

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 776 439**

51 Int. Cl.:

C07D 201/08 (2006.01)

C07D 223/10 (2006.01)

C07B 61/00 (2006.01)

B01J 23/44 (2006.01)

C08G 69/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **27.10.2015 PCT/JP2015/080183**

87 Fecha y número de publicación internacional: **06.05.2016 WO16068108**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.10.2015 E 15854971 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.12.2019 EP 3214072**

54 Título: **Procedimiento para producir épsilon-caprolactama**

30 Prioridad:

30.10.2014 JP 2014221658

30.10.2014 JP 2014221659

05.06.2015 JP 2015114451

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

30.07.2020

73 Titular/es:

TORAY INDUSTRIES, INC. (100.0%)

1-1, Nihonbashi-Muromachi 2-chome, Chuo-ku

Tokyo 103-8666, JP

72 Inventor/es:

ITO, MASATERU;

TSUKAMOTO, DAIJIRO;

KAWAMURA, KENJI;

YAMASHITA, KOHEI;

AKAHIRA, MASATO;

YAMADA, KATSUSHIGE y

YAMAUCHI, KOJI

74 Agente/Representante:

DURAN-CORRETJER, S.L.P

ES 2 776 439 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

Procedimiento para producir épsilon-caprolactama

5 **SECTOR TÉCNICO**

La presente invención se refiere a un procedimiento para producir ϵ -caprolactama, que se puede utilizar como un material de poliamida.

10 **ESTADO DE LA TÉCNICA ANTERIOR**

La ϵ -caprolactama es un material químico importante que se puede utilizar como material para náilon y similares, y se produce industrialmente en todo el mundo. Se utiliza principalmente como material para Nylon 6, que es una poliamida.

15 Como procedimiento de producción industrial de ϵ -caprolactama, se ha utilizado ampliamente un procedimiento de producción que utiliza la reacción de transposición de Beckmann con ácido sulfúrico fumante de ciclohexanona oxima. Sin embargo, existe el problema de que se produce una gran cantidad de sulfato de amonio como subproducto en la etapa de neutralización en la reacción de transposición de Beckmann. Por otro lado, como
20 procedimientos de producción de ϵ -caprolactama que no producen sulfato de amonio como subproducto, se han propuesto un procedimiento en el que se utiliza la combinación de amoximación y trasposición de Beckmann en fase gaseosa de la ciclohexanona (documento no de patente 1) y un procedimiento en el que la ϵ -caprolactama se pone en contacto con un catalizador en presencia de amoníaco (documento de patente 1).

25 Todos los procedimientos de producción de ϵ -caprolactama anteriores utilizan petróleo crudo como material original. Desde el punto de vista del posible agotamiento de los recursos petroleros en el futuro, y el problema del calentamiento global debido a la emisión de gases de efecto invernadero por la minería y la utilización de recursos fósiles, es necesario el desarrollo de procedimientos para producir caprolactama utilizando materiales alternativos. En particular, se ha demandado el desarrollo de un procedimiento para producir caprolactama a partir de biomasa,
30 que es un recurso regenerativo, o a partir de sustancias inducibles a partir de recursos de biomasa.

Hasta el momento se ha informado de diversos procedimientos para producir ϵ -caprolactama a partir de sustancias inducibles a partir de recursos de biomasa. Por ejemplo, el documento de patente 2 da a conocer un procedimiento para producir ϵ -caprolactama mediante ϵ -caprolactona utilizando 5-hidroximetilfurfural como material. El documento
35 de patente 3 da a conocer un procedimiento para producir ϵ -caprolactama utilizando ácido adípico como material y haciéndolo reaccionar con hidrógeno y amoníaco. El documento de patente 4 da a conocer un procedimiento para producir ϵ -caprolactama utilizando ácido mucónico como material y haciéndolo reaccionar con hidrógeno y amoníaco.

40 **DOCUMENTOS DEL ESTADO DE LA TÉCNICA ANTERIOR****DOCUMENTOS DE PATENTE**

45 [Documento de patente 1] Patente JP 4164603 B
[Documento de patente 2] Patente WO 2011/149339
[Documento de patente 3] Patente WO 2013/126250
[Documento de patente 4] Patente WO 2012/141997

DOCUMENTOS NO DE PATENTE

50 [Documento no de patente 1] Applied Catalysis A: General, vol. 221, 359-366 (2001)

CARACTERÍSTICAS DE LA INVENCION55 **PROBLEMAS A RESOLVER POR LA INVENCION**

El procedimiento del documento de patente 2 es un procedimiento en el que se lleva a cabo una pluralidad de etapas del proceso de reacción para sintetizar ϵ -caprolactama, que incluye la hidrogenación de 5-hidroxidimetilfurfural, hidrogenólisis de 2,5-dimetilhidroximetiltetrahidrofurano, condensación por deshidratación
60 intramolecular de 1,2,6-hexanodiol, apertura de anillo por hidrogenación de (tetrahydro-2H-piran-2-il)metanol, cierre de anillo intramolecular de 1,6-hexanodiol y amidación de ϵ -caprolactona, lo que no es preferente desde un punto de vista industrial.

65 En el procedimiento del documento de patente 3, se puede sintetizar ϵ -caprolactama mediante un proceso de reacción de una sola etapa utilizando ácido adípico como material, que es inducible a partir de recursos de biomasa.

Sin embargo, el rendimiento de ϵ -caprolactama es bajo, y se producen subproductos, tales como hexametenimina y ácido 6-aminocaproico, lo cual es problemático.

5 En el procedimiento del documento de patente 4, se puede sintetizar ϵ -caprolactama mediante un proceso de reacción de una sola etapa utilizando ácido mucónico como material, que es inducible a partir de recursos de biomasa. Sin embargo, de manera similar al procedimiento dado a conocer en el documento de patente 3, el rendimiento de ϵ -caprolactama es bajo, y se producen subproductos, tales como hexametenimina y hexanamida, lo cual es problemático. Además, el ácido mucónico incluye tres isómeros geométricos (isómero *cis-cis*, isómero *trans-trans* e isómero *cis-trans*) dependiendo de sus dos enlaces dobles, y estos isómeros tienen reactividades diferentes. Por lo tanto, para sintetizar ϵ -caprolactama con alto rendimiento, el ácido mucónico necesita ser isomerizado previamente al isómero *trans-trans*, que tiene una reactividad elevada.

