

(12) SOLICITUD INTERNACIONAL PUBLICADA EN VIRTUD DEL TRATADO DE COOPERACIÓN
EN MATERIA DE PATENTES (PCT)

(19) Organización Mundial de la Propiedad
Intelectual
Oficina internacional



(43) Fecha de publicación internacional
6 de Mayo de 2004 (06.05.2004)

PCT

(10) Número de Publicación Internacional
WO 2004/037785 A1

(51) Clasificación Internacional de Patentes⁷:
C07D 201/04, B01J 29/06

Insto. de Tecnología Química, Universidad Politécnica de
Valencia, Avda. Los Naranjos, E-46022 Valencia (ES).

(21) Número de la solicitud internacional:
PCT/ES2003/000543

(74) Mandatario: **REPRESA SÁNCHEZ, Domingo**; Con-
sejo superior de investigaciones científicas, Oficina de
transferencia de Tecnología, C/Serrano, 113, E-28006
Madrid (ES).

(22) Fecha de presentación internacional:
24 de Octubre de 2003 (24.10.2003)

(25) Idioma de presentación: español

(26) Idioma de publicación: español

(30) Datos relativos a la prioridad:
P200202538 28 de Octubre de 2002 (28.10.2002) ES

(81) Estados designados (*nacional*): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD,
GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN,
MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU,
SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(71) Solicitantes (*para todos los Estados designados salvo
US*): **CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES
CIENTÍFICAS** [ES/ES]; C/Serrano, 117, E-28006
MADRID (ES). **UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE
VALENCIA** [ES/ES]; CTT-Edif. I1 y I2, Camino de Vera,
E-46022 Valencia (ES).

(84) Estados designados (*regional*): patente ARIPO (GH, GM,
KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), patente
euroasiática (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),
patente europea (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE,
ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE,
SI, SK, TR), patente OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(72) Inventores; e

(75) Inventores/Solicitantes (*para US solamente*): **CORMA
CANÓS, Avelino** [ES/ES]; Insto. de Tecnología Química,
Universidad Politécnica de Valencia, Avda. Los Naranjos,
E-46022 Valencia (ES). **IBORRA CHORNET, Sara**
[ES/ES]; Insto. de Tecnología Química, Universidad
Politécnica de Valencia, Avda. Los Naranjos, E-46022
Valencia (ES). **RODRÍGUEZ, Marie-Isabelle** [ES/ES];

Publicada:

— con informe de búsqueda internacional

Para códigos de dos letras y otras abreviaturas, véase la sección
"Guidance Notes on Codes and Abbreviations" que aparece al
principio de cada número regular de la Gaceta del PCT.

(54) Title: METHOD OF OBTAINING DODECALACTAM USING SOLID CATALYSTS

(54) Título: PROCEDIMIENTO DE OBTENCIÓN DE DODECALACTAMA MEDIANTE EL USO DE CATALIZADORES SÓ-
LIDOS

(57) Abstract: The invention relates to a method of preparing dodecalactam, the precursor of the monomer for Nylon-12, and, in particular, to a method involving the use of laminar materials as heterogeneous acid catalysts for the production of dodecalactam by means of Beckmann transposition of the cyclododecanone oxime.

(57) Resumen: La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de dodecalactama, el precursor del monó-
mero del Nylon-12, y particularmente mediante la utilización de materiales laminares como catalizadores ácidos heterogéneos para
la producción de dodecalactama por transposición de Beckmann de la oxima de la ciclododecanona.



WO 2004/037785 A1

Título

Procedimiento de obtención de dodecalactama mediante el uso de catalizadores sólidos

5 Campo de la Técnica

Preparación de dodecalactama por transposición de Beckmann de la oxima de la dodecanona.

Antecedentes

10 La presente invención se refiere a la preparación de dodecalactama (2-azaciclotridecanona), el precursor del monómero del Nylon-12, y particularmente a la utilización de materiales laminares como catalizadores ácidos para la producción de dodecalactama por transposición de Beckmann
15 de la oxima de la ciclododecanona.

