

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C07F 9/11 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200880002830.0

[43] 公开日 2009 年 11 月 25 日

[11] 公开号 CN 101589051A

[22] 申请日 2008.1.22

[21] 申请号 200880002830.0

[30] 优先权

[32] 2007.1.23 [33] FR [31] 07/00444

[86] 国际申请 PCT/EP2008/050685 2008.1.22

[87] 国际公布 WO2008/090141 法 2008.7.31

[85] 进入国家阶段日期 2009.7.22

[71] 申请人 罗地亚管理公司

地址 法国欧贝维利耶

[72] 发明人 T·马蒂韦

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所
代理人 张力更

权利要求书 1 页 说明书 5 页

[54] 发明名称

稀土元素有机磷酸盐溶液的制备方法

[57] 摘要

本发明涉及稀土元素有机磷酸盐在有机溶剂中的溶液的制备方法。该方法的特征在于它包括第一步和第二步，在第一步中，在不存在所述有机溶剂的情况下，或者在溶液中存在的所述溶剂的最终量的至多 50% 的溶剂的存在下，使选自稀土元素的氧化物、氢氧化物、乙酸盐、羧酸盐、碳酸盐和碳酸氢盐的稀土元素化合物与有机含磷酸反应；在第二步中，向由上一步骤的反应得到的产物中加入剩余量的溶剂。

1. 稀土元素有机磷酸盐在有机溶剂中的溶液的制备方法，其特征在于它包括以下步骤：

- 在不存在所述有机溶剂的情况下，或者在溶液中存在的所述溶剂的最终量的至多 50%的溶剂的存在下，使选自稀土元素的氧化物、氢氧化物、乙酸盐、羧酸盐、碳酸盐和碳酸氢盐的稀土元素化合物与有机含磷酸反应；
- 向由上一步骤的反应得到的产物中加入剩余量的溶剂。

2. 权利要求 1 的方法，其特征在于使用的有机含磷酸选自磷酸的单酯或二酯、膦酸类和次膦酸类。

3. 权利要求 1 或 2 的方法，其特征在于使用烃类溶剂，特别是脂族或环脂族溶剂。

4. 以上权利要求之一的方法，其特征在于制备选自钹、镧、镨和铈的稀土元素的有机磷酸盐。

5. 以上权利要求之一的方法，其特征在于在至少 60℃ 的温度下进行稀土元素化合物与有机磷酸盐的反应。

6. 以上权利要求之一的方法，其特征在于在第二步中加入全部溶剂。

稀土元素有机磷酸盐溶液的制备方法

技术领域

本发明涉及稀土元素有机磷酸盐在有机溶剂中的溶液的制备方法。

背景技术

稀土元素有机磷酸盐溶液尤其用作制备二烯聚合催化剂的原料。已知制备这些溶液的方法，这些方法采用稀土元素化合物的水溶液并采用利用有机溶剂的液/液萃取。

发明内容

本发明旨在提供这类方法的替代方案，即不涉及液/液萃取并且还可以得到具有令人满意的质量的有机溶液的方法。

为此，本发明的稀土元素有机磷酸盐在有机溶剂中的溶液的制备方法的特征在于，它包括以下步骤：

- 在不存在所述有机溶剂的情况下，或者在溶液中存在的所述溶剂的最终量的至多 50%的溶剂的存在下，使选自稀土元素的氧化物、氢氧化物、乙酸盐、羧酸盐、碳酸盐和碳酸氢盐的稀土元素化合物与有机含磷酸 (acide organophosphoré) 反应；
- 向由上一步骤的反应得到的产物中加入剩余量的溶剂。

本发明的方法易于实施，并且它还产生具有良好纯度的溶液。这指的是该溶液具有低的残留酸度和起始稀土元素化合物的含量，并且在任何情况下均满足该溶液在催化剂制备方面的后续应用。该方法还使得可以得到接近或等于 100%的良好收率。