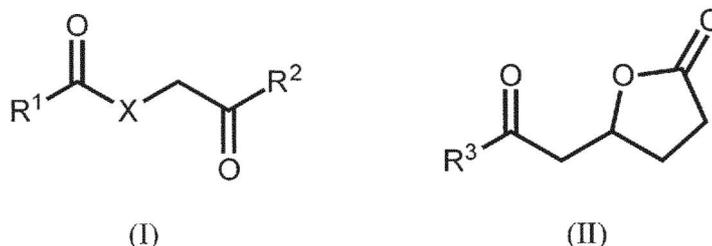
15 Un objetivo de la presente invención es dar a conocer un procedimiento para la producción selectiva de ϵ -caprolactama, en el que se utilice como material una sustancia inducible a partir de un recurso de biomasa; el proceso de reacción sea corto; no se produzca sulfato de amonio como subproducto; y se suprima la producción de subproductos.

MEDIOS PARA RESOLVER LOS PROBLEMAS

20 Los inventores de la presente invención estudiaron de forma intensiva para resolver los problemas descritos anteriormente y, como resultado, descubrieron un procedimiento para producir ϵ -caprolactama en el que un compuesto representado por la fórmula general (I) o (II), que es una sustancia inducible a partir de recursos de biomasa, se utiliza como material, y el compuesto se hace reaccionar con hidrógeno y amoníaco, en el que no se produce sulfato de amonio como un subproducto, y se suprime la producción de subproductos, completando de este modo la presente invención.

Es decir, la presente invención está constituida por los siguientes puntos (1) a (10).

30 (1) Un procedimiento para producir ϵ -caprolactama, que comprende la etapa de hacer reaccionar un compuesto representado por la fórmula general (I) o (II):



35 [en las que R^1 , R^2 y R^3 representan cada uno, independientemente, OR^4 o NR^5R^6 ; cada R^4 representa, independientemente, H o alquilo C_1 - C_5 ; cada R^5 representa, independientemente, H o alquilo C_1 - C_5 ; y X representa $-CH(OH)CH_2CH_2-$, $CH_2CH(OH)CH_2-$, $-CH=CHCH_2-$ o $-CH_2CH=CH-$] o una sal de los mismos con hidrógeno y amoníaco.

(2) El procedimiento, según el punto (1), en el que el compuesto representado por la fórmula general (I) o (II) es ácido α -hidromucónico, ácido 3-hidroxiadípico o ácido 3-hidroxiadípico-3,6-lactona, o una sal de los mismos.

40 (3) El procedimiento, según el punto (2), en el que el compuesto representado por la fórmula general (I) o (II) es ácido α -hidromucónico o una sal del mismo.

(4) El procedimiento, según el punto (2), en el que el compuesto representado por la fórmula general (I) o (II) es ácido 3-hidroxiadípico o una sal del mismo.

45 (5) El procedimiento, según el punto (2), en el que el compuesto representado por la fórmula general (I) o (II) es ácido 3-hidroxiadípico-3,6-lactona o una sal del mismo.

(6) El procedimiento, según cualquiera de los puntos (1) a (5), en el que la etapa se lleva a cabo en presencia de un catalizador.

(7) El procedimiento, según el punto (6), en el que el catalizador es, como mínimo, uno seleccionado del grupo que consiste en paladio, platino, oro, cobre, rutenio, rodio, cobalto, renio y níquel.

50 (8) El procedimiento, según el punto (7), en el que el catalizador es, como mínimo, uno seleccionado del grupo que consiste en paladio, platino, oro, rutenio, rodio, cobalto, renio y níquel.

(9) El procedimiento, según el punto (8), en el que el catalizador es paladio.

(10) El procedimiento, según cualquiera de los puntos (1) a (9), en el que la presión de hidrógeno al comienzo de la reacción en la etapa es de 0,5 MPa a 10 MPa a temperatura normal en términos de presión manométrica.

55

EFECTO DE LA INVENCION

Mediante la presente invención, se puede obtener una ϵ -caprolactama de manera altamente selectiva mientras se puede suprimir la producción de subproductos.

5

MANERA DE LLEVAR A CABO LA INVENCION

La presente invención se describe, a continuación, con más detalle.

10 En la presente invención, "recursos de biomasa" significa recursos orgánicos regenerativos derivados de organismos, que son recursos que comprenden materias orgánicas producidas por fijación de dióxido de carbono utilizando energía solar por las plantas. Entre los ejemplos específicos de los recursos de biomasa se incluyen maíz, caña de azúcar, tubérculos, trigo, arroz, soja, pasta de madera, kenaf, paja de arroz, paja de trigo, bagazo, rastrojo de maíz, pasto varilla, malas hierbas, residuos de papel, maderas, carbón, caucho natural, algodón, aceite de soja, 15 aceite de palma, aceite de cártamo y aceite de ricino.

En la presente invención, "sustancias inducibles a partir de recursos de biomasa" significa sustancias que son inducidas, que pueden ser inducidas, o que fueron inducidas, a partir de los recursos de biomasa mediante fermentación, conversión química o similares.

20

En la presente invención, se utiliza como material un compuesto representado por la fórmula general (I) o (II), o una sal del mismo.

25 En la fórmula general (I) o (II), R^1 , R^2 y R^3 representan cada uno, independientemente, OR^4 o NR^5R^6 ; cada R^4 representa, independientemente, H o alquilo C_1 - C_5 , metal alcalino o NH_4 ; cada R^5 representa, independientemente, H o alquilo C_1 - C_5 ; y X representa $-CH(OH)CH_2CH_2-$, $CH_2CH(OH)CH_2-$, $-CH=CHCH_2-$ o $-CH_2CH=CH-$.

En el procedimiento de la presente invención, entre los compuestos representados por la fórmula general (I) o (II), se puede utilizar un solo compuesto como material, o se puede utilizar una mezcla de una pluralidad de compuestos como material.

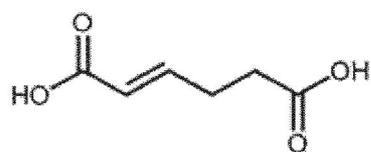
30

En el compuesto representado por la fórmula general (I) o (II) utilizado en la presente invención, R^1 , R^2 y R^3 son, de forma preferente, OR^4 en el que R^4 es, de forma más preferente H o alquilo C_1 - C_5 , de manera especialmente preferente, OH, OMe u OEt.

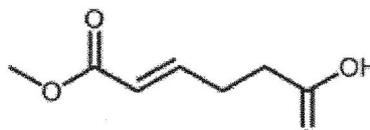
35

De forma más específica, el compuesto representado por la fórmula general (I) o (II) utilizado en la presente invención es, de forma preferente, un compuesto representado por cualquiera de las siguientes fórmulas (I-1) a (I-5) y fórmulas (II-1) a (II-2). Entre estos, es más preferente el ácido α -hidromucónico, que está representado por la fórmula (I-1), el ácido 3-hidroxiadípico, que está representado por la fórmula (1-2), o el ácido 3-hidroxiadípico-3,6-lactona, que está representado por fórmula (II-1).