El proceso de transposición de una oxima en su amida utilizando ácido sulfúrico concentrado como catalizador, conocido como transposición de Beckmann, es un proceso comúnmente usado para la preparación de lactamas, en particular la ϵ -caprolactama. Sin embargo este proceso
20 presenta importantes desventajas tales como la necesidad de utilizar grandes cantidades de sulfúrico concentrado, la producción de grandes cantidades de sales (sulfato amónico) como subproducto, problemas de corrosión en aparatos etc.
25 Para evitar todos estos inconvenientes, la utilización de catalizadores sólidos ácidos, especialmente aquellos basados en zeolitas sintéticas se ha presentado como una de las alternativas más prometedoras para llevar a cabo este tipo de procesos. Entre ellas zeolitas tipo Faujasita
30 (Landis, P.S. et al., *J. Catal.* **6**, 245 (1996); Aucejo, A. et al., *Appl. Catal.* **22**, 187 (1986); Corma, A. et al. *Zeolites* **11**, 593 (1991), Beta(Dai, LX., et al., *Chem. Commun.* 1071 (1996); Corma, A., et al. *J. Catal.* **177**, 267

(1998)), Pentasil (1. Röseler, J., et al. *Appl. Catal.* 144, 319 (1996); Kitamura M. et al., EP-1028108 (2000); Sato H. EP-0234088 (1996); Takahashi, T., et al., *J. Chem. Eng.* 69, 1096 (1991)), Mordenita (Sato, H., et al. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 28, 755) y tamices moleculares mesoporosos (MCM-41) (Dai, L.X., et al., *Catal. Lett.* 53, 211 (1998)) han sido utilizados como catalizadores en la transposición de Beckmann de la ciclohexanona oxima tanto en fase líquida como gaseosa. El proceso en fase gas requiere la utilización de elevadas temperaturas, entre 300 y 450 °C con objeto de mantener la oxima y los productos de reacción en fase gaseosa. Bajo estas condiciones, utilización de zeolitas tales como ZSM-5, ZSM-11, ZSM-23 o silicalitas (Kitamura M. et al., EP-1028108 (2000); Sato H., EP-0234088 (1986); Sato, H. et al., *Chem Lett.* 1987 (1993)) ha dado buenos resultados en el proceso de transposición de la oxima de la ciclohexanona. Sin embargo, la utilización de elevadas temperaturas también presenta importantes desventajas tales como la formación de subproductos que provocan la desactivación rápida del catalizador y la necesidad de utilización de procesos de purificación de la lactama extremadamente costosos. Por otra parte, la realización de este proceso en fase líquida y a temperaturas moderadas, puede ser una interesante alternativa si se utiliza tanto el catalizador como el disolvente más adecuado que permita una selectividad máxima a lactama, minimizando la adsorción de productos sobre la superficie del catalizador y por lo tanto el envenenamiento del mismo. La alternativa del proceso en fase líquida, es incluso más interesante para el caso de oximas de masa molecular superior al de la oxima de la ciclohexanona.

Zeolitas como Beta y MF han sido utilizadas con éxito en el proceso de transposición de la oxima de la

ciclohexanona, sin embargo este tipo de materiales pueden presentar limitaciones en la transposición de oximas de mayor tamaño molecular tal como es el caso de la oxima de la ciclododecanona.

5 La mayor parte de las patentes relacionadas con la transposición de la oxima de la ciclododecanona describen procesos realizados en fase líquida, a temperaturas moderadas y utilizando ácido sulfúrico como catalizador (DE-3538859, DE-2905680, ES-2048098, ES-2048099), ácido
10 clorhídrico (JP-09227509, WO-9901424, EP-798290), ácido trifluoroacético (JP-51034185) o pentóxido de fosforo (EP-1193251, Sumitomo).

Por otra parte sólidos nanolaminares con carácter ácido tales como por ejemplo ITQ-2 (Corma A. et al.
15 WO97/7290 (1997), ITQ-6 (Corma A. et al. *J. Am. Chem.Soc.* 122, 2804 (1999)), ITQ-18 (Corma A., et al., WO 20000707, (2001)), e ITQ-20 (Corma A. et al., WO-0260816, (2002)) no han sido previamente divulgados como posibles catalizadores sólidos para la conversión de la oxima de dodecahexanona en
20 dodecalactama en un procedimiento que supera los inconvenientes anteriormente mencionados del estado de la técnica.

La presente invención se refiere a la utilización de materiales sólidos deslaminados con carácter ácido que
25 denominamos nanolaminares, preparados mediante la deslaminación de una zeolita precursora con estructura laminar. Este proceso de deslaminación da lugar a un nuevo material nanolaminar que posee una elevada área superficial externa (>500 m²/g) y cuyos centros catalíticos son
30 altamente accesibles a moléculas de gran tamaño y que facilitan una rápida desorción de los productos de reacción.

