ROYAUME DE BELGIQUE

MINISTERE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

BREVET D'INVENTION

NUMERO DE PUBLICATION : 1006622A5

NUMERO DE DEPOT : 09300920

Classif. Internat. : C07D

Date de délivrance le : 03 Novembre 1994

Le Ministre des Affaires Economiques,

Vu la Convention de Paris du 20 Mars 1883 pour la Protection de la propriété industrielle;

Vu la loi du 28 Mars 1984 sur les brevets d'invention, notamment l'article 22;

Vu l' arrêté royal du 2 Décembre 1986 relatif à la demande, à la délivrance et au maintien en vigueur des brevets d'invention, notamment l'article 28;

Vu le procès verbal dressé le 07 Septembre 1993 à 14H40 à l 'Office de la Propriété Industrielle

ARRETE:

ARTICLE 1.- Il est délivré à : BASF Aktiengesellschaft
Carl-Bosch-Strasse 38, LUDWIGSHAFEN(REPUBLIQUE FEDERALE D'ALLEMAGNE)

représenté(e)(s) par : DE PALMENAER Roger, BUREAU VANDER HAEGHEN, Rue Colonel Bourg 108A,- B 1040 BRUXELLES.

un brevet d' invention d' une durée de 20 ans, sous réserve du paiement des taxes annuelles, pour : PROCEDE D'EPURATION DU CAPROLACTAME.

INVENTEUR(S) : Fuchs Hugo, Egellstrasse 28, Ludwigshafen (DE);Priester Claus-Ulrich, Banater Strasse 4, Ludwigshafen (DE);Neubauer Gerald, Mozartstrasse 24, Weinheim (DE)

PRIORITE(S) 08.09.92 DE DEA 4229915

ARTICLE 2.- Ce brevet est délivré sans examen préalable de la brevetabilité de l'invention, sans garantie du mérite de l'invention ou de l'exactitude de la description de celle-ci et aux risques et périls du(des) demandeurs(s).

Bruxelles, le 03 Novembre 1994
PAR DELEGATION SPECIALE :

WUYTS L.
Directeur

Procédé d'épuration du caprolactame

Description

La présente invention concerne un procédé d'épuration du caprolactame par un traitement oxydant.

Le caprolactame - composé de départ pour la fabrication du polycaprolactame (polyamide 6) - est épuré, lors de la mise en oeuvre de procédés à grande échelle industrielle, en règle générale et selon son obtention, par la transposition de Beckmann de l'oxime correspondante par des processus d'extraction et de distillation. En vue de son épuration plus poussée, on peut prendre des mesures complémentaires, comme une réextraction et/ou un traitement avec des échangeurs d'ions [voir Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry Vol A 5 Caprolactam, p. 31-50 (1986)].

En fonction du procédé de préparation du caprolactame et de la qualité des composés de départ, comme la cyclohexanone, des impuretés peuvent se présenter au cours de la transposition de l'oxime en lactame, qui nuisent à la qualité du caprolactame. Habituellement, on caractérise la qualité du caprolactame par des indices, tels que l'indice d'absorption de permanganate. En général, les impuretés entraînent une élévation de l'indice d'absorption de permanganate ("IAP").

Des impuretés indésirables, qui influencent l'IAP de manière particulièrement importante, sont généralement constituées par des lactames insaturés. Ces impuretés se forment, en règle générale, à partir de cétones insaturées et ne se laissent pas séparer de manière satisfaisante par des procédés d'extraction et de distillation. Par conséquent, il n'a pas manqué de tentatives d'améliorer la qualité du caprolactame par un traitement réducteur ou oxydant.

C'est ainsi que le document CH-B 326 951 décrit le traitement oxydant de mélanges contenant du caprolactame avec du permanganate de potassium. Le document DE-B 950 726 décrit l'amélioration de la qualité du caprolactame obtenu à partir du polyamide 6 par un traitement oxydant à l'aide de permanganate de potassium, de peroxyde d'hydrogène ou d'acide persulfurique.

C'est plus particulièrement le traitement oxydant au permanganate de potassium, utilisé généralement dans la pratique, qui a pour désavantage que se forme du bioxyde de manganèse à titre de produit de réaction, qui doit être séparé par filtration et ensuite éliminé.