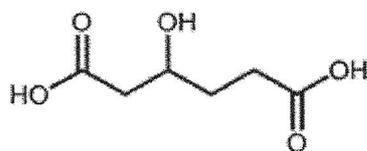
40



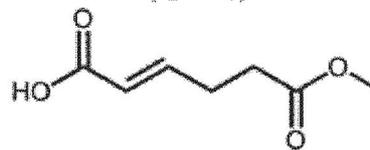
(I-1)



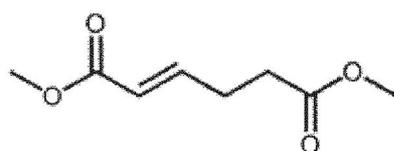
(I-4)



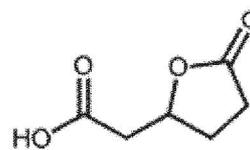
(I-2)



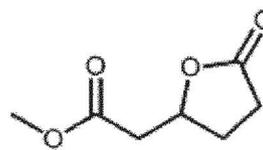
(I-5)



(I-3)



(II-1)



(II-2)

- 5 El ácido α -hidromucónico, que está representado por la fórmula (I-1), es un compuesto orgánico denominado también ácido 2-hexenodicarboxílico, que es un ácido dicarboxílico que tiene seis átomos de carbono en los que un doble enlace está presente en la posición α del carbono carbonílico. Dado que el doble enlace está presente en la molécula, el ácido α -hidromucónico tiene un isómero *cis* y un isómero *trans* como isómeros geométricos. En el procedimiento de producción de la presente invención, se puede utilizar como material cualquiera de los isómeros *cis*, isómeros *trans* y una mezcla del isómero *cis* y el isómero *trans*.
- 10 El ácido α -hidromucónico (I-1) se puede obtener por inducción a partir de recursos de biomasa. Por ejemplo, se puede utilizar un microorganismo de origen natural, tal como un microorganismo *Cupriavidus*, un microorganismo *Acinetobacter*, un microorganismo *Delftia*, un microorganismo *Shimwellia*, un microorganismo *Escherichia* o un microorganismo *Pseudomonas*, o un microorganismo mejorado artificialmente a partir de los mismos por recombinación genética o similar, que tiene la capacidad de producir ácido α -hidromucónico, para la producción por fermentación de ácido α -hidromucónico, utilizando como material una fuente de carbono inducible a partir de recursos de biomasa, tales como glucosa, xilosa o glicerol. Tal como se describe más adelante, el ácido α -hidromucónico se puede sintetizar también mediante la deshidratación intramolecular del ácido 3-hidroxiadípico, que se puede inducir a partir de recursos de biomasa.
- 15 El ácido 3-hidroxiadípico, que está representado por la fórmula (I-2), es un compuesto orgánico también llamado ácido 3-hidroxihexanodicarboxílico, que es un ácido dicarboxílico que tiene seis átomos de carbono en el que un grupo hidroxilo está presente en la posición β del carbono carbonílico.
- 20 El ácido 3-hidroxiadípico (I-2) se puede obtener por inducción a partir de recursos de biomasa. Por ejemplo, se puede utilizar un microorganismo de origen natural, tal como un microorganismo de *Cupriavidus*, un microorganismo de *Acinetobacter*, un microorganismo de *Delftia*, un microorganismo de *Shimwellia*, un microorganismo de *Escherichia* o un microorganismo de *Pseudomonas*, o un microorganismo mejorado artificialmente a partir de los mismos por recombinación genética o similar, que tiene la capacidad de producir el ácido 3-hidroxiadípico para la producción por fermentación del ácido 3-hidroxiadípico utilizando como material una fuente de carbono inducible a partir de recursos de biomasa, tales como glucosa, xilosa o glicerol. Tal como se describe más adelante, el ácido 3-hidroxiadípico se puede sintetizar también mediante la reducción de hidrógeno del ácido β -cetoadípico, que se puede inducir a partir de recursos de biomasa.
- 25 El ácido 3-hidroxiadípico-3,6-lactona (II-1) se puede obtener por inducción a partir de recursos de biomasa. Por ejemplo, tal como se muestra en el esquema 1, el ácido 3-hidroxiadípico-3,6-lactona se puede inducir a partir del ácido β -cetoadípico. El ácido β -cetoadípico es un compuesto biosintetizado en el proceso del metabolismo de un
- 30
- 35

compuesto aromático, tal como el ácido protocatecuico o el catecol (vía del β -cetoadipato). Por ejemplo, como procedimiento para producir ácido β -cetoadípico utilizando esta vía, la Patente JP 2012-59 A da a conocer un procedimiento en el que se utiliza *Pseudomonas putida* recombinante para la producción por fermentación de ácido β -cetoadípico a partir de ácido protocatecuico. En la presente memoria descriptiva, el ácido protocatecuico y el catecol son sustancias derivadas de recursos de biomasa que se pueden producir por fermentación microbiana utilizando azúcares como fuentes de carbono. Por ejemplo, en la Patente US 5272073 B se ha dado a conocer un procedimiento para la producción por fermentación de ácido protocatecuico y catecol utilizando glucosa como fuente única de carbono. Por lo tanto, se puede decir que el ácido 3-hidroxiadípico-3,6-lactona es una sustancia inducible a partir de recursos de biomasa.

El procedimiento para producir ϵ -caprolactama de la presente invención se caracteriza por que se pueden utilizar como material, entre los compuestos representados por la fórmula general (I) o la fórmula general (II), especialmente el ácido α -hidromucónico (I-1), el ácido 3-hidroxiadípico (I-2), el ácido 3-hidroxiadípico-3,6-lactona (II-1), o similares que son inducibles a partir de recursos de biomasa. Por supuesto, sin embargo, se puede utilizar también como material un compuesto representado por la fórmula general (1) o (II) derivado de un recurso fósil, tal como el petróleo.



El material utilizado en el procedimiento de producción de la presente invención puede ser un compuesto libre o una sal de un compuesto representado por la fórmula general (I) o (II). De forma alternativa, se puede utilizar una mezcla de un compuesto libre y una sal. La sal puede ser una sal monovalente o una sal divalente. Por ejemplo, se puede utilizar una sal de metal alcalino, sal de metal alcalinotérreo o sal de amonio.