Breve descripción de la Invención

La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de dodecalactama, caracterizado porque comprende poner en contacto la oxima de la ciclododecanona con un silicato nanolaminar con carácter ácido que posee una relación T^{IV}/T^{III} comprendida entre 15 y 50, en donde T^{IV} representa uno o más cationes tetraivalentes distintos de silicio y T^{III} representa uno o más cationes trivalentes.

10 Descripción detallada de la Invención

La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de dodecalactama, caracterizado porque comprende poner en contacto la oxima de la ciclododecanona con un silicato nanolaminar con carácter ácido que posee una relación T^{IV}/T^{III} comprendida entre 15 y 50, en donde T^{IV} representa uno o más cationes tetraivalentes distintos de silicio y T^{III} representa uno o más cationes trivalentes.

Los materiales deslaminados (materiales nanolaminares) a los que se refiere la presente invención son preferentemente silicatos preparados según el proceso que se describe en las referencias citadas anteriormente.

De manera preferida T^{IV} representa uno o más cationes tetraivalentes distinto de silicio, seleccionados entre Ge, Ti, Sn y mezclas de ellos.

De manera preferida T^{III} representa uno o más cationes trivalentes seleccionados entre Al, B, Fe, Ga y mezclas de ellos.

Preferentemente el silicato nanolaminar posee un área superficial de 500 m²/g o superior.

Preferentemente el silicato nanolaminar es uno de los tipos siguientes: del tipo ITQ-2, del tipo ITQ-6, del tipo ITQ-18, del tipo ITQ-20.

La reacción se puede realizar en fase gas o en fase líquida.

El reactor puede ser un reactor seleccionado entre un reactor continuo de tanque agitado, un reactor discontinuo de lecho fijo, un reactor discontinuo de lecho móvil fluidizado, y un reactor de tipo riser.

En el caso de que se lleve a cabo el procedimiento en fase líquida, se realiza preferentemente en presencia de un disolvente, a una presión inferior a 20×10^5 Pa (20 bares) y a una temperatura entre 40 y 350°C. De manera más preferida aún el procedimiento en fase líquida se realiza a una temperatura entre 100 y 300 °C.

Cuando se realiza en fase líquida, un ejemplo de un disolvente es un disolvente seleccionado entre un hidrocarburo aromático, un hidrocarburo aromático halogenado, un dialquilsulfoxido, una N,N-dialquilamida, un alcohol, y un sulfolano.

En el caso de utilizar para la reacción en fase líquida un hidrocarburo aromático, un disolvente preferido es uno seleccionado entre benceno y tolueno. Cuando el procedimiento se lleva en fase líquida con un hidrocarburo aromático halogenado un disolvente preferido es uno seleccionado entre el clorobenceno y diclorobenceno. Otros disolventes posibles para el procedimiento en fase líquida son por ejemplo los dialquilsulfóxidos, como por ejemplo el dimetilsulfóxido y el dietilsulfóxido, o las N,N-dialquilamidas, tales como la dimetilformamida y la dietilformamida.

Cuando el procedimiento se lleva a cabo en fase gaseosa, el grupo de disolventes preferidos son hidrocarburos aromáticos (benceno y tolueno) y alcoholes tales como metanol, butanol, pentanol, y hexanol.

Además, tanto en fase líquida como en fase gaseosa se puede utilizar como disolvente un nitrilo. Dicho nitrilo puede ser tanto aromático como alifático. Un ejemplo de nitrilo especialmente preferido es uno seleccionado entre
5 benzonitrilo, adiponitrilo y 3-metoxi-propanonitrilo

Preferentemente dichos sólidos nanolaminares con carácter ácido son por ejemplo ITQ-2, ITQ-6, ITQ-18, e ITQ-20 y el procedimiento se lleva preferentemente a cabo en fase gas o en fase líquida, a temperaturas moderadas.

10 El procedimiento de la presente invención proporciona un rendimiento muy superior a lactama del que se obtiene con aluminosilicatos cristalinos tales como las zeolitas Beta o con tamices moleculares mesoporosos (MCM-41).

La cantidad de catalizador se encuentra
15 preferentemente en una proporción en peso respecto a la oxima entre 0.1:1 y 6:1, preferentemente entre 0.5:1 y 3:1.

