



Assinado
Digitalmente

REPÚBLICA FEDERATIVA DO BRASIL
MINISTÉRIO DA ECONOMIA
INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL

CARTA PATENTE Nº PI 0806619-1

O INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL concede a presente PATENTE DE INVENÇÃO, que outorga ao seu titular a propriedade da invenção caracterizada neste título, em todo o território nacional, garantindo os direitos dela decorrentes, previstos na legislação em vigor.

(21) Número do Depósito: PI 0806619-1

(22) Data do Depósito: 22/01/2008

(43) Data da Publicação do Pedido: 31/07/2008

(51) Classificação Internacional: C07F 9/11.

(30) Prioridade Unionista: FR 07/00444 de 23/01/2007.

(54) Título: PROCESSO DE PREPARAÇÃO DE UMA SOLUÇÃO DE UM ORGANOFOSFATO DE TERRA RARA

(73) Titular: RHODIA OPERATIONS, Companhia Francesa. Endereço: 40 Rue de la Haie Coq, F-93306 Aubervilliers, FRANÇA(FR)

(72) Inventor: THOMAS MATHIVET.

Prazo de Validade: 10 (dez) anos contados a partir de 02/01/2019, observadas as condições legais

Expedida em: 02/01/2019

Assinado digitalmente por:
Liane Elizabeth Caldeira Lage
Diretora de Patentes, Programas de Computador e Topografias de Circuitos Integrados

“PROCESSO DE PREPARAÇÃO DE UMA SOLUÇÃO DE UM ORGANOFOSFATO DE TERRA RARA”

A presente invenção se refere a um processo de preparação de uma solução de um organofosfato de terra rara em um solvente orgânico.

5 As soluções de organofosfatos de terra rara são utilizadas notadamente como matéria prima para a preparação de catalisadores para a polimerização de dienos. Conhece-se processos de preparação destas soluções que partem de soluções aquosas de compostos de terra rara e que empregam uma extração líquido/líquido com um solvente orgânico.

10 A invenção visa fornecer uma variante a este tipo de processo, ou seja, um processo que não faz intervir de extração líquido/líquido e que permite, no entanto obter uma solução orgânica de qualidade satisfatória.

Neste objetivo, o processo da invenção para a preparação de uma solução de um organofosfato de terra rara em um solvente orgânico, é
15 caracterizado pelo fato de que compreende as etapas seguintes:

- faz reagir com um ácido organofosforado um composto de terra rara escolhido entre os óxidos, os hidróxidos, os acetatos, os carboxilatos, os carbonatos e os bicarbonatos de terra rara, na ausência do referido solvente orgânico ou na presença de uma quantidade de solvente de o
20 máximo 50% da quantidade final do referido solvente presente na solução;

- acrescenta a quantidade restante de solvente ao produto proveniente da reação da etapa precedente.

O processo da invenção é de um emprego simples e conduz no entanto a uma solução de boa pureza. Entende-se por isso que esta solução
25 apresenta um teor em composto de terra rara de partida e uma acidez residual que são fracos e em todo caso suficiente para uma utilização posterior da solução em uma preparação de catalisadores. Este processo permite também ter um bom rendimento, próximo, ou igual a 100%.

Outras características, detalhes e vantagens da invenção

aparecerão ainda mais completamente à leitura da descrição que irá seguir, bem como diversos exemplos concretos, mas não limitativos destinados a ilustrá-la.

5 Por terra rara entende-se para a sequência da descrição os elementos do grupo constituído pelo ítrio e os elementos da classificação periódica de número atômico compreendido inclusivamente entre 57 e 71.

O processo da invenção se aplicável muito particularmente à preparação de um organofosfato de uma terra rara escolhida entre a neodímio, o lantânio, a praseodímio e o cério.

10 A primeira etapa do processo da invenção consiste em fazer reagir um composto de terra rara do tipo descrito acima com um ácido organofosforado.

15 Como compostos de terra rara utiliza-se o que foi mencionado acima. No caso de carboxilatos, estes são escolhidos no máximo particularmente entre os compostos de 1 a 5 átomos de carbono. Pode-se citar notadamente os acetatos, os propionatos e os formiatos.