Más específicamente, entre los ejemplos de la sal monovalente del compuesto representado por la fórmula general (I) o (II) se incluyen sal de monoammonio, sal de monolitio, sal de monosodio y sal de monopotasio del compuesto, y entre los ejemplos de la sal divalente se incluyen sal de diamonio, sal de dilitio, sal de disodio, sal de dipotasio, sal de magnesio, sal de calcio y sal de diamonio del compuesto. También se puede utilizar una mezcla de diferentes sales entre estas como material.

[Catalizador]

En el procedimiento para producir ϵ -caprolactama de la presente invención, la reacción puede promoverse realizando la reacción en presencia de un catalizador. El catalizador es, de forma preferente un metal noble. Entre los ejemplos específicos del catalizador se incluyen paladio, platino, oro, cobre, rutenio, rodio, cobalto, renio y níquel. El catalizador también puede ser una aleación que contiene uno o más de los anteriores.

Aunque el metal noble se puede utilizar tal como está, se puede depositar el metal noble sobre un soporte, desde el punto de vista de ahorrar la cantidad de metal noble utilizado o aumentar el área superficial del catalizador. Entre los ejemplos del soporte se incluyen óxidos, tales como óxido de aluminio (alúmina), dióxido de silicio, zeolita, óxido de titanio, óxido de circonio, óxido de tungsteno y óxido de cromo; y óxidos compuestos, tales como sílice-alúmina, sílice-circonia, sílice-titania, sílice-magnesia, alúmina-circonia, alúmina-boria, tungsteno-alúmina y tungsteno-sílice; y carbono. En los casos en que el metal noble está soportado sobre el soporte, la cantidad de metal noble soportado es generalmente del 0,1 al 10 % en peso, en términos del elemento con respecto al soporte, aunque la cantidad puede seleccionarse de forma adecuada dependiendo del compuesto representado por la fórmula general (I) o (II) o la sal del mismo.

En los casos en los que la reacción se lleva a cabo en presencia de un catalizador, la cantidad de catalizador añadido puede ser del 0,1 al 20 % en peso con respecto al compuesto representado por la fórmula general (I) o (II) o la sal del mismo, que es el sustrato de reacción. El catalizador se puede utilizar repetidamente después de separarse por filtración, después de la finalización de la reacción. En los casos en los que el catalizador se utiliza repetidamente, se utiliza, de forma más preferente, después de haber sido sometido a un tratamiento de activación por tratamiento térmico en una atmósfera de un gas inerte, tal como nitrógeno, helio o argón, o en una atmósfera de hidrógeno.

[Hidrógeno, amoníaco]

En la presente invención, el hidrógeno y el amoníaco se pueden añadir de una vez (procedimiento discontinuo), o se

pueden añadir secuencialmente (procedimiento continuo) al recipiente de reacción. El hidrógeno y el amoníaco se pueden añadir individualmente, o se pueden añadir como una mezcla.

El hidrógeno utilizado puede ser un gas mezclado con nitrógeno, helio, argón, vapor de agua y/o similares.

La presión del hidrógeno no está limitada. En los casos en los que la presión es demasiado baja, el tiempo de reacción es largo, de modo que la presión es, de forma preferente, de 0,5 MPa a 10 MPa (presión manométrica) a temperatura normal al comienzo de la reacción.

El amoníaco se puede añadir al recipiente de reacción en estado gaseoso o líquido. En los casos en los que el amoníaco se añade en estado líquido, se puede utilizar amoníaco líquido o una solución en la que se disuelve el amoníaco a presión normal. Por ejemplo, se puede utilizar, de forma preferente, una solución acuosa de amoníaco, una solución de amoníaco-dioxano, una solución de amoníaco-cloroformo, una solución de amoníaco-éter, una solución de amoníaco-alcohol o similares.

La presión, en los casos de utilización de amoníaco gaseoso, no está limitada. En los casos en los que la presión es demasiado baja, el tiempo de reacción es largo, de modo que la presión es, de forma preferente, de 0,1 MPa a 5 MPa (presión manométrica) a temperatura normal al comienzo de la reacción.

[Disolvente]

En el procedimiento para producir ϵ -caprolactama de la presente invención, la reacción se puede llevar a cabo en presencia de un disolvente. El disolvente utilizado no está limitado, y entre los ejemplos del disolvente se incluyen disolventes basados en alcohol, tales como metanol, etanol y butanol; disolventes basados en halógenos, tales como tetracloruro de carbono, diclorometano y cloroformo; disolventes alifáticos basados en hidrocarburos, tales como pentano, hexano, heptano, octano y decano; disolventes basados en hidrocarburos aromáticos, tales como benceno, tolueno y xileno; disolventes basados en éter, tales como dimetiléter, dietiléter, 1,2-dimetoxietano, diglima, tetrahidrofurano y dioxano; γ -butirolactona; *N*-metilpirrolidona; dimetilsulfóxido; y agua. El disolvente también puede ser un disolvente mezcla de dos o más tipos de estos. De forma preferente, el disolvente utilizado es un disolvente aprótico, tal como dioxano, diglima o tetrahidrofurano.

El ácido 3-hidroxiadípico-3,6-lactona (II-1) se puede disolver fácilmente en disolventes polares, tales como alcoholes, γ -butirolactona, *N*-metilpirrolidona, dimetilsulfóxido y agua; así como en disolventes no polares, tales como 1,2-dimetoxietano, diglima, tetrahidrofurano y dioxano, que contienen un átomo de oxígeno. Por lo tanto, en los casos en los que se utiliza ácido 3-hidroxiadípico-3,6-lactona como material, la utilización de estos disolventes permite la alimentación del material a una elevada concentración y, por lo tanto, la productividad de la caprolactama, que es la sustancia de interés, se puede aumentar.

[Temperatura de reacción]

En el procedimiento para producir ϵ -caprolactama de la presente invención, la reacción se puede llevar a cabo en condiciones de calentamiento. La temperatura de reacción es, de forma preferente, de 100 °C a 350 °C, de forma más preferente, de 150 °C a 300 °C en términos de la temperatura interna del recipiente de reacción. El tiempo de reacción se selecciona de forma adecuada dependiendo de la temperatura de reacción y otras condiciones. El tiempo de reacción es, habitualmente, de aproximadamente, 0,5 horas a 12 horas.

[Recuperación de ϵ -caprolactama]

En el procedimiento para producir ϵ -caprolactama de la presente invención, la ϵ -caprolactama se puede recuperar mediante una o más operaciones de purificación por separación ordinarias, tales como filtración, extracción y/o destilación después de la finalización de la reacción. El hidrógeno y el amoníaco se pueden reciclar en el sistema de reacción. En los casos en los que se produce un intermedio, tal como la adipamida (amida del ácido hexanodioico) además de la ϵ -caprolactama, se puede incrementar el rendimiento de la ϵ -caprolactama mediante su recuperación y reciclaje.

