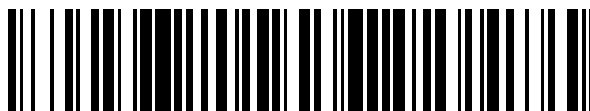


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 557 585**

51 Int. Cl.:

C07C 7/13 (2006.01)

C07C 51/47 (2006.01)

C07C 51/48 (2006.01)

C07C 53/128 (2006.01)

C07C 63/36 (2006.01)

C07C 53/126 (2006.01)

G01N 21/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.03.2007 E 07104389 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.09.2015 EP 1840112**

54 Título: **Procedimiento para la purificación de carboxilatos de lantánido**

30 Prioridad:

31.03.2006 IT MI20060619

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

27.01.2016

73 Titular/es:

**VERSALIS S.P.A. (100.0%)
Piazza Boldrini 1
20097 San Donato Milanese (MI) , IT**

72 Inventor/es:

**BIAGINI, PAOLO;
SALVALAGGIO, MARIO;
CAMBISI, FRANCO;
BONOLDI, LUCIA y
GILA, LILIANA**

74 Agente/Representante:

CURELL AGUILÁ, Mireia

ES 2 557 585 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la purificación de carboxilatos de lantánido.

- 5 Se describe un procedimiento para la purificación de carboxilatos de lantánido que comprende una etapa en la que la solución de hidrocarburos que deriva de la síntesis de carboxilato de lantánido, que contiene dicho carboxilato e impurezas del ácido carboxílico correspondiente y/o agua, se trata con una solución acuosa de una base con el fin de obtener un pH adecuado de la fase acuosa, y/o una etapa en la que la solución de hidrocarburos que contiene carboxilato de lantánido se trata con un sólido seleccionado de entre Na_2SO_4 , MgSO_4 , $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$, tamices moleculares de 3 Å, tamices moleculares de 4 Å, tamices moleculares de 5 Å y tamices moleculares 13X.

Se describen además unos métodos analíticos que permiten medir no destructivamente la pureza de los carboxilatos de lantánido.

- 15 Se produce industrialmente polibutadieno con un contenido elevado de unidades 1,4-cis (>90%) mediante la utilización de catalizadores del tipo Ziegler-Natta, que consiste de compuestos de metales de transición o de la serie de los lantánidos en presencia de uno o más cocatalizadores. Entre estos sistemas catalíticos, los basados en la utilización de compuestos de elementos de la serie de los lantánidos resultan particularmente interesantes, ya que presentan un amplio rango de condiciones de utilización, proporcionan polímeros con un contenido extremadamente alto de unidades 1,4-cis (>96%) y pueden operar en solventes completamente libres de hidrocarburos aromáticos.

- En presencia de activadores adecuados, muchos derivados de metales de la serie de los lantánidos pueden generar sistemas catalíticos válidos para la producción de 1,4-cis-polibutadieno, pero entre todos ellos, aquellos que han sido utilizados más ampliamente son sin duda los carboxilatos. Los motivos radican en el hecho de que estos compuestos generalmente resultan fáciles de sintetizar partiendo de precursores fácilmente disponibles y de bajo coste; además, no es necesario mantenerlos en un medio inerte y, dependiendo del ácido carboxílico utilizado, son extremadamente solubles en hidrocarburos alifáticos, es decir, en los solventes en los que generalmente tiene lugar el procedimiento de polimerización del butadieno.

- 30 Numerosos métodos de síntesis de carboxilatos de lantánido (Ln) proporcionan materiales, sólidos o en solución, que contienen, además del producto deseado, $\text{Ln}(\text{OOCR})_3$, cantidades variables del ácido carboxílico correspondiente, RCOOH y/o H_2O . La patente US nº 5.783.676, por ejemplo, describe un método para obtener $\text{Nd}(\text{Vers})_3$ sólido mediante la reacción entre $\text{Na}(\text{Vers})$ y $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ utilizando mezclas de metanol/agua como solvente: bajo estas condiciones, los productos obtenidos contienen hasta 5% en peso de ácido versático libre y cantidades variables de H_2O , en cualquier caso >0,1% en peso, en relación a las condiciones experimentales particulares utilizadas. Análogamente, las patentes US nº 6.054.563 y nº 6.090.926 describen un método para obtener $\text{Nd}(\text{Vers})_3$ sólido partiendo de las soluciones de hidrocarburos correspondientes que contienen H_2O (entre 0,005% y 3% en peso) y ácido versático libre (entre 0,005% y 12% en peso), en algunos casos una serie de agentes solubilizadores entre los que se añaden los mismos ácidos carboxílicos a las soluciones antes de la etapa de secado.

- Con respecto a la producción de soluciones de hidrocarburos que contienen carboxilatos de neodimio, se han seguido dos estrategias principales. La primera consiste en hacer reaccionar Nd_2O_3 directamente con el ácido carboxílico deseado, principalmente ácido versático o ácido nafténico, en presencia de cantidades catalíticas de HCl y en ocasiones se añaden cantidades variables de H_2O y/o sales de neodimio, tales como NdCl_3 o $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$, con el fin de facilitar la reacción. Se describen ejemplos válidos de dicho método de síntesis en las patentes US nº 4.710.553, US nº 5.686.371, los documentos EP 0 562 081, EP 0 968 992, las patentes US nº 6.111.082 y US nº 6.482.906. La cantidad de H_2O y ácido carboxílico presente en las soluciones finales no se mencionan en todos los casos en los ejemplos considerados, aunque los datos disponibles sugieren que, bajo estas condiciones, las proporciones molares de $\text{H}_2\text{O}/\text{Nd}$ y de ácido carboxílico/ Nd en las soluciones de hidrocarburos finales pueden variar entre 0,2 y valores de hasta 1,5. En algún caso, tal como en el documento EP 0 968 992 y la patente US nº 6.111.082, la cantidad de H_2O se ha reducido considerablemente mediante una destilación azeotrópica, aunque en ningún caso se describen operaciones destinadas a eliminar o reducir la cantidad de ácido carboxílico presente en las soluciones de $\text{Nd}(\text{Ver})_3$.

- Una segunda estrategia contempla una reacción entre las sales de neodimio, tales como, por ejemplo, NdCl_3 o $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$, con carboxilatos de sodio o ácidos carboxílicos en presencia de aminas, en agua como solvente. De esta manera, se forma el carboxilato de neodimio correspondiente y puede extraerse posteriormente con solventes orgánicos, tal como se indica en las patentes US nº 4.520.177 y nº 4.689.368, o el producto se obtiene directamente en una solución orgánica en el caso de que la reacción se lleve a cabo en presencia de una fase doble de $\text{H}_2\text{O}/\text{solvente orgánico}$, tal como se ejemplifica en las patentes US nº 5.220.045 y nº 6.111.082 y en el documento nº WO 02/076992.

- En particular, el documento nº WO 99/54335 describe una composición líquida de carboxilato de tierra rara y un procedimiento para preparar dicha composición líquida de carboxilato de tierra rara en la que se prepara una solución de carboxilato mediante la reacción del ácido carboxílico con una base en presencia de agua, seguido de la

reacción de la solución de carboxilato obtenida con un nitrato de tierra rara, produciendo el carboxilato de tierra rara en un medio solvente orgánico.

Dicho método de síntesis produce además soluciones de $\text{Nd}(\text{Vers})_3$ que contienen cantidades variables de ácido carboxílico libre y agua. La cantidad de este último en muchos casos se reduce mediante destilaciones azeotrópicas, aunque no se realizan operaciones para reducir la cantidad de ácido libre presente en las soluciones. Por el contrario, tal como se declara en la patente US nº 6.111.082 y en el documento nº WO 02/076992, resulta necesario añadir cantidades adicionales de agentes solubilizadores, entre los que se encuentran también los mismos ácidos carboxílicos, para permitir que las soluciones en hexano de $\text{Nd}(\text{Vers})_3$, obtenidas con este método, permanezcan estables durante periodos de tiempo prolongados.

El ácido carboxílico libre presente en las soluciones o en los productos sólidos basados en $\text{Nd}(\text{Vers})_3$ puede derivarse de la utilización de un exceso de dicho reactivo en la reacción de ataque del óxido correspondiente, mientras que el agua puede encontrarse presente tanto porque se utiliza como solvente, por ejemplo en soluciones entre sales de lantánidos y carboxilatos de sodio, y también porque se produce en las reacciones entre óxidos de lantánido (Ln_2O_3) y ácidos carboxílicos. En algunos casos, tal como se ha indicado anteriormente, se describe la adición de cantidades variables de ácido carboxílico con el propósito de mejorar la estabilidad de las soluciones en hidrocarburo de los carboxilatos de lantánido.

La presencia de cantidades variables y no reproducibles de ácido carboxílico y/o agua en las soluciones que contienen carboxilatos de lantánido puede provocar considerables desventajas durante la etapa de activación, antes de la polimerización, que normalmente incluye la utilización de agentes alquilantes, tales como, por ejemplo, alquilos de aluminio. Tal como es conocido por el experto en la materia, la presencia de sustancias que contienen hidrógenos ácidos, tal como en el caso de los ácidos carboxílicos y el agua, causa una reacción inmediata de hidrogenólisis del reactivo alquilante con la formación de los carboxilatos u óxidos correspondientes. De lo anterior se infiere que, en la formulación del sistema catalítico, debe utilizarse una cantidad más elevada de reactivo alquilante y, debido a que estos productos normalmente presentan un coste elevado en comparación con los demás componentes, esta operación incrementa considerablemente los costes relativos del sistema catalítico.

Además, al utilizar derivados basados en el aluminio como agentes alquilantes, los productos relativos de hidrogenólisis parcial que se obtienen mediante la reacción con ácidos carboxílicos y agua, consisten de carboxilatos de dialquil-aluminio y alumoxanos, respectivamente; estos productos normalmente son solubles en solventes hidrocarburo y, por lo tanto, pueden reaccionar con el sistema catalítico y modificar sus características, causando una reducción de la cinética de polimerización y modificando el perfil de la distribución de pesos moleculares del polibutadieno producido.

Por lo tanto, resulta evidente que sería deseable disponer de un método que permitiese la producción de soluciones de carboxilatos de lantánidos sin ácido carboxílico o agua en absoluto, o la cantidad más baja posible de los mismos, con el fin de optimizar el consumo de aluminio y mantener constantes las características del polibutadieno producido, y también resultaría útil disponer de un método analítico simple, rápido y no destructivo y fácil de utilizar para determinar directamente la cantidad residual de ácido carboxílico y agua, o posiblemente la suma de los dos productos, en dichas soluciones.

El solicitante ha encontrado ahora un método para regular la cantidad de ácido carboxílico y agua presente en soluciones de hidrocarburos de carboxilato de lantánido hasta su eliminación completa.