En una realización preferida se utiliza un reactor discontinuo de tanque agitado y una proporción de catalizador a oxima entre 0.1:1 y 6:1, preferentemente
20 entre 0.5:1 y 3:1.

El catalizador se puede regenerar tras su uso mediante lavado con un disolvente y/o por calcinación a temperaturas entre 450 y 500 °C.

Según el procedimiento de la presente invención se
25 obtiene dodecalactama con alto rendimiento (98 %) y selectividad (100%).

EJEMPLOS**Ejemplo 1**

En este ejemplo se describe la obtención de la dodecalactama a partir de la ciclododecanona oxima
5 utilizando un silicato nanolaminar obtenido por deslaminación de un precursor laminar de zeolita MWW, y que se denomina ITQ-2 con una relación Si/Al = 50.

Antes de su uso, el catalizador en una relación en peso con respecto a la oxima de la ciclododecanona de 2:1,
10 se activa por calentamiento a 300 °C bajo una presión de 133,21 Pa (1 Tor) durante 2h. El catalizador se añade a una disolución de oxima (1g) en clorobenceno (200 ml). La suspensión resultante se calienta a la temperatura de 130 °C a presión atmosférica durante 3h en un reactor
15 discontinuo bajo agitación. A continuación el disolvente se destila a vacío y el crudo se analiza por cromatografía de gases. El rendimiento molar en dodecalactama es del 98 % con una selectividad del 100%.

Ejemplo 2

En este ejemplo se describe la obtención de la dodecalactama a partir de la ciclododecanona oxima
20 utilizando un silicato nanolaminar del tipo ITQ-2 (Si/Al =50) en una relación en peso con respecto a la oxima de 1:1.
25

Antes de su uso, el catalizador en una relación en peso con respecto a la oxima de la ciclododecanona de 1:1,
se activa por calentamiento a 300 °C bajo una presión de 133,21 Pa (1 Tor) durante 2h. El catalizador se añade a una
30 disolución de oxima (1g) en clorobenceno (200 ml). La suspensión resultante se calienta a la temperatura de 130 °C a presión atmosférica durante 10h en un reactor discontinuo bajo agitación. El disolvente se evapora por

destilación a vacío y el crudo se analiza por cromatografía de gases. El rendimiento molar en dodecalactama es de 65 % con una selectividad del 100%.

5 Ejemplo 3

En este ejemplo se describe la obtención de la dodecalactama a partir de la ciclododecanona oxima utilizando un silicato nanolaminar del tipo ITQ-2 (Si/Al=50) y se observa la influencia del disolvente al compararlo
10 con el ejemplo 2. Antes de su uso, el catalizador en una relación en peso con respecto a la oxima de la ciclododecanona de 1:1, se activa por calentamiento a 300 °C bajo una presión de 133,21 Pa (1 Tor) durante 2h. El catalizador se añade a una disolución de oxima (1g) en
15 sulfolano (200 ml). La suspensión resultante se calienta a la temperatura de 130 °C a presión atmosférica durante 3h en un reactor discontinuo bajo agitación. El disolvente se evapora por destilación a vacío y el crudo se analiza por cromatografía de gases. El rendimiento molar en
20 dodecalactama es del 80 % con una selectividad del 100%.

Ejemplo 4

A modo comparativo se describe en este ejemplo los resultados obtenidos con una zeolita ácida de poro grande
25 (Beta), con una relación Si/Al = 50.

Antes de su uso, el catalizador en una relación en peso con respecto a la oxima de la ciclododecanona de 2:1, se activa por calentamiento a 300 °C bajo una presión de 133,21 Pa (1 Tor) durante 2h. El catalizador se añade a una
30 disolución de oxima (1g) en clorobenceno (200 ml). La suspensión resultante se calienta a la temperatura de 130 °C a presión atmosférica durante 3h en un reactor discontinuo bajo agitación. A continuación el disolvente se

destila a vacío y el crudo se analiza por cromatografía de gases. El rendimiento molar en dodecalactama es del 49 % con una selectividad del 100%.

5 Ejemplo 5

A modo comparativo se describe en este ejemplo los resultados obtenidos con un tamiz molecular mesoporoso MCM-41, con una relación Si/Al = 50.