[Polimerización de poliamida]

La ϵ -caprolactama obtenida mediante el procedimiento para producir ϵ -caprolactama de la presente invención se puede utilizar para la producción de una poliamida utilizándola como material. Como procedimiento para producir la poliamida, se puede aplicar un procedimiento conocido en el que la ϵ -caprolactama se somete a polimerización con apertura de anillo (véase Osamu Fukumoto ed., "Polyamide Resin Handbook", Nikkan Kogyo Shimbun, Ltd. (enero de 1998)).

EJEMPLOS

La presente invención se describe, a continuación, con más detalle por medio de ejemplos. Sin embargo, la presente invención no queda limitada por los siguientes ejemplos. En los ejemplos, los resultados de la reacción se definen, según las siguientes ecuaciones.

Proporción de conversión de material (%) = $100 \times (\text{material suministrado (mol)} - \text{material no reaccionado (mol)}) \div \text{material suministrado (mol)}$

Rendimiento de ϵ -caprolactama (%) = $100 \times \epsilon\text{-caprolactama producida (mol)} \div \text{material suministrado (mol)}$

Rendimiento de adipamida (%) = $100 \times \text{adipamida producida (mol)} \div \text{material suministrado (mol)}$

Rendimiento de hexametenimina (%) = $100 \times \text{hexametenimina producida (mol)} \div \text{material suministrado (mol)}$

Balance molar(%) = $100 \times \text{producto de reacción total (mol)} \div \text{material suministrado (mol)}$

Ejemplo de referencia 1 Preparación de ácido α -hidromucónico (I-1)

El ácido α -hidromucónico utilizado en la presente invención se preparó por síntesis química.

En primer lugar, se añadieron 1,5 litros de tetrahidrofurano súper deshidratado (fabricado por Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) a 13,2 g (0,1 mol) de éster monometílico de ácido succínico (fabricado por Wako Pure Chemical Industries, Ltd.), y se añadieron 16,2 g (0,1 mol) de carbonildiimidazol (fabricado por Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) con agitación, seguido de agitación de la mezcla resultante en atmósfera de nitrógeno durante 1 hora a temperatura ambiente. A esta suspensión, se añadieron 15,6 g (0,1 mol) de sal de potasio de éster monometílico de ácido malónico y 9,5 g (0,1 mol) de cloruro de magnesio. La mezcla resultante se agitó en atmósfera de nitrógeno durante 1 hora a temperatura ambiente y, a continuación, se agitó a 40 °C durante 12 horas. Después de la reacción, se añadieron 0,05 litros de ácido clorhídrico 1 mol/l a la mezcla y se realizó la extracción con acetato de etilo. Se obtuvieron, mediante purificación por separación por cromatografía en columna de gel de sílice (hexano:acetato de etilo = 1:5), 13,1 g de éster dimetílico del ácido 3-oxohexanodicarboxílico puro. Rendimiento: 70 %.

Se añadieron 0,1 litros de metanol (fabricado por Kokusan Chemical Co., Ltd.) a 10 g (0,05 mol) del éster dimetílico del ácido 3-oxohexanodicarboxílico obtenido, y se añadieron 2,0 g (0,05 mol) de borohidruro de sodio (fabricado por Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) a la mezcla resultante con agitación, seguido de agitación de la mezcla a temperatura ambiente durante 1 hora. Posteriormente, se añadieron a la misma 0,02 litros de solución acuosa de hidróxido de sodio 5 mol/l, y la mezcla resultante se agitó a temperatura ambiente durante 2 horas. Después de la reacción, el pH se ajustó a 1 con ácido clorhídrico 5 mol/l, y la mezcla se concentró, a continuación, utilizando un evaporador rotativo. Mediante la recristalización con agua, se obtuvieron 7,2 g de ácido α -hidromucónico puro. Rendimiento: 95 %.

RMN de ^1H (400 MHz, CD_3OD): δ 2,48 (m, 4H), δ 5,84 (d, 1H), δ 6,96 (m, 1H).

Ejemplo de referencia 2 Preparación de ácido 3-hidroxiadípico (I-2)

El ácido 3-hidroxiadípico utilizado en la presente invención se preparó por síntesis química.

En primer lugar, se añadieron 1,5 litros de tetrahidrofurano súper deshidratado (fabricado por Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) a 13,2 g (0,1 mol) de éster monometílico de ácido succínico (fabricado por Wako Pure Chemical Industries, Ltd.), y se añadieron 16,2 g (0,1 mol) de carbonildiimidazol (fabricado por Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) con agitación, seguido de agitación de la mezcla resultante en atmósfera de nitrógeno durante 1 hora a temperatura ambiente. A esta suspensión, se añadieron 15,6 g (0,1 mol) de sal de potasio de éster monometílico de ácido malónico y 9,5 g (0,1 mol) de cloruro de magnesio. La mezcla resultante se agitó en atmósfera de nitrógeno durante 1 hora a temperatura ambiente y, a continuación, se agitó a 40 °C durante 12 horas. Después de la reacción, se añadieron 0,05 litros de ácido clorhídrico 1 mol/l a la mezcla y se realizó extracción con acetato de etilo. Se obtuvieron, mediante purificación por separación por cromatografía en columna de gel de sílice (hexano:acetato de etilo = 1:5), 13,1 g de éster dimetílico del ácido 3-oxohexanodicarboxílico puro. Rendimiento: 70 %.

Se añadieron 0,1 litros de metanol (fabricado por Kokusan Chemical Co., Ltd.) a 10 g (0,05 mol) del éster dimetílico del ácido 3-oxohexanodicarboxílico obtenido, y se añadieron 0,02 litros de solución acuosa de hidróxido de sodio 5 mol/l a la mezcla resultante con agitación, seguido de agitación de la mezcla a temperatura ambiente durante 2 horas. Después de la reacción, se ajustó el pH a 1 con ácido clorhídrico 5 mol/l. Posteriormente, se añadieron 2,0 g (0,05 mol) de borohidruro de sodio (fabricado por Wako Pure Chemical Industries, Ltd.), y la mezcla resultante se agitó a temperatura ambiente durante 2 horas. Después de la reacción, la mezcla se concentró utilizando un

evaporador rotativo. Mediante la recristalización con agua, se obtuvieron 7,2 g de ácido 3-hidroxiadípico puro. Rendimiento: 95 %.

RMN de ^1H (400 MHz, CD_3OD): δ 1,70 (m, 1H), δ 1,83 (m, 1H), δ 2,42 (m, 4H), δ 4,01 (m, 1H).