Dentre o conjunto dos compostos de terra rara mencionados, pode-se utilizar mais particularmente os óxidos e os hidróxidos.

20 O ácido organofosforado pode ser, mais particularmente, escolhido entre os monoésteres ou os diésteres de ácido fosfórico de fórmula respectiva $(RO)PO(OH)_2$ e $(RO)(R'O)PO(OH)$ nos quais R e R', idênticos ou diferentes, representam radicais alquila ou arila.

25 Por exemplo R e R' podem ser radicais n-butila, isobutila, pentila, amila, isopentila, 2,2-dimetilhexila, 2-etilhexila, 1-etilhexila, octila, nonila, decila, 2,2 dimetiloctila, tolila, nonafenila.

O ácido organofosforado pode também ser escolhido entre os ácidos fosfônicos de fórmulas gerais $(RO)R'P(O)(OH)$ e $RP(O)(OH)_2$ nas quais R e R', idênticos ou diferentes, representam radicais alquila ou arila. A título de exemplo R e R' podem ser radicais n-butila, isobutila, pentila, amila,

isopentila, 2,2-dimetilhexila, 2-etilhexila, 1-etilhexila, octila, nonila, decila, 2-2 dimetiloctila, tolila, nonafenila.

O ácido organofosforado pode ainda ser escolhido entre os ácidos fosfínicos de fórmulas gerais $R(R')P(O)OH$ e $R(H)P(O)OH$ nas quais R e R', idênticos ou diferentes, representam radicais alquila ou arila. A título de exemplo R e R' podem ser radicais n-butila, isobutila, pentila, amila, isopentila, 2,2-dimetilhexila, 2-etilhexila, 1-etilhexila, octila, nonila, decila, 2-2 dimetiloctila, tolila, nonafenila.

Pode-se naturalmente utilizar misturas de ácidos organofosforados descritos acima.

A reação do composto de terra rara com o ácido organofosforado se faz geralmente a uma temperatura pelo menos de 60 °C, mais particularmente compreendida entre 80 °C e 100°C. Temperaturas superiores a 100°C são, no entanto, possíveis.

A duração deste ataque pode variar em amplos limites por exemplo entre 2 e 6 horas.

De acordo com uma característica importante da invenção, a primeira etapa do processo é conduzida na presença de uma quantidade de solvente orgânico que é de no máximo 50% da quantidade final de solvente que estará presente na solução que se procura obter. Mais particularmente, esta quantidade de solvente presente durante a primeira etapa é de no máximo 30%, notadamente de no máximo 20% e ainda mais particularmente aos mais 10% da quantidade total.

De acordo com um modo de realização preferido da invenção, a quantidade de solvente presente na primeira etapa é nula, esta primeira etapa sendo então conduzida em ausência de solvente.

A segunda etapa do processo consiste conseqüentemente em acrescentar a quantidade restante de solvente ao produto proveniente da etapa precedente. No caso do modo de realização onde a primeira etapa é conduzida

em ausência de qualquer solvente, este último então é introduzido inteiramente na segunda etapa.

O solvente orgânico utilizado é geralmente um solvente hidrocarboneto, mais particularmente um solvente alifático, cicloalifático ou mesmo aromático.

Este solvente pode ser escolhido no grupo que compreende o hexano, o ciclohexano, o metilciclohexano, o heptano, o metilpentano, o metilciclopentano, o pentano, o 3-metilpentano, o 2-metilpentano, o 2,3-dimetilpentano e seus isômeros, o tolueno e os xilenos e as misturas destes. Prefere-se o hexano, o ciclohexano, o metilciclohexano, seus isômeros e suas misturas. Os solventes hidrocarbonetos disponíveis no comércio são os hexanos EXXSOL® fornecidos por Exxon, o heptano EXXSOL® fornecido por Exxon, os ISOPAR®, ISOPAR-M® e ISOPAR-L® fornecidos por Exxon, o SOLVENT 140® fornecido por Exxon, o MINERAL SPIRITS 66® fornecido por Philips, o ciclohexano fornecido por BASF e o metilciclohexano fornecido por Total Fluides.