Antes de su uso, el catalizador en una relación en peso con respecto a la oxima de la ciclododecanona de 2:1, se activa por calentamiento a 300 °C bajo una presión de 133,21 Pa (1 Tor) durante 2h. El catalizador se añade a una disolución de oxima (1g) en clorobenceno (200 ml). La suspensión resultante se calienta a la temperatura de 130 °C a presión atmosférica durante 3h en un reactor discontinuo bajo agitación. A continuación el disolvente se destila a vacío y el crudo se analiza por cromatografía de gases. El rendimiento molar en dodecalactama es del 75 % con una selectividad del 100%.

En Tabla 1 se resumen y comparan los resultados de los ejemplos 1, 4 y 5.

Tabla 1.

Catalizador (Si/Al)	Conversión	Selectividad a Lactama
Beta (50)	49	100
MCM41 (50)	75	100
ITQ2 (50)	98	100

Ejemplo 6

En este ejemplo se describe la obtención de la dodecalactama a partir de la ciclododecanona oxima utilizando un silicato nanolaminar del tipo ITQ-18 (Si/Al =50) en una relación en peso con respecto a la oxima de 2:1.

Antes de su uso, el catalizador en una relación en peso con respecto a la oxima de la ciclododecanona de 2:1, se activa por calentamiento a 300 °C bajo una presión de 133,21 Pa (1 Tor) durante 2h. El catalizador se añade a una disolución de oxima (1g) en benzonitrilo (200 mL). La suspensión resultante se calienta a la temperatura de 130 °C a presión atmosférica durante 5h en un reactor discontinuo bajo agitación. El disolvente se evapora por destilación a vacío y el crudo se analiza por cromatografía de gases. El rendimiento molar en dodecalactama es de 95 % con una selectividad del 100%.

Reivindicaciones

1. Un procedimiento para la preparación de dodecalactama, caracterizado porque comprende poner en contacto la oxima de la ciclododecanona con un silicato nanolaminar con carácter ácido que posee una relación T^{IV}/T^{III} comprendida entre 15 y 50, en donde T^{IV} representa uno o más cationes tetravalentes distintos de silicio, y T^{III} representa uno o más cationes trivalentes.
2. Un procedimiento según la reivindicación 1 caracterizado porque T^{IV} representa uno o más cationes tetravalentes seleccionados entre Ge, Ti, Sn y mezclas de ellos.
3. Un procedimiento según la reivindicación 1 caracterizado porque T^{III} representa uno o más cationes trivalentes seleccionados entre Al, B, Fe, Ga y mezclas de ellos.
4. Un procedimiento según la reivindicación 1 caracterizado porque el silicato nanolaminar posee un área superficial de 500 m²/g o superior.
5. Un procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el silicato nanolaminar es del tipo ITQ-2.
6. Un procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el silicato nanolaminar es del tipo ITQ-6.

7. Un procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el silicato nanolaminar es del tipo ITQ-18.

5 8. Un procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el silicato nanolaminar es del tipo ITQ-20.

9. Un procedimiento según una de las reivindicaciones
10 anteriores, caracterizado porque se realiza en un reactor seleccionado entre un reactor continuo de tanque agitado, o en un reactor discontinuo de lecho fijo, un reactor discontinuo de lecho móvil fluidizado, y un reactor de tipo riser.

15 10. Un procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se realiza en presencia de un disolvente, a una presión inferior a 20×10^5 Pa y a una temperatura entre 40 y 350°C.

20 11. Un procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado porque se realiza a una temperatura entre 100 y 300 °C.

25 12. Un procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se realiza en fase gas o en fase líquida.

30 13. Un procedimiento según la reivindicación 12, caracterizado porque se realiza en fase gas o en fase líquida y porque se realiza en presencia de un nitrilo como disolvente.

14. Un procedimiento según la reivindicación 13, caracterizado porque dicho nitrilo es un nitrilo aromático o un nitrilo alifático.

5 15. Un procedimiento según la reivindicación 13, caracterizado porque dicho nitrilo está seleccionado entre benzonitrilo, aadiponitrilo y 3-metoxi-propanonitrilo.

10 16. Un procedimiento según la reivindicación 12, caracterizado porque se realiza en fase líquida y se utiliza un disolvente seleccionado entre un hidrocarburo aromático, un hidrocarburo aromático halogenado, un dialquilsulfoxido, una N,N-dialquilamida, un alcohol, y un sulfolano.