5

Ejemplo de referencia 3 Preparación de ácido 3-hidroxiadípico-3,6-lactona (II-1)

El ácido 3-hidroxiadípico-3,6-lactona utilizado en la presente invención se preparó por síntesis química.

10 En primer lugar, se añadieron 1,5 litros de tetrahidrofurano súper deshidratado (fabricado por Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) a 13,2 g (0,1 mol) de éster monometílico de ácido succínico (fabricado por Wako Pure Chemical Industries, Ltd.), y se añadieron 16,2 g (0,1 mol) de carbonildimidazol (fabricado por Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) con agitación, seguido de agitación de la mezcla resultante en atmósfera de nitrógeno durante 1 hora a temperatura ambiente. A esta suspensión, se añadieron 15,6 g (0,1 mol) de sal de potasio de éster monometílico de ácido malónico y 9,5 g (0,1 mol) de cloruro de magnesio. La mezcla resultante se agitó en atmósfera de nitrógeno durante 1 hora a temperatura ambiente y, a continuación, se agitó a 40 °C durante 12 horas. Después de la reacción, se añadieron 0,05 litros de ácido clorhídrico 1 mol/l a la mezcla y se realizó extracción con acetato de etilo. Se obtuvieron, mediante purificación por separación por cromatografía en columna de gel de sílice (hexano:acetato de etilo = 1:5), 13,1 g de éster dimetílico del ácido 3-oxohexanodicarboxílico puro. Rendimiento: 70 %.

20

Se añadieron 0,1 litros de metanol (fabricado por Kokusan Chemical Co., Ltd.) a 10 g (0,05 mol) del éster dimetílico del ácido 3-oxohexanodicarboxílico obtenido, y se añadieron 0,02 litros de solución acuosa de hidróxido de sodio 5 mol/l a la mezcla resultante con agitación, seguido de agitación de la mezcla a temperatura ambiente durante 2 horas. Después de la reacción, el pH se ajustó a 1 con ácido clorhídrico 5 mol/l. Posteriormente, se añadieron 2,0 g (0,05 mol) de borohidruro de sodio (fabricado por Wako Pure Chemical Industries, Ltd.), y la mezcla resultante se agitó a temperatura ambiente durante 2 horas. Después de la reacción, la mezcla se concentró utilizando un evaporador rotativo. Mediante la recristalización con agua, se obtuvieron 7,2 g de ácido 3-hidroxiadípico puro. Rendimiento: 95 %.

25

30

RMN de ^1H (400 MHz, CD_3OD): δ 1,70 (m, 1H), δ 1,83 (m, 1H), δ 2,42 (m, 4H), δ 4,01 (m, 1H).

Se añadieron 0,1 litros de agua ultrapura a 7,2 g (0,044 mol) del ácido 3-hidroxiadípico puro obtenido, y se añadieron 0,01 litros de ácido sulfúrico 1 mol/l, seguido de agitación de la mezcla resultante a 100 °C durante 2 horas. Después de la reacción, la mezcla se concentró utilizando un evaporador rotativo. Se obtuvieron, mediante purificación por separación mediante cromatografía en columna de gel de sílice (cloroformo:metanol = 10:1), 5,8 g de ácido 3-hidroxiadípico-3,6-lactona puro. Rendimiento: 90 %.

35

RMN de ^1H (400 MHz, D_2O): δ 2,03 (m, 1H), δ 2,04-2,90 (m, 5H), δ 5,00 (m, 1H).

40 Ejemplo de referencia 4 Preparación de éster dimetílico del ácido α -hidromucónico (1-3) y éster monometílico del ácido α -hidromucónico (1-4)

El éster dimetílico del ácido α -hidromucónico y el éster monometílico del ácido α -hidromucónico utilizados en la presente invención se prepararon mediante síntesis química.

45 Se añadieron 0,1 litros de metanol (fabricado por Kokusan Chemical Co., Ltd.) a 5,0 g (0,035 mol) del ácido α -hidromucónico obtenido en el ejemplo de referencia 1 para disolver completamente el ácido α -hidromucónico. A la solución resultante, se añadieron 0,5 g de ácido sulfúrico al 98% (fabricado por Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) con agitación, y la mezcla resultante se agitó a temperatura ambiente durante 5 horas. Después de la reacción, se eliminó el metanol por destilación utilizando un evaporador rotativo, y se realizó una operación de extracción con acetato de etilo (fabricado por Wako Pure Chemical Industries, Ltd.). Después de la reacción, el acetato de etilo se eliminó por destilación utilizando un evaporador rotativo, y se realizó la purificación por separación por cromatografía en columna de gel de sílice (hexano:acetato de etilo = 10:1) para obtener 2,8 g de éster dimetílico del ácido α -hidromucónico puro y 1,7 g de éster monometílico del ácido α -hidromucónico.

50

55 Éster dimetílico del ácido α -hidromucónico (1-3)

RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3): δ 2,46-2,57 (m, 4H), δ 3,69 (s, 3H), δ 3,72 (s, 3H), δ 5,86 (m, 1H), δ 6,91-7,02 (m, 1H)

Éster monometílico del ácido α -hidromucónico (1-4)

60

RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3): δ 2,54 (m, 4H), δ 3,73 (s, 3H), δ 5,88 (m, 1H), δ 6,91-7,00 (m, 1H).

Ejemplo de referencia 5 Preparación de éster metílico del ácido 3-hidroxiadípico-3,6-lactona (II-2)

65 El éster metílico del ácido 3-hidroxiadípico-3,6-lactona utilizado en la presente invención se preparó por síntesis

química.

Se añadieron 0,1 litros de metanol (fabricado por Kokusan Chemical Co., Ltd.) a 3,0 g (0,021 mol) de ácido 3-hidroxiadípico-3,6-lactona obtenido en el ejemplo de referencia 3, para disolver el ácido 3-hidroxiadípico-3,6-lactona completamente. A la solución resultante, se añadieron 0,5 g de ácido sulfúrico al 98% (fabricado por Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) con agitación, y la mezcla resultante se agitó a temperatura ambiente durante 5 horas. Después de la reacción, se eliminó el metanol por destilación utilizando un evaporador rotativo, y se realizó una operación de extracción con acetato de etilo (fabricado por Wako Pure Chemical Industries, Ltd.). Posteriormente, el acetato de etilo se eliminó por destilación utilizando un evaporador rotativo, y se realizó la purificación por separación por cromatografía en columna de gel de sílice (hexano:acetato de etilo = 10:1) para obtener 2,6 g de éster metílico del ácido 3-hidroxiadípico-3,6-lactona puro.

RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3): δ 1,93-1,98 (m, 1H), δ 2,43-2,84 (m, 5H), δ 3,70 (s, 3H), δ 4,88 (m, 1H).