Le problème, sur la solution duquel repose la présente invention, résidait par conséquent dans la mise au point d'un procédé d'épuration du caprolactame par un traitement oxydant, qui ne présentât pas les désavantages précités.

Par conséquent, on a découvert un procédé d'épuration du caprolactame par un traitement oxydant, caractérisé en ce que l'on traite des mélanges contenant le caprolactame à épurer et des lactames insaturés, par de l'oxygène ou un mélange de gaz contenant de l'oxygène, en milieu alcalin.

Etant donné que le caprolactame conduit généralement à l'obtention de produits indésirables lors de la réaction avec l'air ou l'oxygène, on ne pouvait s'attendre au déroulement couronné de succès du procédé conforme à l'invention (voir Kunststoffe, volume 57 (1967) partie 1, pages 49-52). Conformément à l'invention, on introduit de l'oxygène ou un mélange de gaz contenant de l'oxygène dans des mélanges qui contiennent essentiellement du caprolactame, des lactames insaturés et, de préférence, au moins un oxyde

ou hydroxyde de métal alcalin ou de métal alcalino-terreux.

Les mélanges contenant du caprolactame, conformes à la présente invention, contiennent en règle générale de 95 à 99,9% en poids, de préférence de 98 à 99,9% en poids, de caprolactame et de 0,0005 à 0,1% en poids, de préférence 0,001 à 0,02% en poids, de lactames insaturés. En outre, ils peuvent encore contenir d'autres composés, comme des lactames substitués et des amides aliphatiques, en proportions variant de 0,001 à 5% en poids, par rapport au caprolactame.

Selon une forme de réalisation particulière du procédé de l'invention, on utilise des mélanges contenant du caprolactame provenant de procédés mis en oeuvre à grande échelle industrielle, qui contiennent les lactames insaturés en proportions enrichies, provenant, par exemple, de processus de distillation ou de distillats provenant d'un traitement en phase liquide.

A titre de lactames insaturés, on peut citer, par exemple, les 3,4- et 4,5-déshydrocaprolactames.

On obtient un milieu alcalin, de préférence, par l'addition d'un oxyde ou d'un hydroxyde d'un métal alcalin ou d'un métal alcalino-terreux aux mélanges à épurer. On peut citer en exemples de tels produits, l'hydroxyde de lithium, de sodium, de potassium, de magnésium, de calcium, de strontium et de baryum, de préférence l'hydroxyde de sodium et de potassium, de manière tout particulièrement avantageuse, l'hydroxyde de sodium, comme aussi l'oxyde de magnésium, l'oxyde de calcium, l'oxyde de strontium et l'oxyde de baryum, de préférence l'oxyde de magnésium et l'oxyde de calcium.

On peut ajouter les oxydes et hydroxydes des métaux alcalins et alcalino-terreux en solution ou sous forme solide, de préférence, sous forme solide. La

proportion de ces composés basiques peut varier entre de très larges limites. On les utilise généralement en proportions variant de 0,001 à 2% en poids, de préférence 0,05 à 1,0% en poids, de manière particulièrement avantageuse en proportions de 0,1 à 0,2% en poids, par rapport à la quantité du caprolactame.

La proportion d'oxygène ou de mélange de gaz contenant de l'oxygène, de préférence l'air, mise en oeuvre n'est pas critique selon les observations actuelles. On utilise avantageusement l'air en une proportion qui varie de 0,1 à 100 litres, de préférence 5 à 50 litres par kg de caprolactame. L'introduction du gaz peut s'effectuer, par exemple, par des tuyères en équicourant ou en contre-courant dans une colonne ou en injectant, par exemple le gaz ou le mélange de gaz directement par l'intermédiaire de tuyères ou d'ajutages à travers le liquide se trouvant dans un récipient.

On entreprend généralement le traitement oxydant à une température à laquelle le mélange mis en oeuvre est liquide. Ceci est, en règle générale, le cas à des températures qui varient de 70 à 150°C, de préférence 80 à 100°C. Au cas où le mélange contenant le caprolactame contient de l'eau, on peut également entreprendre la réaction en dessous de 70°C, pour autant que le mélange soit liquide. Au-delà de 150°C, il faut généralement compter avec la formation de sous-produits indésirables.