15

17. Un procedimiento según la reivindicación 16, caracterizado porque se realiza en fase líquida en presencia de un disolvente seleccionado entre benceno, tolueno, dimetilsulfóxido, dietilsulfóxido, 20 dimetilformamida, dietilformamida, clorobenceno y diclorobenceno.

25 18. Un procedimiento según la reivindicación 12, caracterizado porque se realiza en fase gaseosa, en presencia de un disolvente seleccionado entre un hidrocarburo aromático y un alcohol.

30 19. Un procedimiento según la reivindicación 18, caracterizado porque el disolvente está seleccionado entre benceno, tolueno, metanol, butanol, pentanol, y hexanol.

20. Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el catalizador se utiliza en una

proporción en peso con respecto a la oxima entre 0.1:1 y 6:1.

21. Un método según una de las reivindicaciones
5 anteriores, en el que el catalizador se regenera tras su
uso mediante una operación seleccionada entre lavado con un
disolvente, calcinación a temperaturas entre 450 y 500 °C,
y ambas.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ ES 03/00543

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. cl7 C07D 201/04, B01J 29/06

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. cl7 C07D, B01J

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

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

EPODOC, WPI, CHEMICAL ABSTRACTS, NPL, XPESP

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CORMA, A. et al. Novel delaminated zeolites are more active acid catalysts than conventional zeolites and mesoporous AL/MCM-41 for the synthesis of fine chemicals. Studies in Surface Science and Catalysis, 2001. Vol. 135, pages 3719-3726 the whole document	1-21
X	CORMA, A. et al. Active sites for the liquid-phase Beckmann rearrangement of Cyclohexanone, Acetophenone and Cyclododecanone Oximes, catalyzed by Beta Zeolites. Journal of Catalysis, 1998, Vol. 177, pages 267-272, the whole document	1-21
X	US 3418314 A (SCHWARZ, H. et al.) 24.12.1968, the whole document	1-21
X	US 5227028 A (BOSMAN, H.J.M. et al.) 13.07.1993, column 1, lines 47-60; column 2, lines 24-36	1-21

 Further documents are listed in the continuation of Box C.
 See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

22 December 2003 (22.12.03)

Date of mailing of the international search report

06 February 2004 (06.02.04)

Name and mailing address of the ISA/

S.P.T.O.

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ ES 03/00543

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 0121305 A1 (KOREA INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 29.03.2001, the whole document	1-21
A	US 3503958 A (LANDIS, P.S.) 31.03.1970, the whole document	1-21

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/ ES 03/00543

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 3418314 A	24.12.1968	BE 660169 NL 6501973 FR 1425717 AT 250929 B GB 1095713 CH 464931	16.06.1965 27.08.1965 13.12.1965 12.12.1966 20.12.1967 15.11.1968
US 5227028 A	13.07.1993	EP 0464943 A NL 9001545 A BR 9102846 A CN 1058588 A CS 9102072 A2 HU 58689 A JP 5140093 A HU 207838 B SU 1834885 A3 EP 0464943 B1 DE 69108311 E ES 2069818 T3 SK 278256 B6 KR 205132 B1 CZ 287722 B6 JP 3160011 B2	08.01.1992 03.02.1992 04.02.1992 12.02.1992 19.02.1992 30.03.1992 08.06.1993 28.06.1993 15.08.1993 22.03.1995 27.04.1995 16.05.1995 05.06.1996 01.07.1999 17.01.2001 23.04.2001
WO 0121305 A1	29.03.2001	KR 2001028430 KR 355342 B	06.04.2001 12.10.2002
US 3503958 A	31.03.1970	GB 1101229	31.01.1968

INFORME DE BUSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional nº

PCT/ ES 03/00543

A. CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

CIP⁷ C07D 201/04, B01J 29/06

De acuerdo con la Clasificación Internacional de Patentes (CIP) o según la clasificación nacional y la CIP.