15 Ejemplo 1 Producción de ϵ -caprolactama utilizando ácido α -hidromucónico (I-1) (Condición 1)

En un autoclave de acero inoxidable con una capacidad de 0,2 litros (fabricado por Taiatsu Techno Corporation), se colocaron 1,0 g del α -ácido hidromucónico sintetizado en el ejemplo de referencia 1, 0,1 litros de dioxano (fabricado por Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) y 0,05 g de γ -alúmina que soporta el 5 % en peso de paladio ($\text{Pd}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$, fabricado por Alfa Aser). Posteriormente, se introdujo amoníaco gaseoso en el autoclave, de modo que la presión interna del autoclave fue 0,35 MPa (presión manométrica), seguido de agitación de la mezcla a 1.000 rpm durante 30 minutos a temperatura ambiente. Posteriormente, mientras se continuaba la agitación, se introdujo hidrógeno en el autoclave, de modo que la presión interna del autoclave se ajustó a 1,35 MPa (presión manométrica) en términos de presión parcial de hidrógeno (presión total (presión manométrica): 1,7 MPa). Posteriormente, el interior del autoclave se calentó a una temperatura de 250 °C durante 3 horas. Después de la reacción, el autoclave se dejó enfriar a temperatura ambiente, y el gas en el autoclave se liberó para permitir que la presión disminuyera a la presión normal. A continuación, se recuperó la solución de reacción. La solución de reacción se analizó por cromatografía de gases, y se analizó un sólido obtenido al concentrar la solución de reacción utilizando un evaporador rotativo (Tokyo Rikakikai Co., Ltd.) mediante cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) y RMN de ^1H (400 MHz, fabricado por JEOL Ltd.). Los resultados se muestran en la tabla 1. El análisis cuantitativo de ϵ -caprolactama se realizó por cromatografía líquida de alta resolución (HPLC). El análisis cuantitativo de los subproductos se realizó por cromatografía de gases. El análisis cuantitativo de la adipamida se realizó por RMN de ^1H .

Análisis cuantitativo de ϵ -caprolactama por cromatografía líquida de alta resolución

HPLC: Prominence (fabricado por Shimadzu Corporation)

Columna: Synergi hydro-RP (fabricada por Phenomenex); longitud, 250 mm; diámetro interior, 4,60 mm; tamaño de partícula, 4 μm

Fase móvil: solución acuosa de ácido fosfórico al 0,1 %/acetonitrilo = 85/15

Caudal: 1,0 ml/minuto

Detector: UV (210 nm)

Temperatura de la columna: 40 °C

Análisis cuantitativo de subproductos por cromatografía de gases

GCMS: GCMS-QP2010 Ultra (fabricado por Shimadzu Corporation)

Columna: DB-5; longitud, 30 m; diámetro interior, 0,25 mm; espesor de película, 1,00 μm (fabricado por Agilent Technologies)

Gas portador: helio; velocidad lineal constante (39,0 cm/segundo)

Relación de división: 10

Cámara de vaporización: 280 °C

Temperatura del horno de la columna: 100 °C (4 minutos) \rightarrow (10 °C/minuto) \rightarrow 320 °C (11 minutos)

Temperatura de la interfaz: 280 °C

55 Ejemplos 2 a 6 Producción de ϵ -caprolactama (condición 1)

Se llevó a cabo la producción de ϵ -caprolactama mediante el mismo procedimiento que en el ejemplo 1, excepto en que se utilizaron, como material, el ácido 3-hidroxiadípico sintetizado en el ejemplo de referencia 2 (1-2, ejemplo 2), el ácido 3-hidroxiadípico-3,6-lactona sintetizado en el ejemplo de referencia 3 (II-1, ejemplo 3), el éster dimetílico del ácido α -hidromucónico sintetizado en el ejemplo de referencia 4 (1-3, ejemplo 4), el éster monometílico del ácido α -hidromucónico sintetizado en el ejemplo de referencia 4 (1-4, ejemplo 5), o el éster metílico del ácido 3-hidroxiadípico-3,6-lactona sintetizado en el ejemplo de referencia 5 (II-2, ejemplo 6), en lugar del ácido α -hidromucónico (I-1). Los resultados se muestran en la tabla 1.

[Tabla 1]

	Material	Proporción de conversión de material (%)	Rendimiento de ϵ -caprolactama (%)	Rendimiento de adipamida (%)	Rendimiento de hexametiltenimina (%)	Rendimiento de hexanamida (%)	Balance molar (%)
Ejemplo 1	Ácido α -hidromucónico	100	45	50	5	No detectable	100
Ejemplo 2	Ácido 3-hidroxiadípico	100	45	45	5	No detectable	95
Ejemplo 3	Ácido 3-hidroxiadípico-3,6-lactona	100	42	45	3	No detectable	90
Ejemplo 4	Éster dimetilico del ácido α -hidromucónico	100	30	63	2	No detectable	95
Ejemplo 5	Éster monometílico del ácido α -hidromucónico	100	38	56	2	No detectable	96
Ejemplo 6	Éster metílico del ácido 3-hidroxiadípico-3,6-lactona	100	43	43	1	No detectable	87
Ejemplo comparativo 1 (documento de patente 2, tabla 5A, entrada 2)	Ácido <i>trans-trans</i> mucónico	Desconocido	59	No detectable	15	Detectado	74

Ejemplo comparativo 1

5 Como ejemplo comparativo 1, se describen los resultados en el documento de patente 2, en el que se utilizó ácido *trans-trans* mucónico (fabricado por Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.) como un material de ácido dicarboxílico en las mismas condiciones (en términos de presión, temperatura, tiempo, catalizador, disolvente y concentración) que en los ejemplos 1 a 6, y también se muestra en la tabla 1.

10 Ejemplos 7 a 12 Producción de ϵ -caprolactama (condición 2)

10 La producción de ϵ -caprolactama se llevó a cabo en las mismas condiciones que en los ejemplos 1 a 6, excepto en que se utilizó ácido α -hidromucónico (1-1, ejemplo 7), ácido 3-hidroxiadípico (1-2, ejemplo 8), ácido 3-hidroxiadípico-3,6-lactona (II-1, ejemplo 9), éster dimetílico del ácido α -hidromucónico (1-3, ejemplo 10), éster monometílico del ácido α -hidromucónico (1-4, ejemplo 11), o éster metílico del ácido 3-hidroxiadípico-3,6-lactona (II-2, ejemplo 12) como material; la presión interna del amoníaco gaseoso añadido en el autoclave se cambió a 0,18 MPa (presión manométrica); y la presión interna del hidrógeno añadido en el autoclave se cambió a 0,72 MPa (presión manométrica) en términos de presión parcial de hidrógeno (presión total (presión manométrica), 0,90 MPa). Los resultados se muestran en la tabla 2.

