



10	ES	11	NUMERO	10	A 1
		21	459.452		
		22	FECHA DE PRESENTACION		
			16-10-76		

**PATENTE DE INVENCION**

30	PRIORIDADES:	32	FECHA	33	PAIS
31	NUMERO		16 de octubre de 1975		EE.UU. de A.
	623.169				

37	FECHA DE PUBLICIDAD	38	CLASIFICACION INTERNACIONAL	39	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			C07F		

44	TITULO DE LA INVENCION
	PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE VANADATOS DE ALQUILLO.

71	SOLICITANTE (S)
	STAUFFER CHEMICAL COMPANY.

	DOMICILIO DEL SOLICITANTE
	Westport, Connecticut 06880. EE.UU. de A.

72	INVENTOR (ES)
	Ronald L. Muntz, Robert W. Lener.

73	TITULAR (ES)

74	REPRESENTANTE
	GOMEZ ACEBO.

Esta invención se relaciona con un procedimiento para preparar vanadatos orgánicos y, más particularmente, para preparar vanadatos de alquilo y arilo.

5 Se ha propuesto muchos métodos para la preparación de vanadatos de alquilo. Según uno de ellos, se hace reaccionar pentóxido de vanadio con un alcohol para formar un vanadato de alquilo y agua como subproducto, la cual se separa entonces como un azeotrópo con el alcohol en exceso. Un inconveniente de este método es que requiere un calentamiento prolongado que causa  
10 la degradación del producto.

Los vanadatos, tal como vanadato de butilo, han sido preparados haciendo reaccionar oxitricloruro de vanadio con un exceso de alcohol butílico en presencia de amoníaco, para formar vanadato de butilo y cloruro de amonio. La solución de vanadato de butilo se separa de los cristales de cloruro de amonio  
15 por filtración. Sin embargo, y puesto que el cloruro de amonio cristalino tiene tendencia a taponar el filtro, resulta difícil filtrar dicho vanadato de butilo. En adición, la etapa de filtración debe ser realizada en un sistema cerrado al objeto de evitar  
20 la hidrólisis del vanadato de butilo, lo cual se traduce en un proceso costoso.

Por consiguiente, un objeto de la presente invención es proporcionar un método para preparar vanadatos orgánicos. Otro  
25 objeto de esta invención es proporcionar un proceso que elimina la separación de vanadatos orgánicos de los cristales de cloruro de amonio por filtración. Otro objeto de esta invención es proporcionar un proceso para preparar vanadatos orgánicos sustancialmente puros en ausencia de destilación.

Los anteriores objetos y otros que serán evidentes  
30 a partir de la siguiente descripción, se llevan a cabo de acuer-

do con esta invención, en términos generales, haciendo reaccionar un alcohol con oxitricloruro de vanadio en presencia de amoniaco, para formar vanadatos orgánicos y cloruro de amonio. Se añade suficiente sulfoxido de dimetilo para formar dos fases, una de ella conteniendo los vanadatos orgánicos y la otra conteniendo la suspensión de dimetil sulfóxido-cloruro de amonio. Los vanadatos orgánicos se separan fácilmente de la fase de cloruro de amonio-dimetil sulfoxido mediante decantación o por cualquier otra técnica convencional conocida en la técnica. Cuando se utilizan proporciones adecuadas de reactantes, las reacciones proceden según las siguientes ecuaciones:



en donde cada R que puede ser igual o diferente, representa un radical hidrocarburo monovalente que tiene de 2 a 10 átomos de carbono. Más específicamente, cada R puede ser, por ejemplo, un radical alquilo tal como etilo, propilo, butilo, hexilo, 2-etilhexilo u octilo, o un radical arilo tal como fenilo o un radical fenilo hidrocarburo-sustituido.

Generalmente, cuando se mezcla oxitricloruro de vanadio con el alcohol, tiene lugar una reacción exotérmica que libera una cantidad de cloruro de hidrógeno. Es conveniente preparar la mayor cantidad posible de cloruro de hidrogeno liberado de la mezcla antes de añadir amoniaco, con el fin de reducir la formación de subproducto de amonio. Esto se puede efectuar pasando una corriente de un gas inerte, por ejemplo kriptón, xenón, radon, argon, helio, nitrógeno o dióxido de carbono, a través de la mezcla de reacción para barrer una porción del cloruro de hidrógeno liberado antes de añadir el amoniaco. Después de terminada la reacción, se añade dimetil sulfoxido a la mezcla de

reacción, con lo cual se forman dos fases líquidas, consistiendo una de ellas en el vanadato orgánico y la otra en la suspensión de dimetil sulfoxido-cloruro de amonio. El producto vanadato se puede separar por decantación o por cualquier otra técnica convencional conocida en la técnica.

5

Si bien no es esencial, es preferible que la reacción entre oxitricloruro de vanadio y el alcohol, se efectúe en presencia de un disolvente hidrocarbonado. Se puede utilizar cualquier disolvente hidrocarbonado que sea disolvente para el vanadato orgánico y que no sea disolvente para el cloruro de amonio y que sea inmisible con el dimetil sulfoxido, según el proceso de esta invención. Preferiblemente, el disolvente hidrocarbonado es hidrocarburo alifático inerte, tal como pentano, hexano, octano, decano, dodecano, y similares. Si se desea, se puede usar una mezcla de disolventes.