Por lo tanto, un objetivo de la presente invención se refiere a un método para la purificación de una solución de hidrocarburo derivada de la síntesis de un carboxilato de lantánido, que contiene dicho carboxilato e impurezas del ácido carboxílico correspondiente y/o agua, que comprende por lo menos una de las etapas siguientes:

a) tratar la solución de hidrocarburo, que contiene el carboxilato de lantánido, con una solución acuosa de una base, de manera que se obtiene un pH de la fase acuosa de entre 9,0 y 12,2

b) tratar la solución de hidrocarburo que contiene el carboxilato de lantánido con un sólido seleccionado de entre Na_2SO_4 , MgSO_4 , $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$, tamices moleculares de 3 Å, tamices moleculares de 4 Å, tamices moleculares de 5 Å y tamices moleculares 13X.

En el caso de que la solución que contiene el carboxilato se someta a ambas formas de tratamiento, el tratamiento de la etapa (a) se lleva a cabo en primer lugar y la solución resultante se somete a continuación al tratamiento de la etapa (b).

En la etapa (a), se añade la solución de base a la solución de hidrocarburo hasta que el valor del pH de la fase acuosa permanezca establemente dentro del intervalo reivindicado. El pH de la fase acuosa preferentemente se encuentra comprendido dentro del intervalo de entre 10,5 y 12,0, todavía más preferentemente de entre 11,0 y 11,8. La solución acuosa utilizada, que contiene la base, preferentemente presenta una concentración de entre 0,01 y 2 M. Al final del tratamiento de la etapa (a), se separa la fase orgánica de la fase acuosa.

La selección, en la etapa (a), del intervalo de pH particular reivindicado permite la purificación de una solución de hidrocarburo que contiene un carboxilato de lantánido mediante salificación y eliminación de dicha fase orgánica del ácido carboxílico en exceso o posiblemente no reaccionado, al final de la síntesis del carboxilato de lantánido que utiliza dicho ácido como reactivo de partida. Resulta completamente inesperado que, mediante la puesta en contacto de las soluciones de hidrocarburo que contienen un carboxilato de lantánido con una fase acuosa fuertemente básica, según el procedimiento de la presente invención, no resulte influida la estabilidad de dichas soluciones, ya que no se forman productos insolubles y tampoco se produce formación de productos mixtos, en los que una fracción de los ligandos de carboxilato, inicialmente presentes en el lantánido, resulta sustituida por grupos óxido o hidróxido.

Pueden utilizarse las bases siguientes en la etapa (a) de la presente invención: hidróxidos y óxidos de metales alcalinos y alcalino-térreos, amoníaco y aminas orgánicas, tales como, por ejemplo, metilamina, dimetilamina, trimetilamina, etilamina, propilamina, butilamina y piridina. Según un aspecto preferente, se utiliza hidróxido sódico o hidróxido potásico, todavía más preferentemente hidróxido sódico.

La solución de hidrocarburo preferentemente es una solución ciclohexánica.

Los ácidos carboxílicos que pueden eliminarse, mediante el procedimiento de la presente invención, de las soluciones del carboxilato de lantánido correspondiente, pueden ser ácidos C2-C40, seleccionados de entre alifáticos, cicloalifáticos, alicíclicos y aromáticos, mono- y poli-carboxílicos, preferentemente C6-C20, todavía más preferentemente C8-C12. Son ejemplos típicos de ácidos que pueden tratarse mediante el procedimiento de la presente invención, ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácido isobutírico, ácido pivalico, ácido 2-metilbutanoico, ácido 3-metilbutanoico, ácido ciclohexano-carboxílico, ácido 1,4-ciclohexano-dicarboxílico, ácido 1,2-ciclohexano-dicarboxílico, ácido benzoico, ácido ciclohexil-acético, ácido fenil-acético, ácido 3,5-dimetil-hexanoico, ácido 2-etil-hexanoico, ácido 3-etil-hexanoico, ácido octanoico, ácido iso-octanoico, ácido versático (mezcla de ácidos carboxílicos que pueden encontrarse en el mercado con una fracción C10 predominante y con un número ácido generalmente de entre 310 y 325 mg de KOH/g), ácidos nafténicos (mezcla de ácidos carboxílicos que puede encontrarse en el mercado, con un número ácido generalmente de entre 160 y 300 g de KOH/g), ácido láurico, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido oleico y ácido linoleico.

Los ácidos son preferentemente: ácido versático, ácido nafténico y ácido 2-etil-hexanoico. Las impurezas de otros ácidos carboxílicos posiblemente presentes en solución, tales como, por ejemplo, ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácido esteárico, presentes individualmente o en una mezcla de los mismos, en soluciones de, por ejemplo, versatato de neodimio, naftenato de neodimio o 2-etil-hexanoato de neodimio, también son eficazmente eliminadas de la solución de hidrocarburo mediante el procedimiento de la presente invención.

Las soluciones de carboxilato de lantánido que pueden tratarse con el método de la presente invención pueden ser, por ejemplo, soluciones de neodimio, praseodimio, gadolinio, carboxilatos de lantano y cualquiera mezcla de los mismos. En particular, las soluciones de hidrocarburo que contienen versatato de neodimio, naftenato de neodimio, 2-etilhexanoato de neodimio pueden tratarse convenientemente mediante el procedimiento de la presente invención.

La etapa b) permite la purificación de la solución de hidrocarburo de carboxilato de lantánido mediante la eliminación del agua contenida en dichas soluciones. La solución de hidrocarburo preferentemente es una solución ciclohexánica. Los materiales sólidos utilizados en la etapa b) se añaden directamente a dicha solución de hidrocarburo: su completa insolubilidad bajo estas condiciones y el hecho de que su reacción con H₂O no genera otros productos garantizan que no existe contaminación de las soluciones de carboxilato de lantánido.

Inesperadamente, el tratamiento de la etapa b) no provoca la precipitación o adsorción física o química del metal sobre la superficie sólida, la cantidad completa de carboxilato de lantánido que se encuentra presente, permanece en solución.

Los tamices moleculares de 3 Å se caracterizan mediante la fórmula $K_nNa_{12-n}[(AlO_2)_{12}(SiO_2)_{12}]$, los tamices moleculares de 4 Å mediante la fórmula $Na_{12}[(AlO_2)_{12}(SiO_2)_{12}]$, los tamices moleculares de 5 Å mediante la fórmula $Ca_nNa_{12-2n}[(AlO_2)_{12}(SiO_2)_{12}]$ y los tamices moleculares 13X mediante la fórmula $Na_{86}[(AlO_2)_{86}(SiO_2)_{106}]$. Según un aspecto preferido de la presente invención, se utilizan tamices moleculares de 3 Å, tamices moleculares de 4 Å o una mezcla de los mismos, todavía más preferentemente se utilizan tamices moleculares de 3 Å.

La cantidad de H₂O expresada en moles/litro, inicialmente presente en las soluciones de carboxilato de lantánido depende del método de síntesis utilizado y, debido a que el agua se une químicamente al carboxilato, depende también de la concentración del lantánido. Por lo tanto, puede resultar más significativo expresar la cantidad de agua presente en la solución como la proporción molar H₂O/Ln y en consecuencia ésta última puede variar entre 0,5 y valores de aproximadamente 1,4 a 1,5. La totalidad de dichas soluciones puede tratarse fácilmente, según el procedimiento de la presente invención, hasta obtener una proporción H₂O/Ln mucho más baja que la proporción de partida, al final del tratamiento.

La cantidad de H₂O residual en las soluciones de hidrocarburo de los carboxilatos de lantánido se reduce con el incremento de la proporción en peso inicial de H₂O y producto sólido utilizada y del tiempo de contacto entre sólido y solución. En consecuencia, según un aspecto preferido de la presente invención, la solución de hidrocarburo que contiene el carboxilato de lantánido se hace circular en continuo, mediante la utilización de una bomba adecuada, por una columna con las dimensiones apropiadas, llena con uno de los productos sólidos indicados en la etapa b). Preferentemente se utilizan tamices moleculares de 3 Å, tamices moleculares de 4 Å o una mezcla de los mismos, todavía más preferentemente se utilizan tamices moleculares de 3 Å.

Las etapas a) y/o b) del procedimiento de la presente invención pueden repetirse varias veces con el fin de obtener el grado de pureza deseado de la solución de carboxilato de lantánido, en lo que respecta al contenido de agua y/o ácido carboxílico.

Con el método de la presente invención resulta posible obtener soluciones de hidrocarburo de carboxilato de lantánido en las que las proporciones molares de lantánido a sustancias protogénicas, tales como agua y ácido carboxílico, se encuentran en el rango del límite de detección de las técnicas analíticas normales, típicamente: $\text{Ln}/\text{H}_2\text{O} > 60$ y $\text{Ln}/\text{RCOOH} > 100$. Las soluciones obtenidas según el procedimiento de la presente invención pueden utilizarse sin modificación para los procedimientos de polimerización posteriores sin necesidad de etapas de evaporación de solvente bajo alto vacío tales como los descritos en documentos de la técnica anterior. Además, se ha descubierto que, inesperadamente con respecto a lo descrito en la patente US nº 6.111.082, las soluciones en ciclohexano de carboxilato de lantánido, en particular de versatato de neodimio, obtenidas mediante el procedimiento de purificación de la presente invención, en el que se encuentran prácticamente ausentes el agua y ácidos, se ha demostrado que son indefinidamente estables en el tiempo y, en la práctica, tampoco se observa precipitación del producto tras varias semanas.

Los métodos de purificación descritos anteriormente pueden utilizarse para cualquier solución de carboxilato de lantánido que contenga ácido carboxílico y/o agua, con independencia del método de síntesis utilizado. Según el método de la presente invención, pueden tratarse soluciones de ciclohexano de Nd(Vers)₃, obtenidas mediante la reacción de Nd₂O₃ y ácido versático, tal como se ha indicado, por ejemplo en la patente US nº 5.686.371, el documento EP 0 562 081 o el documento EP 0 968 992. De manera similar, pueden tratarse soluciones de ciclohexano de Nd(Vers)₃, obtenidas mediante la reacción de NdCl₃ con Na(Vers), tal como se indica en, por ejemplo, en las patentes US nº 4.520.177 o nº 6.111.082. La posibilidad de presentar soluciones de carboxilatos de lantánido con un contenido de agua y/o ácido versático que puede regularse, utilizando el método de la presente invención, hasta obtener muestras de producto prácticamente libres de agua y ácido carboxílico, también permite, en caso necesario, la preparación, mediante una evaporación simple del solvente a presión reducida, utilizando equipos normales bien conocidos por el experto en el campo, de carboxilatos de lantánido sólidos con un grado de pureza correspondiente al de la solución de partida.

La consecución del grado de pureza deseado puede seguirse y controlarse mediante nuevos métodos de análisis basándose en la utilización de parámetros adecuados y particulares de espectroscopia de IR o espectroscopia en la región visible.

En particular, los nuevos métodos permiten medir la cantidad de ácido carboxílico y/o agua directamente presentes en las soluciones que contienen carboxilatos de lantánido, tras calibraciones adecuadas, de una manera no destructiva.