具体实施方式

通过阅读以下说明书以及用于示例的非限制性具体实施例，本发明的其他特征、细节和优点将会更加完整地显现。

在说明书下文中，稀土元素指的是由钇和周期表中原子序数为 57 至 71（含端点）的元素所构成的组中的元素。

本发明方法特别适用于选自钹、镧、镨和铈的稀土元素的有机磷酸盐的制备。

本发明方法的第一步在于使上述类型的稀土元素的化合物与有机含磷酸反应。

使用以上提及的那些作为稀土元素化合物。在羧酸盐的情况下，它们更特别地选自 1 至 5 个碳原子的化合物。特别可以提及乙酸盐、丙酸盐和甲酸盐。

在提及的所有稀土元素化合物中，可以更特别地使用氧化物和氢氧化物。

有机含磷酸可以更特别地选自分别为式 $(RO)PO(OH)_2$ 和 $(RO)(R'O)PO(OH)$ 的磷酸单酯或二酯，其中 R 和 R' 相同或不同，表示烷基或芳基。

作为实例，R 和 R' 可以是正丁基、异丁基、戊基（pentyle）、戊基（amyle）、异戊基、2,2-二甲基己基、2-乙基己基、1-乙基己基、辛基、壬基、癸基、2,2-二甲基辛基、甲基苯基、壬基苯基。

有机含磷酸还可以选自通式 $(RO)R'P(O)(OH)$ 和 $RP(O)(OH)_2$ 的磷酸类，其中 R 和 R' 相同或不同，表示烷基或芳基。作为实例，R 和 R' 可以是正丁基、异丁基、戊基（pentyle）、戊基（amyle）、异戊基、2,2-二甲基己基、2-乙基己基、1-乙基己基、辛基、壬基、癸基、2,2-二甲基辛基、甲基苯基、壬基苯基。

有机含磷酸还可以选自通式 $R(R')P(O)OH$ 和 $R(H)P(O)OH$ 的次磷酸类，其中 R 和 R' 相同或不同，表示烷基或芳基。作为实例，R 和 R' 可以是正丁基、异丁基、戊基（pentyle）、戊基（amyle）、异戊基、2,2-二甲基己基、2-乙基己基、1-乙基己基、辛基、壬基、癸基、2,2-二甲基辛基、甲基苯基、壬基苯基。

当然可以使用上述有机含磷酸的混合物。

稀土元素化合物与有机含磷酸的反应通常在至少 60℃ 的温度下进行，特别是在 80℃ 至 100℃ 之间。但是高于 100℃ 的温度也是可以考虑的。

这种侵蚀的持续时间可以在宽范围内变化，例如 2 至 6 小时。

根据本发明的一个重要特征，该方法的第一步在所要获得的溶液中将要存在的溶剂最终量的至多 50% 的有机溶剂的存在下进行。更特别地，在第一步中存在的这个溶剂量为总量的至多 30%，特别是至多 20%，尤其是至多 10%。

根据本发明的一种优选实施方式，在第一步中存在的溶剂的量为零，该第一步因而在不存在溶剂的情况下进行。

该方法的第二步在于向由上一步得到的产物中加入剩余量的溶剂。在第一步在不存在任何溶剂进行的实施方式的情况下，在第二步中加入全部溶剂。

使用的有机溶剂通常是烃类溶剂，特别是脂族溶剂、环脂族溶剂甚至芳香族溶剂。

该溶剂可以选自己烷、环己烷、甲基环己烷、庚烷、甲基戊烷、甲基环戊烷、戊烷、3-甲基戊烷、2-甲基戊烷、2,3-二甲基戊烷以及它们的异构体、甲苯和二甲苯以及它们的混合物。优选己烷、环己烷、甲基环己烷、它们的异构体以及它们的混合物。可商购的烃类溶剂为 Exxon 提供的己烷 EXXSOL®，Exxon 提供的庚烷 EXXSOL®，Exxon 提供的 ISOPAR®、ISOPAR-M® 和 ISOPAR-L®，Exxon 提供的 SOLVENT 140®、Philips 提供的 MINERAL SPIRITS 66®，BASF 提供的环己烷以及 Total Fluides 提供的甲基环己烷。