10

15

Aunque la cantidad de disolvente hidrocarbonado presente durante la reacción no constituye un factor crítico, debe estar presente una cantidad suficiente para formar una capa polar y una capa no polar. En general, la cantidad de disolvente hidrocarbonado deberá ser de una relación en peso de disolvente a oxitricloruro de vanadio de 1:1 a 5:1 aproximadamente y más preferiblemente de 2:1 a 4:1 aproximadamente. El límite superior depende principalmente de factores económicos.

20

El oxitricloruro de vanadio y el alcohol se usan preferiblemente en una relación molar de 1:3 aproximadamente; sin embargo, se pueden emplear en una relación molar de 1:1 a 1:5. Cuando la relación molar es inferior a 1:3, el producto resultante consistirá en oxiclорuro de vanadio que tiene grupos orgánicos sustituidos en el mismo. Los reactantes se mantienen conjuntamente a una temperatura y durante un tiempo suficiente para producir

25

30

el producto vanadato deseado. La gama de temperaturas es tal que la reacción se puede llevar a cabo desde 0 a 100°C aproximadamente y más preferiblemente desde 20 a 70°C aproximadamente. El tiempo de reacción oscila entre varios minutos a varias horas, por ejemplo desde 1 a 8 horas aproximadamente. En la mayoría de los casos, la reacción se completará en el espacio de 2 a 6 horas. Cuando la reacción se ajusta para operar en condiciones óptimas, los máximos rendimientos de vanadatos orgánicos se obtienen con una mínima degradación.

Aunque la reacción se lleva a cabo normalmente a presión atmosférica, la misma puede ser realizada a presiones subatmosféricas o superatmosféricas, según un proceso discontinuo, semicontinuo o continuo.

El dimetil sulfoxido se puede añadir a la mezcla de reacción antes o durante la reacción o antes o después de la adición del amoniaco. Preferiblemente, sin embargo, el dimetil sulfoxido se añade después de haberse terminado la adición de amoniaco.

La cantidad de dimetil sulfoxido presente no es un factor crítico y puede variar en una gama de 1 a 10 veces el peso del oxitricloruro de vanadio. Cuando el dimetil sulfoxido está presente en una relación en peso de 1:1 aproximadamente con el oxitricloruro de vanadio, el cloruro de amonio resulta difícil de separar del vanadato orgánico. Con preferencia, la relación en peso de dimetil sulfoxido a oxitricloruro de vanadio es de 1,5:1 a 10:1 y más preferiblemente de 2:1 a 5:1 aproximadamente.

Si se desea, los vanadatos orgánicos pueden purificarse adicionalmente por destilación u otro medio convencional. En el caso de que el vanadato orgánico haya de ser destilado o en el caso de que por cualquier razón se desee calentar el vana-

dato orgánico, es preferible que dicho calentamiento se efectúe bajo condiciones anhidras. En adición, los reactantes iniciales deberán estar sustancialmente libres de agua, puesto que la presencia de humedad causa la hidrólisis del vanadato y se obtiene así en un menor rendimiento. Idealmente, deberá estar presente un gas inerte para formar un manto sobre el sistema al objeto de evitar la descomposición del producto.

Los vanadatos orgánicos de la presente invención se pueden utilizar en combinación con alquil-aluminios como catalizadores para la polimerización de olefinas en la producción de materiales elastoméricos.

A continuación se ilustran varias formas de realización de esta invención en los siguientes ejemplos, en los cuales las partes son en peso a menos que se especifique lo contrario.

Ejemplo I

En un reactor que contiene unas 166 partes de alcohol n-butílico, se añaden unas 86 partes de oxitricloruro de vanadio con agitación y enfriamiento externo, mientras se pulveriza nitrógeno. Después de 2 horas aproximadamente se burbujea amoníaco a través de la mezcla de reacción durante 2 horas aproximadamente y a continuación se añaden al producto de reacción, con agitación, unas 172 partes de dimetil sulfoxido, mientras se mantiene la temperatura por debajo de 30°C aproximadamente. El contenido del reactor se transfiere a un embudo separador en donde la mezcla se separa en dos capas, una capa superior y otra inferior de subproducto de dimetil sulfoxido-cloruro de amonio. La capa superior se separa de la inferior por decantación y se analiza. Se obtiene un producto que se identifica como vanadato de tri-n-butilo.

Ejemplo 2

De acuerdo con el procedimiento descrito en el ejemplo 1, el alcohol n-butílico se sustituye por 208 partes aproximadamente de alcohol 2-etilhexílico. Se forman dos capas, una de ellas de subproducto dimetil sulfoxido-cloruro de amonio y la otra conteniendo un producto que se identifica como vanadato de tri-2-etilhexilo.