Haciendo referencia a la espectroscopia de IR, se ha encontrado de hecho que en los espectros de IR y más concretamente en la región de entre 1.800 y 1.475 cm⁻¹, la adición de cantidades progresivas de ácido carboxílico a soluciones de hidrocarburo de referencia del carboxilato de lantánido puro correspondiente, causa una reducción de la intensidad de la banda a 1.514 cm⁻¹, que es característica del carboxilato de lantánido y corresponde al ligando carboxilato unido mediante puente a tres centros de lantánido, y el incremento en paralelo de una banda de absorción en 1.560 cm⁻¹, conjuntamente con dos bandas en 1.663 y 1.700 cm⁻¹.

La banda a 1.560 cm⁻¹ se atribuye al ligando carboxilato unido mediante puente entre dos centros de lantánido, mientras que las dos bandas en 1.663 y 1.700 cm⁻¹ se atribuyeron al ácido carboxílico coordinado con un único centro de lantánido y al ácido carboxílico libre en exceso, respectivamente.

Las áreas de las bandas de absorción centradas en 1.700 y 1.663 cm⁻¹, para cada una de las soluciones de referencia, divididas por la concentración del lantánido presente en cada una de las soluciones de referencia, se indica en un gráfico con respecto a la proporción molar de ácido carboxílico correspondiente/lantánido: la curva obtenida de esta manera permite el cálculo del contenido de ácido carboxílico de cualquier solución derivada de la síntesis del carboxilato de lantánido correspondiente, que contiene el carboxilato y dicho ácido como impureza.

Se ha descubierto que la adición de agua a soluciones de hidrocarburo del carboxilato de lantánido puro correspondiente causa en el espectro de IR una reducción de la intensidad de la banda de 1.514 cm⁻¹ característica del carboxilato de lantánido y correspondiente al ligando de carboxilato que se encuentra unido mediante puente a tres centros de lantánido, y el incremento en paralelo de una banda de absorción en 1.560 cm⁻¹, conjuntamente con

una banda en 1.685 cm^{-1} . La banda en 1.560 cm^{-1} se atribuyó al ligando de carboxilato que se encuentra unido mediante puente entre dos centros de lantánido, mientras que la banda de 1.685 cm^{-1} se atribuyó al carboxilato protonado reversiblemente por agua, con formación de ácido carboxílico coordinado con neodimio.

La zona de la banda de absorción centrada en 1.685 cm^{-1} , para cada una de las soluciones de referencia, dividida por la concentración molar del lantánido presente en la solución, se muestra en un gráfico con respecto a la proporción molar de H_2O /lantánido correspondiente. La curva permite el cálculo del contenido de agua de cualquier solución derivada de la síntesis de un carboxilato de lantánido que contiene agua como impureza.

Según lo anteriormente expuesto, un objeto de la presente invención se refiere a un método para determinar el contenido de ácido carboxílico y/o agua de una solución del carboxilato de lantánido correspondiente, que contiene dicho ácido y/o agua como impurezas, que comprende las etapas siguientes:

1) medir la concentración molar de lantánido en la solución $[\text{Ln}]$,

2) registrar el espectro de IR de la solución y calcular la proporción $\text{IA}/[\text{Ln}]$, mediante la división del área correspondiente a la absorción dentro del intervalo de 1.750 a 1.600 cm^{-1} (IA), resuelto previamente en las bandas relativas de agua y ácido, en caso de hallarse ambos presentes, por la concentración molar de lantánido,

3) obtener, para el valor o los valores obtenidos en el punto 2) anterior, el valor correspondiente de la proporción molar de ácido carboxílico/lantánido y/o agua/lantánido utilizando la curva de calibración relativa construida, indicando en las abscisas las diferentes proporciones molares de ácido carboxílico/lantánido o agua/lantánido de soluciones de referencia que contienen cantidades conocidas de ácido carboxílico y lantánido o de agua y lantánido y en la ordenada los valores de la proporción $\text{IA}/[\text{Ln}]$ correspondiente a dichas soluciones de referencia, en las que IA es el área de las bandas de absorción de IR dentro del intervalo de 1.750 a 1.600 cm^{-1} para cada solución de referencia, medido bajo las mismas condiciones que en la etapa 2) mientras que $[\text{Ln}]$ es la concentración relativa de lantánido.

Por lo tanto, según un aspecto preferente de la presente invención resulta posible, en particular, determinar el contenido de ácido carboxílico de una solución del carboxilato de lantánido correspondiente que contiene dicho ácido como impureza, mediante un método que comprende las etapas siguientes:

1) medir la concentración molar de lantánido en la solución $[\text{Ln}]$,

2) registrar el espectro de IR de la solución y calcular la proporción $\text{IA}/[\text{Ln}]$ mediante división de la zona de las bandas de absorción centradas en 1.700 y 1.663 cm^{-1} (IA) por la concentración molar de lantánido,

3) obtener, para el valor obtenido en el punto 2) anterior, el valor correspondiente de la proporción molar de ácido carboxílico/lantánido, que puede convertirse en los moles relativos de ácido carboxílico mediante multiplicación por $[\text{Ln}]$, utilizando una curva de calibración construida indicando en las abscisas las diferentes proporciones molares de ácido carboxílico/lantánido de soluciones de referencia que contienen cantidades conocidas de ácido carboxílico y lantánido y en la ordenada los valores de la proporción de la proporción $\text{IA}/[\text{Ln}]$ correspondiente a dichas soluciones de referencia, en las que IA es la zona de las bandas de absorción de IA centradas en 1.700 y 1.663 cm^{-1} para cada solución de referencia, registradas bajo las mismas condiciones que en la etapa 2), mientras que $[\text{Ln}]$ es la concentración relativa de lantánido.

La preparación de soluciones de referencia de carboxilato de lantánido que contienen cantidades diferentes y controladas de ácido carboxílico como impureza puede llevarse a cabo mediante cualquier método conocido.

Deben utilizarse las mismas condiciones, en particular la misma celda a una profundidad conocida, para registrar el espectro de IR en la etapa 2) y los espectros de IR para preparar la curva de calibración en la etapa 3).

El método descrito anteriormente preferentemente se utiliza para soluciones que contienen carboxilato de neodimio como carboxilato de lantánido. Para una mejor comprensión de lo descrito anteriormente, la figura 1 representa, en particular, el espectro de IR de una solución ciclohexánica de $\text{Nd}(\text{Vers})_3$ puro (línea de puntos) y el espectro de IR obtenido tras la adición, a la misma solución, de ácido versático (línea discontinua, proporción molar de $\text{Nd}(\text{Vers})_3/\text{VersH}$ de 1:1,47), mientras que la figura 2a muestra una curva de calibración para determinar, mediante espectroscopía de IR, el contenido de ácido versático en una solución de $\text{Nd}(\text{Vers})_3$, la construcción de la cual se describe en los ejemplos que aparecen en la parte experimental de la presente solicitud de patente.

Según otro aspecto preferido de la presente invención resulta posible, en particular, determinar el contenido de agua de una solución que contiene un carboxilato de lantánido y agua como impureza, mediante un método que incluye las etapas siguientes:

1) medir la concentración molar de lantánido en la solución $[\text{Ln}]$,

2) registrar el espectro de IR de la solución y calcular la proporción $IA/[Ln]$ mediante la división de la zona de la banda de absorción centrada en 1.685 cm^{-1} (IA) por la concentración molar de lantánido,

3) obtener, para el valor obtenido en el punto 2) anterior, el valor correspondiente de la proporción molar agua/lantánido, que puede convertirse en los moles relativos de agua, mediante multiplicación por $[Ln]$, utilizando una curva de calibración construida indicando en las abscisas las diferentes proporciones molares de agua/lantánido de soluciones de referencia que contienen cantidades conocidas de agua y lantánido, y en la ordenada los valores de la proporción $IA/[Ln]$ correspondientes a dichas soluciones de referencia, en la que IA es la zona de la banda de absorción de IR en 1.685 cm^{-1} para cada solución de referencia, registrada bajo las mismas condiciones que en la etapa 2) y $[Ln]$ es la concentración relativa de lantánido.

La preparación de soluciones de referencia de carboxilato de lantánido que contienen cantidades diferentes y controladas de agua como impureza puede llevarse a cabo utilizando cualquier método conocido.

Deben utilizarse las mismas condiciones, en particular la misma celda a una profundidad conocida, para registrar el espectro de IR en la etapa 2) y los espectros de IR para preparar la curva de calibración en la etapa 3).

El método descrito anteriormente para medir el contenido de agua preferentemente se utiliza para soluciones que contienen carboxilato de neodimio. Para una mejor comprensión de lo descrito anteriormente, la figura 1 muestra, además del espectro de IR de una solución ciclohexánica de $Nd(Vers)_3$ puro (línea de puntos), el espectro de IR obtenido tras la adición de agua, a la misma solución (línea continua, proporción molar de $Nd(Vers)_3/H_2O$ de 1:1,5), mientras que la figura 2a muestra una curva de calibración para determinar, mediante espectroscopía de IR, el contenido de agua en una solución de $Nd(Vers)_3$, la construcción de la cual se describe en los ejemplos de la presente solicitud de patente.

Resulta posible obtener el perfil del espectro dentro del intervalo de entre 1.750 y 1.600 cm^{-1} de muestras de carboxilato de lantánido que contienen cantidades desconocidas de ácido carboxílico y agua, por ejemplo carboxilato de neodimio, en las diversas bandas componente, mediante un procedimiento matemático simple de "ajuste de curva" (realizado utilizando software común para la elaboración de espectros conocido por expertos técnicos, tal como el descrito en GRAMS/AI de Thermo Electron Corporation): ácido carboxílico y agua se calculan claramente a partir de la zona de las bandas obtenidas de esta manera, basándose en las curvas de calibración preparadas previamente.

La consecución del grado de pureza deseado para las soluciones de carboxilatos de lantánido también puede detectarse y controlarse mediante un nuevo método de análisis basado en la utilización de parámetros de espectroscopía particulares y adecuados en la región visible.

En particular, el método permite, tras una calibración adecuada, el cálculo de la cantidad de ácido carboxílico y/o agua contenido directamente en soluciones de carboxilatos de lantánido, de una manera no destructiva: el solicitante ha encontrado, de hecho, que en los espectros de absorción en la región visible y del infrarrojo cercano, en particular en la zona de 400 y 950 nm , en la que normalmente cada lantánido presenta las bandas de absorción electrónica, referentes a las transiciones f-f, la adición progresiva de agua y/o ácido carboxílico a soluciones de hidrocarburo del carboxilato de lantánido puro correspondiente, causa un incremento considerable de la intensidad de dichas bandas de carboxilato de lantánido. La variación de la intensidad se interpretó como evidencia del diferente tipo de coordinación de los ligandos carboxilato con el centro de lantánido, causado por la reacción con agua y ácido carboxílico, es decir, a la variación del tipo de coordinación del ligando carboxilato, de la unión mediante puente con tres centros de lantánido a unión mediante puente entre dos centros de lantánido o la coordinación con un único centro de lantánido. El valor de las áreas de las bandas del espectro, en particular de la banda más intensa, proporciona por lo tanto la medición de la cantidad de ácido y/o agua presente en la solución de carboxilato de lantánido.