De préférence, on travaille avec des mélanges contenant du caprolactame, qui contiennent au plus 1% en poids, de préférence au plus 0,01% en poids, d'eau, par rapport au caprolactame.

La pression réactionnelle n'est également pas critique selon les observations actuelles et peut fluctuer de 10 à 500 kPa, étant entendu qu'on travaille

commodément à la pression atmosphérique.

La durée du traitement oxydant s'adapte, en règle générale, essentiellement à la température réactionnelle choisie et varie généralement de 1 à 120 minutes, de préférence de 10 à 60 minutes.

Selon le traitement oxydant, on épure habituellement davantage le caprolactame d'une manière en soi connue, par exemple par distillation.

Le procédé conforme à la présente invention a l'avantage, vis-à-vis d'autres procédés oxydants, plus particulièrement ceux réalisés avec du permanganate de potassium, que des lactames insaturés indésirables sont éliminés sans poser de problème d'élimination, par exemple par du bioxyde de manganèse. L'indice d'absorption de permanganate peut être nettement amélioré par le procédé conforme à la présente invention.

EXEMPLES

EXEMPLE

A la température de 80°C, on a ajouté 0,2 g de NaOH à 200 g d'un mélange prélevé du distillat de la fraction à haut point d'ébullition provenant de l'épuration du caprolactame obtenu par oxymation à partir de la cyclohexanone, contenant 0,07% en poids d'impuretés, comme des amides et des lactames substitués, comme aussi 0,0028% en poids de lactames insaturés. On fait passer 10 litres d'air par heure à travers la masse fondue. Après 1 heure, on a arrêté le processus et on a analysé le caprolactame ainsi traité par l'air par voie chromatographique en phase gazeuse. Les résultats peuvent se déduire du tableau qui suit.

EXEMPLE COMPARATIF

On a opéré d'une manière identique à celle décrite dans l'exemple ci-dessus à la seule différence que l'on n'a pas utilisé de NaOH. Le résultat obtenu

peut également se déduire du tableau qui suit.

TABLEAU 1

	Non traité	Exemple	Exemple comparatif
Impuretés au total (ppm)	700	550	590
3,4- + 4,5- déshydrocapro-lactame (ppm)	28	2	28
Indice d'absorption de permanganate IAP	48	33	42
Bases volatiles (méq./kg)	0,83	0,90	1,0

En vue de la détermination photométrique de l'indice d'absorption de permanganate, on a introduit à chaque fois 1000 g du mélange à examiner dans un ballon gradué d'une contenance de 100 ml.

On a ensuite complété le contenu avec de l'eau distillée, exempte d'oxygène, d'un pH de 6,2 à 6,5, jusqu'à la marque d'étalonnage. On a rempli un second ballon gradué d'une contenance de 100 ml jusqu'à la marque d'étalonnage, uniquement d'eau distillée, dépourvue d'oxygène, d'un pH de 6,2 à 6,5. Après mise à température des deux ballons (environ 30 minutes) à 25°C dans un appareil thermostatique, on a ajouté à l'eau et ensuite immédiatement à la solution contenant le caprolactame, à chaque fois 2,00 ml d'une solution de permanganate de potassium 0,01 N. Au début de l'addition du permanganate de potassium, on a mis un chronomètre en route. On a immédiatement fermé les deux ballons gradués, on les a convenablement secoués et réintroduits

dans l'appareil thermostatique. Après environ 9 minutes, on a rempli deux cuvettes de longueur l = 5 cm par les deux solutions et on a introduit les cuvettes dans un photomètre spectral. Dix minutes ± 10 secondes après l'addition de la solution de permanganate de potassium, on a mesuré l'extinction E à 420 nm de la solution de caprolactame vis-à-vis de l'eau traitée au permanganate. L'indice d'absorption de permanganate s'obtient alors par la différence des valeurs d'extinction des deux solutions multipliées par le facteur 100.

