso o menos. ^{b)} en el segundo tanque, el tiempo que se tarda en que la concentración de ciclododecanona en la fase orgánica sea del 0,1% en peso o menos.					

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para producir oxima de ciclododecanona que comprende hacer reaccionar ciclododecanona y una disolución acuosa de una sal inorgánica de hidroxilamina en presencia de un ácido carboxílico en un sistema que consiste en una fase acuosa y una fase de disolvente hidrófobo,
- 5 en el que el ácido carboxílico es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en ácido undecanoico, ácido láurico, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido araquídico, ácido dodecanodioico, ácido oleico, ácido linoleico y ácido linolénico,

en el que el pH de la fase acuosa durante la reacción se ajusta en el intervalo de 5 a 6 añadiendo amoníaco acuoso, y el disolvente hidrófobo es un hidrocarburo aromático o alifático.
- 10 2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la disolución acuosa de una sal inorgánica de hidroxilamina es una disolución acuosa de sulfato de hidroxilamina o carbonato de hidroxilamina.
3. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el ácido carboxílico es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en ácido undecanoico, ácido láurico, ácido esteárico y ácido dodecanodioico y el disolvente hidrófobo es tolueno.
- 15 4. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el ácido carboxílico es ácido esteárico y el disolvente hidrófobo es isopropilciclohexano.