Por lo tanto, un objeto de la presente invención se refiere a un método para determinar el contenido de ácido carboxílico y/o agua de una solución del carboxilato de lantánido correspondiente que contiene dicho ácido y/o agua como impurezas, que comprende las etapas siguientes:

1) medir la concentración molar de lantánido en la solución $[Ln]$,

2) registrar el espectro visible de la solución y calcular la proporción $IA/[Ln]$ mediante la división del área de una de las bandas del espectro del carboxilato de lantánido (IA), preferentemente la banda más intensa, por la concentración molar de lantánido,

3) obtener, para el valor obtenido en el punto 2) anterior, el valor correspondiente del ácido carboxílico/lantánido y/o de agua/lantánido, con la utilización de una curva de calibración construida indicando en las abscisas las diferentes proporciones molares de ácido carboxílico/lantánido o de agua/lantánido de soluciones de referencia que contienen cantidades conocidas de ácido carboxílico y lantánido o de agua y lantánido, y en la ordenada los valores de la proporción $IA/[Ln]$ correspondientes a dichas soluciones de referencia, en la que IA es la zona de la

banda de absorción a la misma longitud de onda que la utilizada en la etapa 2) y que ha sido registrada bajo las mismas condiciones que en la etapa 2), y $[Ln]$ es la concentración relativa de lantánido.

Según un aspecto preferido de la presente invención, resulta posible, en particular, determinar el contenido de ácido carboxílico de una solución del carboxilato de lantánido correspondiente que contiene dicho ácido como impureza, que comprende las etapas siguientes:

1) medir la concentración molar de lantánido en la solución $[Ln]$,

2) registrar el espectro visible de la solución y calcular la proporción $IA/[Ln]$ mediante la división del área de una de las bandas del espectro del carboxilato de lantánido (IA), preferentemente la banda más intensa, por la concentración molar de lantánido,

3) obtener, para el valor obtenido en el punto 2) anterior, el valor correspondiente del ácido carboxílico/lantánido, que puede convertirse en los moles relativos de ácido, mediante la multiplicación por $[Ln]$, con la utilización de una curva de calibración construida indicando en las abscisas las diferentes proporciones molares de ácido carboxílico/lantánido de soluciones de referencia que contienen cantidades conocidas de ácido carboxílico y lantánido, y en la ordenada los valores de la proporción $IA/[Ln]$ correspondientes a dichas soluciones de referencia, en la que IA es la zona de la banda de absorción a la misma longitud de onda que la utilizada en la etapa 2) y que ha sido registrada bajo las mismas condiciones que en la etapa 2), y $[Ln]$ es la concentración relativa de lantánido.

La preparación de las soluciones de referencia de carboxilato de lantánido que contienen cantidades diferentes y controladas de ácido carboxílico como impureza, puede llevarse a cabo mediante cualquier método conocido.

Las mismas condiciones, en particular la misma celda a una profundidad conocida, deben utilizarse para el registro del espectro visible en la etapa 2) y los espectros visibles para preparar la curva de calibración en la etapa 3).

En particular, para el neodimio, la banda utilizada preferentemente para obtener una medición de la cantidad de ácido carboxílico en una solución de carboxilato de neodimio es la centrada en torno a 584 nm [asignada a la transición ${}^4G_{5/2}({}^2G_{7/2}) \leftarrow {}^4I_{9/2}$, según se muestra en A. Kumar, D.K. Rai y S.B. Rai, Spectrochimica Acta, parte A, volumen 58:1379-1387, 2002].

La figura 3 muestra el espectro en la región visible de una solución en ciclohexano de $Nd(Vers)_3$ puro (línea de puntos) y el espectro obtenido tras la adición de ácido versático (línea discontinua, proporción molar $Nd(Vers)_3/VersH$, 1:1,47).

La figura 4 representa una curva de calibración para determinar, mediante espectroscopía visible, el contenido de ácido versático en una solución de $Nd(Vers)_3$, la concentración de la cual se describe en los ejemplos de la presente solicitud de patente (- ■ -).

Según otro aspecto preferido de la presente invención, resulta posible determinar el contenido de agua de una solución de carboxilato de lantánido que contiene agua como impureza, que incluye las etapas siguientes:

1) medir la concentración molar de lantánido en la solución $[Ln]$,

2) registrar el espectro visible de la solución y calcular la proporción $IA/[Ln]$ mediante la división del área de una de las bandas del espectro del carboxilato de lantánido (IA) considerado, preferentemente la banda más intensa, por la concentración molar de lantánido,

3) obtener, para el valor obtenido en el punto 2) anterior, el valor correspondiente de $H_2O/lantánido$, utilizando la curva de calibración construida indicando en las abscisas las diferentes proporciones molares de agua/lantánido de soluciones de referencia que contienen cantidades conocidas de agua y lantánido, y en la ordenada los valores de la proporción $IA/[Ln]$ correspondientes a dichas soluciones de referencia, en la que IA es el área de cada solución de referencia, de la banda a la misma longitud de onda que la utilizada en la etapa 2) y que ha sido registrada bajo las mismas condiciones que en la etapa 2), y $[Ln]$ es la concentración relativa de lantánido.

Deben utilizarse las mismas condiciones, en particular la misma celda a una profundidad conocida, para registrar el espectro visible en la etapa 2) y los espectros para preparar la curva de calibración en la etapa 3).

La preparación de las soluciones de referencia de carboxilato de lantánido que contienen cantidades diferentes y controladas de agua como impureza, puede llevarse a cabo mediante cualquier método conocido.

En particular, también en el presente caso, para el neodimio la banda utilizada preferentemente es la centrada en torno a 584 nm [asignada a la transición de ${}^4G_{5/2}({}^2G_{7/2}) \leftarrow {}^4I_{9/2}$ según lo indicado en A. Kumar, D.K. Rai y S.B. Rai, Spectrochimica Acta, parte A, volumen 58:1379-1387, 2002].

La figura 3 muestra el espectro en la región visible de una solución en hexano de Nd(Vers)₃ puro (línea de puntos) y el espectro obtenido tras la adición de agua a la misma solución (línea discontinua, proporción molar de Nd(Vers)₃/H₂O: 1:1,5).

La figura 4 muestra una curva de calibración para determinar, mediante espectroscopía visible, el contenido de agua en una solución de Nd(Vers)₃, la contribución de la cual se indica en los ejemplos de la presente solicitud de patente (- ◆ -).

En el caso de que tanto agua como ácido versático se encuentren ambos presentes, pueden estimarse los límites superior e inferior de la suma de concentraciones molares relativas, utilizando la curva del ácido, el efecto del cual es más débil, y la curva del agua, el efecto del cual es más fuerte, respectivamente. En el caso de que tanto agua como ácido se encuentren contenidos en las soluciones como impurezas, a mayor diferencia entre las concentraciones de agua y ácido, más precisa será la evaluación de sus concentraciones mediante espectroscopía visible.

Un objeto adicional de la presente invención se refiere al procedimiento de purificación de la presente invención, en el que el contenido inicial de solución de hidrocarburo derivada de la síntesis de carboxilato de lantánido en términos de agua o ácido carboxílico y/o la consecución de la pureza deseada en términos de contenido de agua o ácido carboxílico, son seguidos, controlados y verificados mediante uno o más de los métodos analíticos reivindicados anteriormente.

Ejemplos

Las técnicas analíticas y métodos de caracterización brevemente descritos y presentados posteriormente en la presente memoria se utilizaron en los ejemplos siguientes.

Las mediciones llevadas a cabo mediante espectroscopía de IR mencionadas en los ejemplos, posteriormente, se llevaron a cabo utilizando un espectrofotómetro de transmisión Nicolet Nexus, utilizando una celda para líquidos con un camino óptico de 0,005 cm, dotado de canales para CaF₂ y mediante carga de las soluciones bajo condiciones anhidras.

Las mediciones realizadas mediante espectroscopía visible y mencionadas en los ejemplos siguientes se llevaron a cabo utilizando un espectrofotómetro Perkin Elmer (modelo Λ-19) utilizando celdas de cuarzo Suprasil con un camino óptico de 1 cm y tapón de rosca o tapa para permitir la carga y conservación de la muestra bajo condiciones anhidras.

Las mediciones de peso molecular de los polímeros se llevaron a cabo mediante cromatografía de permeación en gel (CPG). Los análisis de las muestras se llevaron a cabo en tetrahidrofurano (estabilizado con Irganox) a 40°C utilizando un refractómetro diferencial Waters como detector. La separación cromatográfica se consiguió con un conjunto de columnas PL-MIXED, estableciendo un caudal de eluyente de 1 ml/min. Los datos se adquirieron y se procesaron utilizando el software Maxima 820 versión 3.30 (Millipore) y la determinación de la masa molecular se llevó a cabo utilizando el método de calibración universal ($k=0,000212$, $\alpha=0,739$).

Se utilizaron los reactivos comerciales presentados a continuación en las preparaciones descritas en los ejemplos:

*** óxido de neodimio, Nd ₂ O ₃	STREM
*** carbonato de neodimio, Nd ₂ (CO ₃) ₃	STREM
*** ácido clorhídrico, HCl (normex)	C. ERBA
*** hidróxido sódico, NaOH (normex)	C. ERBA
*** tamices moleculares (3 Å)	ALDRICH
*** alúmina básica (pellets)	ALDRICH
*** ácido versático	SHELL

Los reactivos y/o solventes utilizados y no indicados anteriormente son los utilizados comúnmente en técnicas de laboratorio y a escala industrial y pueden encontrarse fácilmente en las instalaciones de los operadores comerciales especializados en la materia.