B. SECTORES COMPRENDIDOS POR LA BÚSQUEDA

CIP⁷ C07D, B01J

Otra documentación consultada, además de la documentación mínima, en la medida en que tales documentos formen parte de los sectores comprendidos por la búsqueda

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

EPODOC, WPI, CHEMICAL ABSTRACTS, NPL, XPESP

C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoría*	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones nº
X	CORMA, A. et al. Novel delaminated zeolites are more active acid catalysts than conventional zeolites and mesoporous AL/MCM-41 for the synthesis of fine chemicals. Studies in Surface Science and Catalysis, 2001. Vol. 135, páginas 3719-3726. Todo el documento.	1-21
X	CORMA, A. et al. Active sites for the liquid-phase Beckmann rearrangement of Cyclohexanone, Acetophenone and Cyclododecanone Oximes, catalyzed by Beta Zeolites. Journal of Catalysis, 1998, Vol. 177, páginas 267-272. Todo el documento.	1-21
X	US 3418314 A (SCHWARZ, H. et al.) 24.12.1968, todo el documento.	1-21
X	US 5227028 A (BOSMAN, H.J.M. et al.) 13.07.1993, column 1, líneas 47-60; column 2, líneas 24-36.	1-21

En la continuación del recuadro C se relacionan otros documentos Los documentos de familias de patentes se indican en el anexo

* Categorías especiales de documentos citados:	"T"	documento ulterior publicado con posterioridad a la fecha de presentación internacional o de prioridad que no pertenece al estado de la técnica pertinente pero que se cita por permitir la comprensión del principio o teoría que constituye la base de la invención.
"A" documento que define el estado general de la técnica no considerado como particularmente relevante.	"X"	documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse nueva o que implique una actividad inventiva por referencia al documento aisladamente considerado.
"E" solicitud de patente o patente anterior pero publicada en la fecha de presentación internacional o en fecha posterior.	"Y"	documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse que implique una actividad inventiva cuando el documento se asocia a otro u otros documentos de la misma naturaleza, cuya combinación resulta evidente para un experto en la materia.
"L" documento que puede plantear dudas sobre una reivindicación de prioridad o que se cita para determinar la fecha de publicación de otra cita o por una razón especial (como la indicada).	"&"	documento que forma parte de la misma familia de patentes.
"O" documento que se refiere a una divulgación oral, a una utilización, a una exposición o a cualquier otro medio.		
"P" documento publicado antes de la fecha de presentación internacional pero con posterioridad a la fecha de prioridad reivindicada.		

Fecha en que se ha concluido efectivamente la búsqueda internacional. 22 Diciembre 2003 (22.12.2003)	Fecha de expedición del informe de búsqueda internacional 06 FEB 2004 06.02.04
---	---

Nombre y dirección postal de la Administración encargada de la búsqueda internacional O.E.P.M. C/Panamá 1, 28071 Madrid, España. Nº de fax 34 91 3495304	Funcionario autorizado G. Esteban García Nº de teléfono + 34 91 3493048
---	---

INFORME DE BUSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional nº

PCT/ES 03/00543

C (Continuación). DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES		
Categoría*	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones nº
A	WO 0121305 A1 (KOREA INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 29.03.2001, todo el documento.	1-21
A	US 3503958 A (LANDIS, P.S.) 31.03.1970, todo el documento.	1-21

INFORME DE BUSQUEDA INTERNACIONAL

Información relativa a miembros de familias de patentes

Solicitud internacional nº

PCT/ ES 03/00543

Documento de patente citado en el informe de búsqueda	Fecha de publicación	Miembro(s) de la familia de patentes	Fecha de publicación
US 3418314 A	24.12.1968	BE 660169	16.06.1965
		NL 6501973	27.08.1965
		FR 1425717	13.12.1965
		AT 250929 B	12.12.1966
		GB 1095713	20.12.1967
		CH 464931	15.11.1968
US 5227028 A	13.07.1993	EP 0464943 A	08.01.1992
		NL 9001545 A	03.02.1992
		BR 9102846 A	04.02.1992
		CN 1058588 A	12.02.1992
		CS 9102072 A2	19.02.1992
		HU 58689 A	30.03.1992
		JP 5140093 A	08.06.1993
		HU 207838 B	28.06.1993
		SU 1834885 A3	15.08.1993
		EP 0464943 B1	22.03.1995
		DE 69108311 E	27.04.1995
		ES 2069818 T3	16.05.1995
		SK 278256 B6	05.06.1996
		KR 205132 B1	01.07.1999
		CZ 287722 B6	17.01.2001
JP 3160011 B2	23.04.2001		
WO 0121305 A1	29.03.2001	KR 2001028430	06.04.2001
		KR 355342 B	12.10.2002
US 3503958 A	31.03.1970	GB 1101229	31.01.1968