[Tabla 2]

	Material	Proporción de conversión de material (%)	Rendimiento de ϵ -caprolactama (%)	Rendimiento de adipamida (%)	Rendimiento de hexametilénimina (%)	Rendimiento de hexanamida (%)	Balace molar (%)
Ejemplo 7	Ácido α -hidromucónico	100	30	66	1	No detectable	97
Ejemplo 8	Acido 3-hidroxiadipico	100	25	70	1	No detectable	96
Ejemplo 9	Acido 3-hidroxiadipico-3,6-lactona	100	18	70	1	No detectable	89
Ejemplo 10	Éster dimetilico del ácido α -hidromucónico	100	15	80	No detectable	No detectable	95
Ejemplo 11	Éster monometílico del ácido α -hidromucónico	100	30	66	No detectable	No detectable	96
Ejemplo 12	Éster metílico del ácido 3-hidroxiadipico-3,6-lactona	100	39	53	No detectable	No detectable	92

5 Tal como se muestra en la tabla 1, en el caso en el que se utilizó el ácido *trans-trans* mucónico del ejemplo comparativo 1 como material, se produjo hexametenimina, que es un producto reducido de ϵ -caprolactama, con un rendimiento del 15 %, y también se descubrió producción de hexanamida. Además, debido a un balance molar de tan solo el 74 %, también se descubrió la producción de una gran cantidad de subproductos no identificados. Se supone que puede ser necesaria una laboriosa operación de purificación por separación para obtener ϵ -caprolactama.

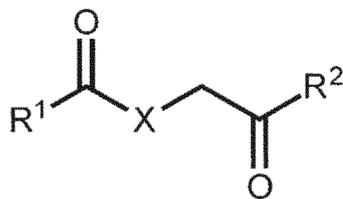
10 Por otra parte, en los ejemplos 1 a 6, la hexametenimina fue el único subproducto, y su cantidad producida fue pequeña. Aunque tuvo lugar la producción de adipamida con un rendimiento de, aproximadamente, el 45%, es un intermedio de reacción y puede convertirse en ϵ -caprolactama, que es el compuesto de interés, sometiéndola a una reacción en las mismas condiciones. Es decir, cuando sea necesario, la adipamida se puede recuperar mediante purificación por separación, y posteriormente puede reciclarse como material, para maximizar el rendimiento de ϵ -caprolactama, que es el compuesto de interés.

15 En los ejemplos 7 a 12, que se llevaron a cabo en condiciones de reacción en las que las presiones parciales de amoníaco e hidrógeno disminuyeron para proporcionar condiciones prácticas, la producción de subproductos pudo suprimirse y se pudo obtener adipamida, que también puede reciclarse, así como ϵ -caprolactama, que es el compuesto de interés.

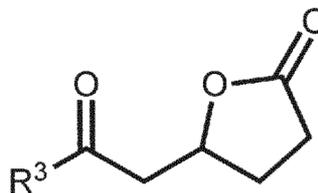
20 Tal como se ha descrito anteriormente, se demostró que, utilizando un compuesto representado por la fórmula general (I) o (II), y haciéndolo reaccionar con hidrógeno y amoníaco, se puede suprimir la producción de subproductos, y se puede obtener ϵ -caprolactama de una manera altamente selectiva.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para producir ϵ -caprolactama, que comprende la etapa de hacer reaccionar un compuesto representado por la fórmula general (I) o (II):



(I)



(II)

[en las que R^1 , R^2 y R^3 representan cada uno, independientemente, OR^4 o NR^5R^6 ; cada R^4 representa, independientemente, H o alquilo C_1-C_5 ; cada R^5 representa, independientemente, H o alquilo C_1-C_5 ; y X representa $-CH(OH)CH_2CH_2-$, $CH_2CH(OH)CH_2-$, $-CH=CHCH_2-$ o $-CH_2CH=CH-$]

o una sal de los mismos con hidrógeno y amoníaco.

2. Procedimiento, según la reivindicación 1, en el que el compuesto representado por la fórmula general (I) o (II) es ácido α -hidromucónico, ácido 3-hidroxiadípico, ácido 3-hidroxiadípico-3,6-lactona, éster dimetílico del ácido α -hidromucónico, éster monometílico del ácido α -hidromucónico o éster metílico del ácido 3-hidroxiadípico-3,6-lactona.

3. Procedimiento, según la reivindicación 2, en el que el compuesto representado por la fórmula general (I) o (II) es ácido α -hidromucónico, éster dimetílico del ácido α -hidromucónico o éster monometílico del ácido α -hidromucónico.

4. Procedimiento, según la reivindicación 2, en el que el compuesto representado por la fórmula general (I) o (II) es ácido 3-hidroxiadípico.

5. Procedimiento, según la reivindicación 2, en el que el compuesto representado por la fórmula general (I) o (II) es ácido 3-hidroxiadípico-3,6-lactona o éster metílico del ácido 3-hidroxiadípico-3,6-lactona.

6. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que dicha etapa se lleva a cabo en presencia de un catalizador.

7. Procedimiento, según la reivindicación 6, en el que dicho catalizador es, como mínimo, uno seleccionado entre el grupo que consiste en paladio, platino, oro, cobre, rutenio, rodio, cobalto, renio y níquel.

8. Procedimiento, según la reivindicación 7, en el que dicho catalizador es, como mínimo, uno seleccionado entre el grupo que consiste en paladio, platino, oro, rutenio, rodio, cobalto, renio y níquel.

9. Procedimiento, según la reivindicación 8, en el que dicho catalizador es paladio.

10. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que la presión de hidrógeno al comienzo de la reacción en dicha etapa es de 0,5 MPa a 10 MPa a temperatura normal en términos de presión manométrica.

REFERENCIAS CITADAS EN LA DESCRIPCIÓN

5 *Esta lista de referencias citada por el solicitante es únicamente para mayor comodidad del lector. No forman parte del documento de la Patente Europea. Incluso teniendo en cuenta que la compilación de las referencias se ha efectuado con gran cuidado, los errores u omisiones no pueden descartarse; la EPO se exime de toda responsabilidad al respecto.*

Documentos de patentes citados en la descripción

- JP 4164603 B
- WO 2011149339 A
- WO 2013126250 A
- WO 2012141997 A
- JP 2012000059 A
- US 5272073 B

10

Literatura no patente citada en la descripción

- *Applied Catalysis A: General*, 2001, vol. 221, 359-366
- Polyamide Resin Handbook. Nikkan Kogyo Shimbun, Ltd, January 1998