Ejemplo 1: preparación de Nd(Vers)₃ a partir de NdCl₃ y NaVers

a) Preparación de una solución acuosa de NdCl₃

Se cargaron 4,21 g de Nd₂O₃ (25,02 mgA) y 20 ml de H₂O en un matraz de 250 ml, dotado de agitación magnética. Se amalgamó la mezcla dejándola bajo agitación suave durante aproximadamente 10 minutos, seguido de la adición de 73,9 ml de HCl (1 M) mediante la utilización de una bureta de titulación y la mezcla entera se mantuvo bajo

agitación a temperatura ambiente durante 3 h. Al final de esta etapa se obtuvo una solución acuosa de color azul pálido ligeramente turbia con un pH de 6,9. Tras filtrar para eliminar las trazas de Nd_2O_3 no reaccionado, la solución se llevó a volumen en un matraz calibrado de 250 ml y se utilizó en las preparaciones descritas a continuación en la presente memoria. $[\text{Nd}]=0,0985$ (rendimiento de 99,4% con respecto al HCl).

b) Preparación de una solución acuosa de versatato sódico (NaVers)

Se cargaron 12,7 g de ácido versático (73,7 mmoles) y aproximadamente 20 ml de H_2O en un matraz de 250 ml, dotado de un agitador magnético, se formaron dos fases debido a la pobre solubilidad del ácido versático en agua. Se añadieron 73,9 ml de NaOH (1 M), en aproximadamente 30 minutos, a la mezcla mantenida bajo agitación a temperatura ambiente, obteniendo de esta manera una solución acuosa ligeramente opalescente con un pH de 11,4. A continuación se filtró la solución y se llevó a volumen en un matraz calibrado y se utilizó en las preparaciones descritas posteriormente en la presente memoria. $[\text{Na}(\text{Vers})]=0,296$ M, calculado a partir de los equivalentes de NaOH utilizados.

c) Preparación de $\text{Nd}(\text{Vers})_3$

Se transfirieron 80 ml de una solución acuosa de NdCl_3 ($[\text{Nd}]=0,0985$ M, 7,88 mmoles), obtenidos tal como se ha indicado en el punto (a) anterior y 80 ml de ciclohexano a un matraz de 250 ml provisto de un agitador magnético. Se añadieron 79,5 ml de solución acuosa de NaVers (23,5 mmoles), preparados tal como se indica en el punto (b), mediante un embudo de adición, a la mezcla obtenida de esta manera, mantenida bajo agitación a temperatura ambiente. Al final de la adición, la mezcla se agitó vigorosamente durante 10 minutos adicionales y después se transfirió a un embudo de separación. Tras decantar, la fase acuosa subyacente se eliminó y la fase orgánica residual se lavó con agua (2x50 ml). De esta manera se recuperaron 75 ml de una solución en ciclohexano de $\text{Nd}(\text{Vers})_3$ con $[\text{Nd}]=0,089$ M.

Ejemplo 2a: construcción de una curva de calibración para determinar mediante espectroscopía visible el contenido de agua o ácido versático en una solución de $\text{Nd}(\text{Vers})_3$

El $\text{Nd}(\text{Vers})_3$ sólido utilizado en el presente ejemplo se preparó mediante secado de la solución en ciclohexano preparada en el ejemplo 1, anteriormente, y secando el producto obtenido bajo alto vacío a una temperatura de entre 60°C y 80°C durante 18 horas.

La muestra sólida resultante de dicho tratamiento de secado presentaba una $\text{H}_2\text{O}/\text{Nd}\leq 0,002$ (proporción molar), obtenida con la titulación de Karl-Fisher y $\text{VersH}/\text{Nd}\leq 0,001$ (proporción molar), obtenida mediante titulación ácido-base.

Se cargaron 0,3139 g de $\text{Nd}(\text{Vers})_3$ sólido, obtenidos tal como se ha indicado anteriormente, y 9,225 g de ciclohexano, en un tubo de Schlenk conectado a línea, dotado de agitador magnético. La mezcla se dejó bajo agitación durante 24 horas a temperatura ambiente con el fin de obtener una solución homogénea con $[\text{Nd}]=0,042$ M. Se introdujeron seis porciones iguales de la solución obtenida de esta manera en el mismo número de tubos de Schlenk conectados a línea, dotados de agitador magnético y se añadió a cada tubo de Schlenk la cantidad adecuada de ácido versático utilizando una microjeringa. Las soluciones preparadas de esta manera presentaban un contenido de ácido versático, calculado como la proporción molar VersH/Nd , de entre 0 y 1,47, en particular, en las diversas soluciones la proporción molar VersH/Nd era de 0,0 - 0,10 - 0,22 - 0,55 - 0,80 - 1,47. Tras mantenerlas bajo agitación a temperatura ambiente durante 15 minutos, se transfirieron a las celdas de cuarzo específicas y se registró el espectro entre 500 y 700 nm. La zona de la banda de absorción centrada en 584 nm (Al (584)) dividida por la concentración molar de Nd presente ($[\text{Nd}]$) se indica en un gráfico con respecto a la proporción molar VersH/Nd para las diversas soluciones analizadas. Los resultados obtenidos se especifican en la figura 4, en la que [A] se refiere a [VersH], conjuntamente con la curva de calibración correspondiente de ecuación $Y_{\text{ácido}}=-12,13X^2 + 77,21X + 71,47$ (- ■ -).

Mediante un procedimiento completamente análogo al descrito anteriormente se prepararon siete soluciones en ciclohexano de $\text{Nd}(\text{Vers})_3$ con $[\text{Nd}]=0,042$ M con un contenido de H_2O , calculado como proporción molar $\text{H}_2\text{O}/\text{Nd}$, de entre 0 y 1,5, en particular, en las diversas soluciones la proporción molar $\text{H}_2\text{O}/\text{Nd}$ eran de 0,0 - 0,12 - 0,20 - 0,50 - 0,80 - 1,00 - 1,50, y se registró el espectro de 500 a 700 nm. También en este caso se indica la zona de la banda de absorción centrada en 584 nm, dividida por la concentración molar de Nd presente, en un gráfico con respecto a la proporción molar $\text{H}_2\text{O}/\text{Nd}$, para las diversas soluciones analizadas.

Los resultados obtenidos se especifican en la figura 4, en la que [A] se refiere a $[\text{H}_2\text{O}]$, conjuntamente con la curva de calibración correspondiente de ecuación $Y_{\text{H}_2\text{O}}=-76,13X^2 + 210,61X + 76,32$ (- ◆ -).

Las curvas indicadas en la figura 4 permiten determinar la proporción molar $[\text{A}]/[\text{Nd}]$, mediante espectroscopía visible, en la que A=ácido versático o H_2O , en soluciones en ciclohexano de $\text{Nd}(\text{Vers})_3$, conociendo el valor relativo de la zona de la banda de absorción centrada en 584 nm y se midió Al(584) bajo las mismas condiciones utilizadas

para la construcción de la curva de calibración.

Ejemplo 2b: construcción de una curva de calibración para determinar mediante espectroscopía de IR el contenido de agua o ácido versático en una solución de Nd(Vers)₃

Se preparó el Nd(Vers)₃ sólido utilizado en el presente ejemplo mediante secado de la solución en ciclohexano preparada en el ejemplo 1 anterior y secando el producto obtenido bajo alto vacío a una temperatura de entre 60°C y 80°C durante 18 horas.

La muestra sólida resultante de dicho tratamiento de secado presentaba una H₂O/Nd ≤ 0,002 (proporción molar), obtenida mediante titulación de Karl Fisher y VersH/Nd ≤ 0,001 (proporción molar), obtenida mediante titulación ácido-base.

Se cargaron 0,3921 g de Nd(Vers)₃ sólido, preparado tal como se ha indicado anteriormente, y 10,837 g de ciclohexano, en un tubo de Schlenk conectado a línea, dotado de agitador magnético. La mezcla se dejó bajo agitación durante 24 horas a temperatura ambiente con el fin de obtener una solución homogénea con [Nd]=0,044 M. Siguiendo el mismo procedimiento descrito en el ejemplo 1, la solución obtenida de esta manera se dividió en cinco partes iguales y se añadió una cantidad conocida de ácido versático a cada porción de manera que la proporción molar de VersH/Nd variase entre 0,1 y 1,5, en particular, en las diversas soluciones, la proporción molar VersH/Nd era igual a 0,10 - 0,22 - 0,55 - 0,80 - 1,47. Finalmente, se registró el espectro de las diversas soluciones en el área entre 1.800 y 1.450 cm⁻¹. A continuación se indicó la zona de la banda de absorción centrada en 1.700 y 1.663 cm⁻¹, dividida por la concentración molar de Nd presente, en un gráfico con respecto a la proporción molar VersH/Nd, para las diversas soluciones analizadas. Los resultados obtenidos se especifican en la figura 2a, conjuntamente con la curva de calibración correspondiente de ecuación $Y_{\text{ácido}} = 61,40X - 2,77$.

Mediante un procedimiento totalmente análogo al descrito anteriormente se prepararon seis soluciones en ciclohexano de Nd(Vers)₃ con [Nd]=0,044 M con un contenido de H₂O, calculado como proporción molar H₂O/Nd, de entre 0,1 y 1,4, en particular en las diversas soluciones la proporción molar H₂O/Nd era igual a 0,12 - 0,25 - 0,50 - 0,80 - 1,00 - 1,40, y se registró el espectro IR de absorción entre 1.800 y 1.450 cm⁻¹. La zona de la banda de absorción centrada en 1.685 cm⁻¹, dividida por la concentración molar de Nd presente, se indica en un gráfico con respecto a la proporción molar H₂O/Nd, para las diversas soluciones analizadas.

Los resultados obtenidos se especifican en la figura 2b, conjuntamente con la curva de calibración correspondiente de ecuación $Y_{\text{H}_2\text{O}} = 23,29X + 2,22$.

Las curvas indicadas en las figuras 2a y 2b permiten determinar la proporción molar [A]/[Nd] mediante espectroscopía de IR, en la que A=ácido versático o H₂O, en soluciones en ciclohexano de Nd(Vers)₃, tras medir la absorción relativa de IR bajo las mismas condiciones.

Ejemplo 3: preparación de Nd(Vers)₃ a partir de Nd₂O₃ y ácido versático

(a) Se cargaron los productos siguientes en orden en un matraz de 250 ml dotado de agitador magnético y un enfriador de burbujeo: 7,21 g de Nd₂O₃ (42,85 mgA), 29,52 g de ácido versático (171,4 mmoles), 100 ml de ciclohexano y una cantidad catalítica de HCl (al 37%). A continuación, la mezcla de reacción se calentó hasta la temperatura de reflujo del solvente durante aproximadamente 3 horas. En esta fase, la totalidad del sólido presente en el recipiente de reacción se disuelve prácticamente por completo y se obtiene una solución de color azul profundo-violeta con [Nd]=0,42 M. Se midió el espectro de IR entre 1.880 y 1.450 cm⁻¹ y el espectro visible entre 500 y 700 nm de esta solución, bajo las mismas condiciones y con el mismo equipo que en los ejemplos 2a y 2b, y los resultados obtenidos se indican en las curvas de calibración de los ejemplos 2a y 2b, proporcionando los resultados siguientes: VersH/Nd=0,9 (proporción molar); H₂O/Nd=1,2 (proporción molar). Se repitieron los análisis de ácido versático y de agua con la conocida titulación invasiva de ácido-base y métodos de titulación de Karl Fisher, respectivamente, y los resultados, que confirmaban sustancialmente los medidos mediante métodos espectroscópicos de la presente invención, fueron los siguientes: VersH/Nd=0,9 (proporción molar); H₂O/Nd=1,3 (proporción molar).

(b) Una parte de la solución obtenida previamente se trató, bajo agitación vigorosa, con una solución de NaOH (0,1 M) hasta mantener establemente el valor del pH de la fase acuosa en 11,5. Tras 2 horas se separaron las fases; se lavó la fase orgánica con dos fracciones de 20 ml de H₂O y se obtuvieron 40 ml de una solución en ciclohexano de Nd(Vers)₃ con [Nd]=0,41 M. Se midió el espectro de IR entre 1.880 y 1.450 cm⁻¹ y el espectro visible entre 500 y 700 nm de dicha solución, bajo las mismas condiciones y con los mismos equipos que en los ejemplos 2a y 2b, y los resultados obtenidos se indican en las curvas de calibración de los ejemplos 2a y 2b, proporcionando los resultados siguientes: VersH/Nd=0,012 (proporción molar); H₂O/Nd=1,3 (proporción molar).