Resultante da adição do solvente, obtém-se uma solução de organofosfato de terra rara. Esta solução pode ser eventualmente submetida a uma destilação para eliminar a água residual. É possível desta maneira obter uma solução cujo teor de água ou seja ao de no máximo 500 ppm, mais particularmente ao de no máximo 100 ppm. Este teor de água, expresso pela relação molar água/terra rara, pode ser de no máximo 0,2, mais particularmente de no máximo 0,04.

A acidez residual, expressa pela relação molar ácido organofosforado/terra rara, é de no máximo 0,5, mais particularmente de no máximo 0,3.

O rendimento da reação é elevado na medida em que resta na solução apenas uma quantidade muito pequena de composto de terra rara de partida. A solução apresenta, com efeito, um aspecto límpido.

É possível ajustar a viscosidade da solução obtida adicionando aí um composto escolhido entre os álcoois, os ácidos carboxílicos ou os ácidos fosfóricos. A título de exemplos não limitativos, pode-se citar o etanol, o etileno glicol, o propileno glicol, o dipropileno glicol, o ácido acético, o ácido propiônico.

Como indicado acima as soluções de organofosfato de terra rara provenientes do processo da invenção podem ser utilizadas para a preparação de catalisadores para a polimerização de dienos como o butadieno e o isopreno.

Exemplos serão agora fornecidos.

Exemplo 1 comparativo

Em um reator previamente inerte ao argônio, se introduz 3,03 g de óxido de neodímio e 16,25 g de ácido di(2-etilhexil)fosfórico (DEHPA) e 80 g de metilciclohexano (MCH). A mistura é em seguida levada a 90 °C durante 2 horas. O azeotropo água/MCH é em seguida destilado com uma montagem tipo Dean-Stark. Uma solução de neodímio di(2-etilhexil) fosfato no MCH assim é obtida. Ela se caracteriza por uma aparência bastante turva em função da presença abundante de Nd_2O_3 residual, um teor em neodímio em solução de 1,6%, uma acidez livre residual expressa em porcentagem em pesos de DEHPA de 2,5% e um teor de água de 400 ppm. Neste caso, as proporções molares são as seguintes $\text{DEHPA}/\text{Nd} = 0,70$ e $\text{eau}/\text{Nd} = 0,20$. O rendimento de ataque é de 70%.

Exemplo 2

Em um reator previamente inerte ao argônio, se introduz 3,03 g de óxido de neodímio, 17,8 g de DEHPA e 8,08 g de MCH. A mistura é em seguida levada a 90 °C durante 2 horas. 77,27 g de MCH são em seguida acrescentados e a água proveniente da reação é eliminada por destilação do azeotropo água/MCH com uma montagem tipo Dean-Stark. Uma solução límpida de neodímio di(2-etilhexil)fosfato no MCH é assim obtido. Ela se

caracterizada por uma aparência límpida, por um teor em neodímio de 2,2%, uma acidez livre residual expressa em porcentagem em pesos de DEHPA de 1,7 % e um teor de água de 90 ppm. Neste caso, as proporções molares são as seguintes $DEHPA/Nd = 0,35$ e $água/Nd = 0,03$. O rendimento de ataque é de 100%.

Exemplo 3

Em um reator previamente inerte ao argônio, se introduz 4,09 g de hidróxido de neodímio a 63,46% em peso em Nd, 17,8 g de DEHPA e 6,41 g de MCH. A mistura é, em seguida, levada a 90 °C durante 1 hora, e depois a 120 °C durante 3 horas. Acrescenta-se em seguida 74,55 g de MCH e prossegue o aquecimento a 140°C durante 3 horas. O azeotropo água/MCH é em seguida destilado com uma montagem tipo Dean-Stark. Uma solução de neodímio di(2-etilhexil)fosfato no MCH é assim obtida. Ela se caracteriza por uma aparência límpida, um teor em neodímio de 2,4%, uma acidez livre residual expressa em porcentagem em peso de DEHPA de 1,9% e um teor de água de 304 ppm. Neste caso, as proporções molares são as seguintes $DEHPA/Nd = 0,35$ e $água/Nd = 0,10$. O rendimento de ataque é de 96%.