加入溶剂后，得到稀土元素有机磷酸盐的溶液。该溶液可以任选地进行蒸馏以去除残留的水。由此可以得到水含量至多 500ppm，特别是至多 100ppm 的溶液。以水/稀土元素摩尔比表示，该水含量为至多 0.2，特别是至多 0.04。

以有机含磷酸/稀土元素的摩尔比表示，残留酸度为至多 0.5，特

别是至多 0.3。

在溶液中仅剩余很少量的起始稀土元素化合物的情况下，反应的收率高。实际上，溶液具有澄清的外观。

可以通过向得到的溶液中加入选自醇、羧酸或磷酸的化合物来调整该溶液的粘度。作为非限制性的实例，可以提及乙醇、乙二醇、丙二醇、二丙二醇、乙酸、丙酸。

如上所述，由本发明方法得到的稀土元素有机磷酸盐的溶液可用于制备二烯（例如丁二烯和异戊二烯）聚合的催化剂。

下面将给出实施例。

实施例 1 对比实施例

在预先用氩气进行惰性化的反应器中，加入 3.03 g 氧化钕和 16.25 g 二（2-乙基己基）磷酸（DEHPA）和 80 g 甲基环己烷（MCH）。然后使该混合物达到 90℃ 2 小时。然后用 Dean-Stark 型装置蒸馏水/MCH 共沸混合物。由此获得二（2-乙基己基）磷酸钕在 MCH 中的溶液。由于存在大量 Nd_2O_3 残余物，该溶液的特征为很浑浊的外观，溶液中钕含量为 1.6%，由 DEHPA 的重量百分比表示的残留游离酸度为 2.5%，水含量为 400 ppm。在这种情况下，摩尔比如下：DEHPA/Nd = 0.70，水/Nd = 0.20。侵蚀收率为 70%。

实施例 2

在预先用氩气进行惰性化的反应器中，加入 3.03 g 氧化钕、17.8 g DEHPA 和 8.08 g MCH。然后使该混合物达到 90℃ 2 小时。然后加入 77.27 g MCH，并通过用 Dean-Stark 型装置蒸馏水/MCH 共沸混合物而除去反应产生的水。由此获得二（2-乙基己基）磷酸钕在 MCH 中的澄清溶液。该溶液的特征为澄清的外观，钕含量为 2.2%，由 DEHPA 的重量百分比表示的残留游离酸度为 1.7%，水含量为 90 ppm。在这种情况下，摩尔比如下：DEHPA/Nd = 0.35，水/Nd = 0.03。侵蚀收率为 100%。

实施例 3

在预先用氩气进行惰性化的反应器中,加入 4.09g Nd 含量为 63.46 重量%的氢氧化钕、17.8 g DEHPA 和 6.41g MCH。然后使该混合物达到 90℃1 小时,然后达到 120℃3 小时。然后加入 74.55g MCH,并继续在 140℃下加热 3 小时。然后用 Dean-Stark 型装置蒸馏水/MCH 共沸混合物。由此获得二(2-乙基己基)磷酸钕在 MCH 中的溶液。该溶液的特征为澄清的外观,钕含量为 2.4%,由 DEHPA 的重量百分比表示的残留游离酸度为 1.9%,水含量为 304ppm。在这种情况下,摩尔比如下: $\text{DEHPA/Nd} = 0.35$, $\text{水/Nd} = 0.10$ 。侵蚀收率为 96%。

实施例 4

在预先用氩气进行惰性化的反应器中,加入 5.79g 乙酸钕和 17.39 g 的 DEHPA。然后使该混合物达到 90℃1 小时,然后加入 7.31g MCH 并使这种混合物达到 120℃1 小时。然后向该混合物中加入 140.9 g MCH,然后对水/MCH 共沸混合物进行闪蒸。由此从产物中除去 28.05 g 水/MCH/乙酸混合物。由此获得二(2-乙基己基)磷酸钕在 MCH 中的溶液。该溶液的特征在于澄清的外观,钕含量为 1.7%,由 DEHPA 的重量百分比表示的残留游离酸度为 1.1%,水含量为 96ppm。在这种情况下,摩尔比如下: $\text{DEHPA/Nd} = 0.29$, $\text{水/Nd} = 0.04$ 。侵蚀收率为 100%。