Ejemplo 4: preparación de Nd(Vers)₃ a partir de Nd₂(CO₃)₃ y ácido versático

Se cargaron los productos siguientes en orden en un matraz de 250 ml dotado de agitador magnético y enfriador de

5 burbujeo: 8,15 g de $\text{Nd}_2(\text{CO}_3)_3$ (34,79 mgA), 22,16 g de ácido versático (128,7 mmoles), 100 ml de ciclohexano y una cantidad catalítica de HCl (al 37%). Operando tal como se ha indicado anteriormente, en el ejemplo 3, se obtuvo una solución en ciclohexano de color azul profundo acompañada en este caso de una producción vigorosa de gas. A continuación se enfrió la mezcla de reacción hasta la temperatura ambiente y se añadió una solución de NaOH (1 M), bajo agitación vigorosa, hasta mantener establemente el valor de pH de la fase acuosa en 10,5. Tras 2 horas se separaron las fases, se lavó la fase orgánica con dos fracciones de 20 ml de H_2O y se obtuvieron 95 ml de una solución en ciclohexano de $\text{Nd}(\text{Vers})_3$, que se puso en contacto con tamices moleculares (3 Å) durante 24 horas. Tras este tratamiento, se midió el espectro de IR entre 1.880 y 1.450 cm^{-1} y el espectro visible entre 500 y 700 nm de la solución, con $[\text{Nd}]=0,33$ M, bajo las mismas condiciones y con los mismos equipos que en los ejemplos 2a y 2b, y los resultados obtenidos se indican en las curvas de calibración de los ejemplos 2a y 2b, proporcionando los resultados siguientes: $\text{VersH}/\text{Nd}=0,5$ (proporción molar); $\text{H}_2\text{O}/\text{Nd}=0,03$ (proporción molar).

Ejemplo 5

15 Se obtuvo una solución en ciclohexano de $\text{Nd}(\text{Vers})_3$ con $[\text{Nd}]=0,089$ M mediante la preparación del ejemplo 1.

Se midió el espectro de IR entre 1.880 y 1.450 cm^{-1} y el espectro visible entre 500 y 700 nm de esta solución, bajo las mismas condiciones y con los mismos equipos que en los ejemplos 2a y 2b, y los resultados obtenidos se indican en las curvas de calibración de los ejemplos 2a y 2b, proporcionando los resultados siguientes: $\text{VersH}/\text{Nd}=0,011$ (proporción molar); $\text{H}_2\text{O}/\text{Nd}=1,4$ (proporción molar).

Ejemplo 6: preparación de $\text{Nd}(\text{Vers})_3$ anhidro

25 (a) Se transfirieron 30 ml de la solución del ejemplo 5 a un tubo de Schlenk conectado a línea, que contenía una cantidad adecuada de tamices moleculares de 3 Å. Tras mantener la solución bajo estas condiciones, a temperatura ambiente durante 36 horas, se midió el espectro de IR entre 1.880 y 1.450 cm^{-1} y el espectro visible entre 500 y 700 nm, bajo las mismas condiciones y con los mismos equipos que en los ejemplos 2a y 2b, y los resultados obtenidos se indican en las curvas de calibración de los ejemplos 2a y 2b, proporcionando los resultados siguientes: $\text{H}_2\text{O}/\text{Nd}=0,025$ (proporción molar).

30 El procedimiento de la presente invención permite obtener una solución de carboxilato de lantánido de una manera simple, que puede utilizarse sin modificación en la polimerización de dienos, sin necesidad de someterla a destilación en vacío, hasta obtener el carboxilato en forma sólida, para eliminar las impurezas de ácido y agua.

35 (b) Alternativamente, con el fin de acelerar la operación del punto anterior (a), la solución puede hacerse circular, con una bomba específica, mediante un cartucho convenientemente relleno con tamices moleculares de 3 Å. De esta manera, tras 2 horas se observa una proporción molar $\text{H}_2\text{O}/\text{Nd}=0,045$, nuevamente medida utilizando las curvas de calibración de los ejemplos 2a y 2b.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para purificar una solución de hidrocarburo que deriva de la síntesis de un carboxilato de lantánido, que contiene dicho carboxilato e impurezas del ácido carboxílico correspondiente y/o agua, que comprende por lo menos una de las etapas siguientes:
 - a) tratar la solución de hidrocarburo, que contiene carboxilato de lantánido, con una solución acuosa de una base de manera que se obtiene un pH de la fase acuosa comprendido entre 9,0 y 12,2;
 - b) tratar la solución de hidrocarburo que contiene carboxilato de lantánido con un sólido seleccionado de entre Na_2SO_4 , MgSO_4 , $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$, tamices moleculares de 3 Å, tamices moleculares de 4 Å, tamices moleculares de 5 Å y tamices moleculares 13X.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, que comprende las etapas siguientes:
 - a) tratar la solución de hidrocarburo, que contiene carboxilato de lantánido, con una solución acuosa de una base de manera que se obtiene un pH de la fase acuosa comprendido entre 9,0 y 12,2;
 - b) tratar la solución de hidrocarburo que contiene carboxilato de lantánido que deriva de la etapa a) con un sólido seleccionado de entre Na_2SO_4 , MgSO_4 , $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$, tamices moleculares de 3 Å, tamices moleculares de 4 Å, tamices moleculares de 5 Å y tamices moleculares 13X.
3. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el pH de la fase acuosa está comprendido entre 10,5 y 12,0.
4. Procedimiento según la reivindicación 3, en el que el pH de la fase acuosa está comprendido entre 11,0 y 11,8.
5. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la solución de la base presenta una concentración comprendida entre 0,01 y 2 M.
6. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el ácido carboxílico es un ácido mono- o policarboxílico que contiene de 2 a 40 átomos de carbono seleccionado de entre ácidos alifáticos, cicloalifáticos, alicíclicos y aromáticos.
7. Procedimiento según la reivindicación 6, en el que el ácido contiene de 6 a 20 átomos de carbono.
8. Procedimiento según la reivindicación 7, en el que el ácido contiene de 8 a 12 átomos de carbono.
9. Procedimiento según la reivindicación 8, en el que el ácido es ácido versático, ácido nafténico o ácido 2-etil-hexanoico.
10. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la solución de carboxilato de lantánido es una solución de neodimio, praseodimio, gadolinio, carboxilato de lantano o mezclas de los mismos.
11. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el carboxilato de lantánido se selecciona de entre versatato de neodimio, naftenato de neodimio o 2-etil-hexanoato de neodimio.
12. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la base se selecciona de entre hidróxidos y óxidos de metales alcalinos y alcalino-térreos, amoníaco y aminas orgánicas.
13. Procedimiento según la reivindicación 12, en el que la base es hidróxido sódico o hidróxido potásico.
14. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que en la etapa (b) se utilizan tamices moleculares de 3 Å.
15. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que en la etapa (b) la solución de hidrocarburo se hace circular en continuo, con la utilización una bomba, a través de una columna llena con un sólido seleccionado de entre Na_2SO_4 , MgSO_4 , $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$, tamices moleculares de 3 Å, tamices moleculares de 4 Å, tamices moleculares de 5 Å y tamices moleculares 13X.
16. Método para determinar el contenido de ácido carboxílico y/o agua de una solución del carboxilato de lantánido correspondiente, que contiene dicho ácido y/o agua como impurezas, que comprende las etapas siguientes:
 - 1) medir la concentración molar de lantánido en la solución, $[\text{Ln}]$,
 - 2) registrar el espectro de IR de la solución y calcular la proporción $\text{IA}/[\text{Ln}]$ dividiendo la zona correspondiente a la absorción dentro del intervalo 1.750 y 1.600 cm^{-1} (IA), resuelta en las bandas relativas de agua y ácido, si ambos se encuentran presentes, por la concentración molar de lantánido,

3) obtener, para el valor o los valores obtenidos en el punto 2) anterior, el valor correspondiente de proporción molar de ácido carboxílico/lantánido y/o agua/lantánido utilizando la curva de calibración relativa construida indicando, en la abscisa, las diferentes proporciones molares de ácido carboxílico/lantánido o agua/lantánido de soluciones de referencia que contienen cantidades conocidas de ácido carboxílico y lantánido o agua y lantánido, y en la ordenada, los valores de la proporción $IA/[Ln]$ correspondientes a dichas soluciones de referencia, en el que IA es la zona de las bandas de IR de absorción dentro del intervalo de 1.750 y 1.600 cm^{-1} para cada solución de referencia, registrada bajo las mismas condiciones que la etapa 2), y $[Ln]$ es la concentración relativa de lantánido.

17. Método según la reivindicación 16, para determinar el contenido de ácido carboxílico de una solución del carboxilato de lantánido correspondiente que contiene dicho ácido como impureza, que comprende las etapas siguientes:

1) medir la concentración molar de lantánido en la solución $[Ln]$,

2) registrar el espectro de IR de la solución y calcular la proporción $IA/[Ln]$ dividiendo la zona de las bandas de absorción centradas en 1.700 y 1.663 cm^{-1} (IA) por la concentración molar de lantánido,

3) obtener, para el valor obtenido en el punto 2) anterior, el valor correspondiente de la proporción molar de ácido carboxílico/lantánido, que puede convertirse en los moles relativos de ácido carboxílico mediante multiplicación por $[Ln]$, con la utilización de una curva de calibración construida indicando, en la abscisa, las diferentes proporciones molares de ácido carboxílico/lantánido de soluciones de referencia que contienen cantidades conocidas de ácido carboxílico y lantánido y, en la ordenada, los valores de la proporción $IA/[Ln]$ correspondiente a dichas soluciones de referencia, en el que IA es la zona de las bandas de absorción de IA centradas en 1.700 y 1.663 cm^{-1} para cada solución de referencia, registradas bajo las mismas condiciones que en la etapa 2), y $[Ln]$ es la concentración relativa de lantánido.

18. Método según la reivindicación 16, para determinar el contenido de agua de una solución que contiene un carboxilato y agua como impurezas, que comprende las etapas siguientes:

1) medir la concentración molar de lantánido en la solución $[Ln]$,

2) registrar el espectro de IR de la solución y calcular la proporción $IA/[Ln]$ dividiendo la zona de la banda de absorción centrada en 1.685 cm^{-1} (IA) por la concentración molar de lantánido,

3) obtener, para el valor obtenido en el punto 2) anterior, el valor correspondiente de la proporción molar de agua/lantánido, que puede convertirse en los moles relativos de H_2O multiplicando por $[Ln]$, con la utilización de una curva de calibración construida indicando en la abscisa, las diferentes proporciones molares de H_2O /lantánido de soluciones de referencia que contienen cantidades conocidas de H_2O y lantánido y, en la ordenada, los valores de la proporción $IA/[Ln]$ correspondiente a dichas soluciones de referencia, en el que IA es la zona de la banda de absorción de IR centrada en 1.685 cm^{-1} para cada solución de referencia, registrada bajo las mismas condiciones que en la etapa 2), y $[Ln]$ es la concentración relativa de lantánido.