La détermination de la teneur en bases liquides s'effectua selon la méthode Kjeldahl dans un appareil selon Parnas. A cette fin, on a introduit par mesure, à chaque fois, 100 ml de lessive sodique à 4 moles par litre dans le ballon de Kjeldahl de l'appareil et on y a introduit 20 ± 0,1 g de la solution à examiner avec au total 70 ml d'eau distillée. Ensuite, sous insufflation de vapeur d'eau à travers la solution du ballon de Kjeldahl, on a distillé, en l'espace d'environ 5 minutes, 50 ml du contenu du ballon dans un collecteur qui contenait 5,00 ml d'acide chlorhydrique à 0,02 mole par litre, 30 ml d'eau distillée et 5 gouttes d'une solution d'indicateur (préparée à partir de 0,3 g de rouge de méthyle et de 0,3 g de bleu de méthylène dans 400 ml de méthanol). On a titré en retour l'excès d'acide chlorhydrique dans le collecteur avec une lessive sodique à 0,02 mole par litre (consommation : A ml). Une détermination à blanc sans addition d'une solution de caprolactame a donné une teneur en bases volatiles de la lessive sodique utilisée (consommation : B ml). A partir de (B-A).0,02.1000/20 = B - A méq./kg, on a pu alors calculer la teneur en bases volatiles.

REVENDICATIONS

1. Procédé d'épuration de mélanges contenant du caprolactame en milieu alcalin par un traitement oxydant, caractérisé en ce que l'on entreprend le traitement dans la masse fondue avec de l'oxygène ou un mélange de gaz contenant de l'oxygène, où la durée de réaction se situe dans la plage 1 à 10 minutes et la température de réaction est inférieure à 150° C.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que les mélanges contenant du caprolactame contiennent au maximum 1 % en poids d'eau, par rapport au caprolactame.

3. Procédé d'épuration du caprolactame selon l'une quelconque des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que l'on entreprend le traitement oxydant en présence d'un oxyde ou d'un hydroxyde d'un métal alcalin ou alcalino-terreux.

4. Procédé de réduction de la conteneur en 3,4 et 4,5-déshydrocaprolactame et des mélanges contenant du 3,4- et 4,5 déshydrocaprolactame en milieu alcalin par un traitement oxydant, caractérisé en ce que l'on entreprend le traitement dans la masse fondue avec de l'oxygène ou un mélange de gaz contenant de l'oxygène.

Numero de la demande nationale

Office européen des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE

établi en vertu de l'article 21 § 1 et 2 de la loi belge sur les brevets d'invention du 28 mars 1984

BO 4639
BE 9300920

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.5)
Y	FR-A-2 347 351 (SNIA VISCOSA) 9 Décembre 1977 * le document en entier *	1-3	C07D201/16
X,Y	DE-C-858 702 (CHEMISCHE WERKE HÜLST) 8 Décembre 1952 * le document en entier * * page 1, ligne 14 - ligne 26 *	1-3	
Y	FR-A-892 926 (I.G. FARBENINDUSTRIE) 24 Mai 1944 * le document en entier *	1-3	
X,Y	FR-A-1 148 390 (VEB LEUNA) 6 Décembre 1957 * le document en entier *	1-3	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.5)
			C07D

Date d'achèvement de la recherche	Examinateur
10 Mars 1994	Kissler, B

CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES

X : particulièrement pertinent à lui seul
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie
A : arrière-plan technologique
O : divulgation non-écrite
P : document intercalaire

T : théorie ou principe à la base de l'invention
E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date
D : cité dans la demande
L : cité pour d'autres raisons

& : membre de la même famille, document correspondant

EPO FORM 1503 03.82 (P04C48)

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET BELGE NO.

BO 4639
BE 9300920

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche visé ci-dessus.
Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

10-03-1994

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR-A-2347351	04-11-77	BE-A- 853436	01-08-77
		DE-A- 2716527	20-10-77
		GB-A- 1537994	10-01-79
		NL-A- 7703643	11-10-77
		US-A- 4178287	11-12-79
DE-C-858702		AUCUN	
FR-A-892926		AUCUN	
FR-A-1148390		AUCUN	