Exemplo 4

Em um reator previamente inerte ao argônio, se introduz 5,79 g de acetato de neodímio e 17,39 g de DEHPA. A mistura é, em seguida, levada a 90°C durante 1 hora, e depois se acrescenta 7,31 g de MCH e leva esta mistura à 120°C durante 1 hora. 140,9 g de MCH são, em seguida, acrescentados à mistura e depois o azeotropo água/MCH sofre em seguida uma destilação flash. 28,05 g de uma mistura água/MCH/ácido acético é assim eliminado do produto. Uma solução de neodímio di(2-etilhexil)fosfato no MCH assim é obtida. Ela se caracteriza por uma aparência límpida, por um teor em neodímio de 1,7%, uma acidez livre residual expressa em porcentagem em peso de DEHPA de 1,1% e um teor de água de 96 ppm. Neste caso, as proporções molares são as seguintes $DEHPA/Nd = 0,29$ e $eau/Nd = 0,04$. O rendimento de ataque é de 100%.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo de preparação de uma solução orgânica usando a reação de um ácido organofosforado escolhido dentre monoésteres ou diésteres do ácido fosfórico, ácidos fosfônicos e ácidos fosfínicos com um composto de metal de terra rara escolhido dentre óxidos, hidróxidos, acetatos, carboxilatos, carbonatos e bicarbonatos de metal de terra rara, caracterizado pelo fato de compreender ainda as seguintes etapas:

- a dita reação é realizada a uma temperatura de pelo menos 60 °C, na ausência do solvente orgânico ou na presença de uma quantidade de solvente de no máximo 50% da quantidade final do dito solvente presente na solução;

-a quantidade restante de solvente é adicionada ao produto proveniente da reação da etapa precedente, pela qual é obtida uma solução de organofosfato de metal de terra rara;

- a solução é submetida a uma destilação de modo a remover a água residual e em que o metal de terra rara é neodímio.

2. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que se utiliza um solvente de hidrocarboneto, mais particularmente um solvente alifático ou cicloalifático.

3. Processo de acordo com uma das reivindicações 1 a 2, caracterizado pelo fato de que se conduz a reação do composto de metal de terra rara com o ácido organofosforado a uma temperatura de pelo menos entre 80 °C e 100 °C.

4. Processo de acordo com uma das reivindicações 1 a 3, caracterizado pelo fato de que se acrescenta a totalidade do solvente na segunda etapa.

5. Processo de acordo com uma das reivindicações 1 a 4, caracterizado pelo fato de que o composto de metal de terra rara é escolhido

dentre carboxilatos de 1 a 5 átomos de carbono.

6. Processo de acordo com uma das reivindicações 1 a 5, caracterizado pelo fato de que a primeira etapa do processo é realizada na presença de uma quantidade de solvente orgânico que é de no máximo 30% em peso, mas particularmente, no máximo 20% em peso, da quantidade total.

7. Processo de acordo com uma das reivindicações 1 a 6, caracterizado pelo fato de que a primeira etapa do processo é realizada na presença de uma quantidade de solvente orgânico que é de no máximo 10% em peso da quantidade total.

RESUMO**“PROCESSO DE PREPARAÇÃO DE UMA SOLUÇÃO DE UM ORGANOFOSFATO DE TERRA RARA”**

A invenção se refere a um processo de preparação de uma
5 solução de um organofosfato de terra rara em um solvente orgânico. Este
processo é caracterizado pelo fato de que compreende uma primeira etapa na
qual se faz reagir com um ácido organofosforado um composto de terra rara
escolhido entre os óxidos, os hidróxidos, os acetatos, os carboxilatos, os
carbonatos e os bicarbonatos de terra rara, na ausência do solvente orgânico
10 ou na presença de uma quantidade de solvente de no máximo 50% da
quantidade final do solvente presente na solução; e uma segunda etapa na qual
se acrescenta a quantidade restante de solvente ao produto proveniente da
reação da etapa precedente.