19. Método según la reivindicación 16, para determinar el contenido de ácido carboxílico y agua de una solución del carboxilato de lantánido correspondiente, que contiene dicho ácido y agua como impurezas, en el que en la etapa (2) la absorción en el intervalo 1.750 y 1.600 cm^{-1} se resuelve en las bandas relativas de agua y ácido y las proporciones $IA/[Ln]$ correspondientes se calculan dividiendo las zonas de dichas bandas por la concentración molar de lantánido.

20. Método para determinar el contenido de ácido carboxílico y/o agua de una solución del carboxilato de lantánido correspondiente que contiene dicho ácido y/o agua como impurezas, que comprende las etapas siguientes:

1) medir la concentración molar de lantánido en la solución $[Ln]$,

2) registrar el espectro visible de la solución y calcular la proporción $IA/[Ln]$ dividiendo la zona de una de las bandas del espectro del carboxilato de lantánido (IA), preferentemente la banda más intensa, por la concentración molar del lantánido,

3) obtener, para el valor obtenido en el punto 2) anterior, el valor correspondiente de la proporción molar de ácido carboxílico/lantánido y/o agua/lantánido, con la utilización de una curva de calibración construida indicando, en la abscisa, las diferentes proporciones molares de ácido carboxílico/lantánido o agua/lantánido de soluciones de referencia que contienen cantidades conocidas de ácido carboxílico y lantánido o agua y lantánido, y, en la ordenada, los valores de la proporción $IA/[Ln]$ correspondientes a dichas soluciones de referencia, en el que IA es la zona, para cada solución de referencia, de la banda que se encuentra en la misma longitud de onda que la utilizada en la etapa 2) y que ha sido registrada bajo las mismas condiciones que en la etapa 2), y $[Ln]$ es la

concentración relativa de lantánido.

21. Método según la reivindicación 20, para determinar el contenido de ácido carboxílico de una solución del carboxilato de lantánido correspondiente que contiene dicho ácido como impureza, que comprende las etapas siguientes:

1) medir la concentración molar de lantánido en la solución [Ln],

2) registrar el espectro visible de la solución y calcular la proporción $IA/[Ln]$ dividiendo la zona de una de las bandas presentes en el espectro del carboxilato de lantánido (IA), preferentemente la banda más intensa, por la concentración molar de lantánido,

3) obtener, para el valor obtenido en el punto 2) anterior, el valor correspondiente de la proporción molar de ácido carboxílico/lantánido, que puede convertirse en los moles relativos de ácido multiplicando por [Ln], con la utilización de una curva de calibración construida indicando, en la abscisa, las diferentes proporciones molares de ácido carboxílico/lantánido de soluciones de referencia que contienen cantidades conocidas de ácido carboxílico y lantánido y, en la ordenada, los valores de la proporción $IA/[Ln]$ correspondientes a dichas soluciones de referencia, en el que IA es la zona, para cada solución de referencia, de la banda que se encuentra en la misma longitud de onda que la utilizada en la etapa 2), registrada bajo las mismas condiciones que en la etapa 2), y [Ln] es la concentración relativa de lantánido.

22. Método según la reivindicación 20, para determinar el contenido de agua de una solución de carboxilato de lantánido que contiene agua como impureza, que incluye las etapas siguientes:

1) medir la concentración molar de lantánido en la solución [Ln],

2) registrar el espectro visible de la solución y calcular la proporción $IA/[Ln]$ dividiendo la zona de una de las bandas presentes en el espectro del carboxilato de lantánido (IA) considerado, preferentemente la banda más intensa, por la concentración molar de lantánido,

3) obtener, para el valor obtenido en el punto 2) anterior, la proporción molar correspondiente de H_2O /lantánido, utilizando la curva de calibración construida indicando, en la abscisa, las diferentes proporciones molares de agua/lantánido de soluciones de referencia que contienen cantidades conocidas de agua y lantánido y, en la ordenada, los valores de la proporción $IA/[Ln]$ correspondientes a estas soluciones de referencia, en el que IA es la zona, para cada solución de referencia, de la banda que se encuentra en la misma longitud de onda que la utilizada en la etapa 2), registrada bajo las mismas condiciones que en la etapa 2), y [Ln] es la concentración relativa de lantánido.

23. Método según cualquiera de las reivindicaciones 16 a 22, en el que el carboxilato de lantánido es el carboxilato de neodimio.

24. Método según la reivindicación 20, 21 o 22, en el que el lantánido es neodimio y la banda utilizada es la centrada aproximadamente a 584 nm.

25. Procedimiento según la reivindicación 1 para purificar una solución de hidrocarburo que deriva de la síntesis de carboxilato de lantánido, que contiene dicho carboxilato e impurezas del ácido carboxílico correspondiente y/o agua, que comprende por lo menos una de las etapas siguientes:

a) tratar la solución de hidrocarburo, que contiene carboxilato de lantánido, con una solución acuosa de una base de manera que se obtiene un pH de la fase acuosa comprendido entre 9,0 y 12,2;

b) tratar la solución de hidrocarburo que contiene carboxilato de lantánido con un sólido seleccionado de entre Na_2SO_4 , $MgSO_4$, $Mg(ClO_4)_2$, tamices moleculares de 3 Å, tamices moleculares de 4 Å, tamices moleculares de 5 Å y tamices moleculares 13X, en el que el contenido inicial de impurezas en términos de agua y/o ácido carboxílico y/o el grado de pureza obtenido durante o al final del procedimiento, por lo que respecta al contenido de agua y/o de ácido carboxílico, se sigue, controla o verifica mediante un método según una o más de las reivindicaciones 16 a 22.