Ejemplo 3

A un reactor equipado con un agitador y refrigeración externa, se añaden unas 141 partes de oxitricloruro de vanadio y unas 165 partes de hexano, mientras se pulveriza nitrógeno. Al reactor se añaden, con agitación y lenta pulverización de nitrógeno, en un periodo de una hora, unas 79 partes de una mezcla que contiene 85 partes de hexano y 123 partes de etanol, tras lo cual se refluye durante una hora más. La mezcla se enfría a unos 50°C y se burbujea amoníaco por la mezcla de reacción mientras que se añade gota a gota el resto de la mezcla etanol-hexano. Después de 2 horas, se termina la adición de etanol mientras se mantiene una presión positiva de amoníaco en el reactor durante una hora más, tras lo cual se añaden, con agitación, unas 335 partes de dimetil sulfoxido. El contenido del reactor se transfiere a un embudo separador en donde se separa en dos fases, una fase superior y una fase inferior que es la constituida por la suspensión de dimetil sulfoxido-cloruro amónico.

La fase superior se separa de la inferior por decantación y el disolvente se destila bajo vacío. Se recupera un producto que se identifica como vanadato de tri-etilo.

Ejemplo 4

A un reactor equipado con agitador y medios de refrigeración externa, se añaden unas 141 partes de oxitricloruro

de vanadio y unas 165 partes de hexano, mientras se pulveriza ni-  
trogeno. Unas 208 partes de una mezcla conteniendo 85 partes de  
hexano y 123 partes de etanol, se añaden al reactor gota a gota,  
con agitación, y lenta pulverización de nitrógeno, en un periodo  
5 de 2 horas aproximadamente. La mezcla se enfría a unos 50°C y  
se añaden a la mezcla de reacción 335 partes de dimetil sulfoxido.  
Se burbujea amoniaco por la mezcla de reacción durante 2 horas  
aproximadamente y a continuación el contenido del reactor se trans-  
fiere a un embudo separador en donde se separan dos capas, una  
10 capa superior conteniendo vanadato de tri-etilo y una capa infe-  
rior conteniendo la suspensión de dimetil sulfóxido-cloruro de  
amonio.

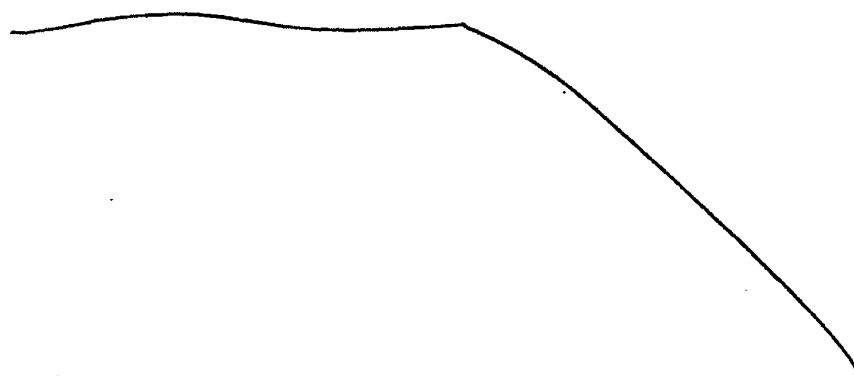
#### Ejemplo 5

Se repite el procedimiento del ejemplo 4, excepto  
15 que el hexano es sustituido por tolueno como disolvente. De nue-  
vo se forman dos fases, encontrándose el vanadato de tri-etilo  
en la fase superior y la suspensión de dimetil sulfoxido-cloru-  
ro amónico en la fase inferior.

Descrita suficientemente la naturaleza del invento,  
20 así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse cons-  
tar que las disposiciones anteriormente indicadas son suscepti-  
bles de modificaciones de detalle, en cuanto no alteren su prin-  
cipio fundamental.

25

30



REIVINDICACIONES

5 1. Procedimiento para la obtención de vanadatos de alquilo caracterizado porque comprende hacer reaccionar oxitricloruro de vanadio con un alcohol monohídrico de 2 a 10 átomos de carbono, en presencia de amoniaco; añadir dimetilsulfóxido a la mezcla de reacción para formar una fase de vanadato y una fase de dimetilsulfóxido-cloruro de amonio; y recuperar el vanadato orgánico.

10 2. Procedimiento según la reivindicación, caracterizado porque se pasa un gas inerte a través de la mezcla de reacción para eliminar el cloruro de hidrógeno antes de la adición de amoniaco.

15 3. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el oxitricloruro de vanadio y el alcohol se hacen reaccionar en presencia de amoniaco y de un disolvente hidrocarbonado.

4. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la mezcla de reacción contiene también dimetilsulfóxido.

20 5. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el alcohol monohídrico contiene un radical alquilo de 2 a 10 átomos de carbono.

6. Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque el alcohol es alcohol n-butílico.

25 7. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la reacción se efectúa a una temperatura inferior a 70°C aproximadamente.

8. Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque el alcohol es alcohol etílico.

30 9. Procedimiento para la obtención de vanadatos

de alquiler, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de nueve hojas, escritas a máquina por una sólo cara.

5

Madrid, 21 DIC. 1976

STAUFFER CHEMICAL COMPANY.

*[Handwritten signature]*  
L. B. S. S. S.