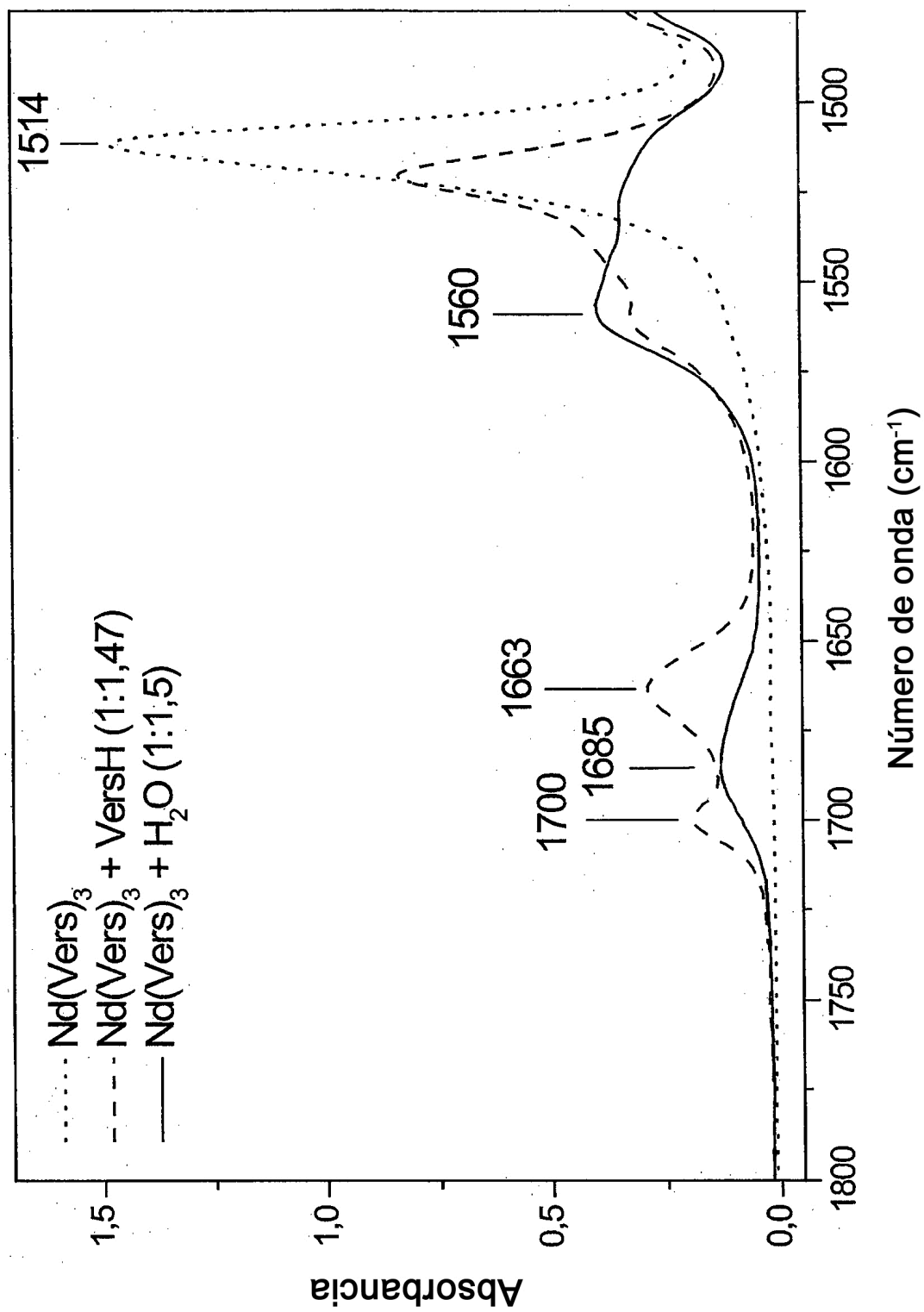


Fig. 1

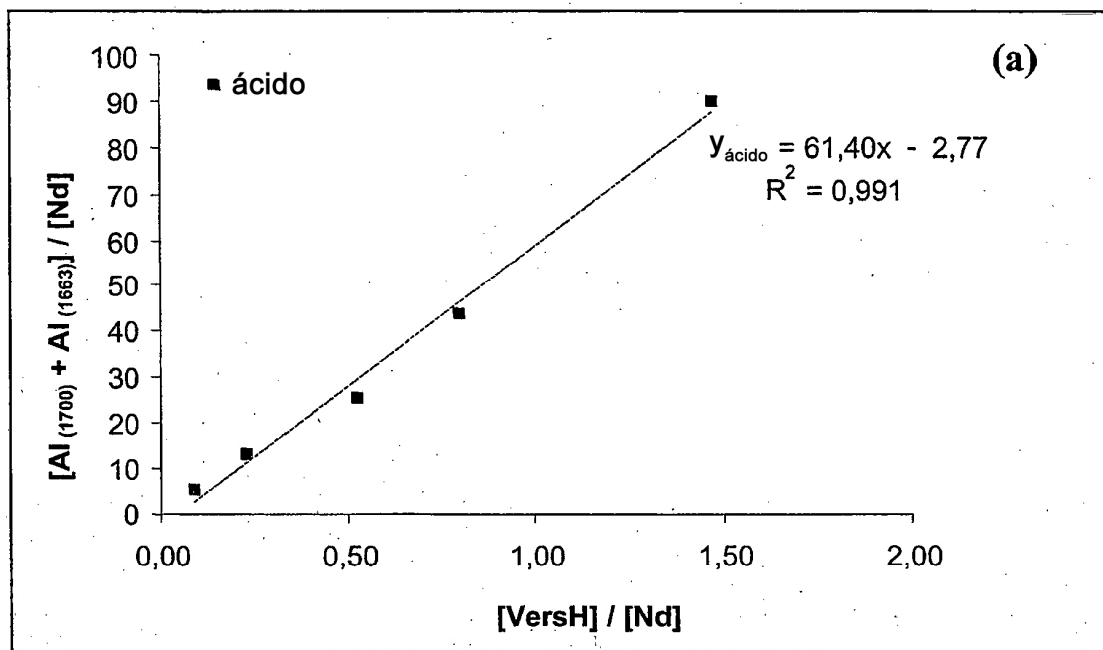


Fig. 2a

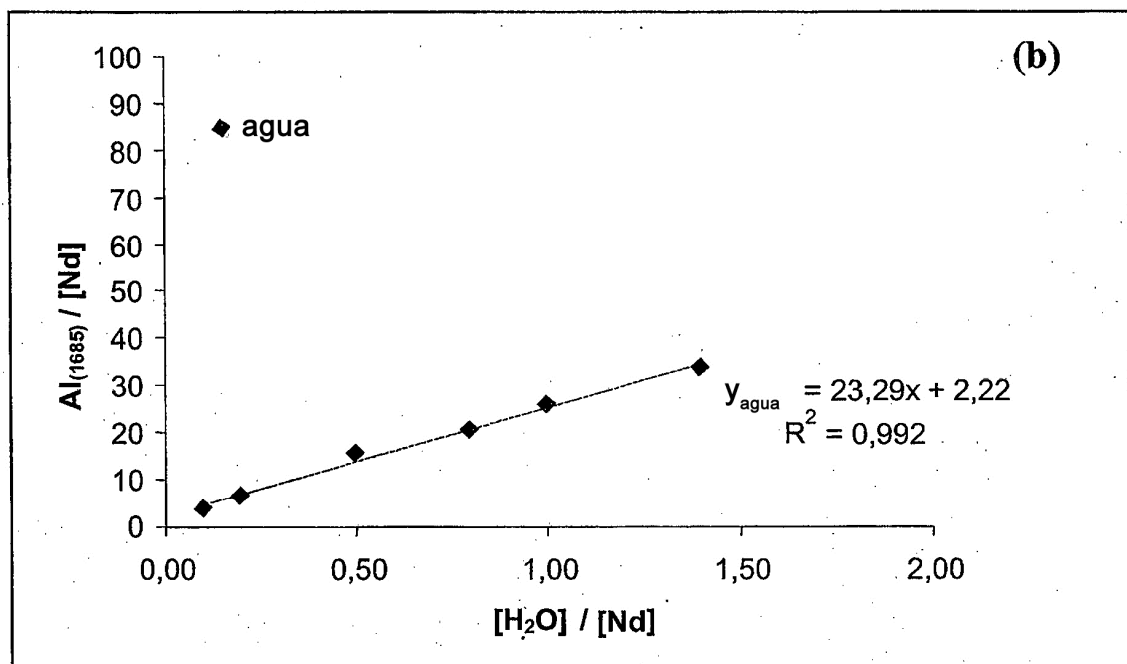
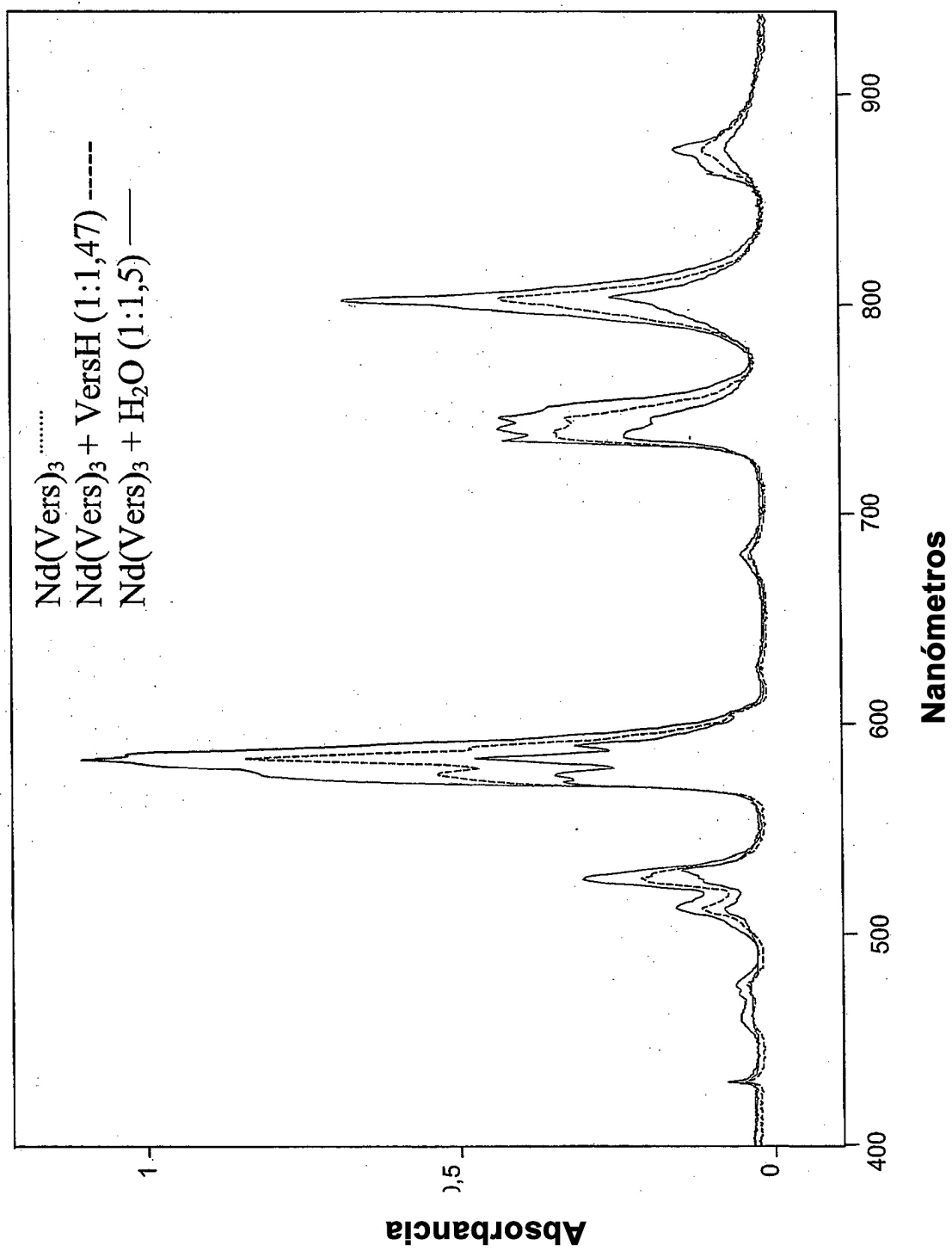


Fig. 2b



Nanómetros

Fig. 3

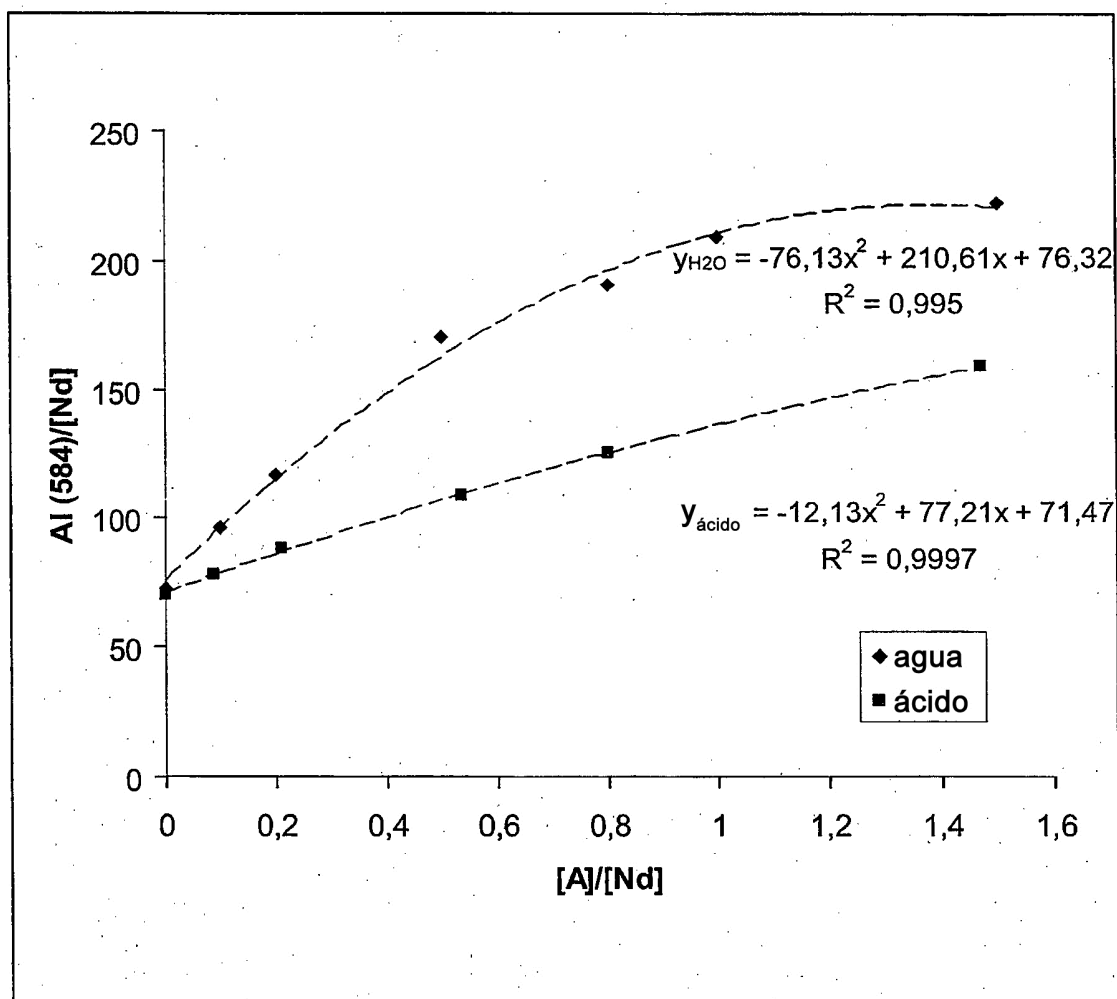


Fig. 4