

(19)



(10)

LT 4529 B

(12)

PATENTO APRAŠYMAS

- (11) Patento numeris: **4529**
- (51) Int. Cl.⁶: **C07C 51/41**
C01F 17/00
B01J 23/10
C08F 4/52
C08F 36/04
- (21) Paraiškos numeris: **98-134**
- (22) Paraiškos padavimo data: **1998 09 25**
- (41) Paraiškos paskelbimo data: **1999 03 25**
- (45) Patento paskelbimo data: **1999 07 26**
- (86) Tarptautinės paraiškos numeris: **PCT/IB97/00289**
- (86) Tarptautinės paraiškos padavimo data: **1997 03 24**
- (85) Nacionalinės procedūros pradžia: **1998 09 25**
- (31, 32, 33) Prioritetas: **623722, 1996 03 29, US**
- (72) Išradėjas:
Kenan Yunlu, US
- (73) Patento savininkas:
Rhodia INC, 259 Prospect Plains Road, Cranbury, NJ 08512, US
- (74) Patentinis patikėtinis:
Reda Žabalienė, 7, UAB "Metida", Pilies g. 8/1-2, 2600 MTP Vilnius, LT

- (54) Pavadinimas:
Kietų, miltelių pavidalo retųjų žemių metalų karboksilatų sintezė nusodinimo būdu
- (57) Referatas:

Išradimas susijęs su kietų, miltelių pavidalo retųjų žemių elementų, konkrečiai, neodimio, lantano, prazeodimio ir cerio, karboksilatų, kuriuose su metalu surištas ligandas geriau yra ilgos šakotos grandinės karboksirūgštys, geriausia 2-etilheksano, neodekano (versato) ir naftenų rūgštys, gavimu. Gavimo būdas apima viso produkto nusodinimą, esant kontroliuojamam pH ir temperatūrai, naudojant retųjų žemių elementų vandenyje tirpias druskas, geriausia, retųjų žemių nitratus, ir karboksirūgščių druskas, bei produkto praplovimą vandeniu, alkoholiu, vandens ir alkoholio mišiniais arba jų deriniais.

- 5 Išradimas susijęs su kietų, miltelių pavidalo retųjų žemių metalų karboksilatų gavimo būdu nusodinant.

Išradimo prielaidos

- 10 Sintetinant kietų, miltelių pavidalo retųjų žemių metalų druskas su ilgos šakotos grandinės (nuo C6 iki C32) karboksirūgštimis nusodinimo būdu, gauna aliejingą, lipnią vaško pavidalo medžiagą, kurią džiovinant (nuo 60 iki 90 °C temperatūroje) nelengva paversti miltelių pavidalo medžiaga. Viena iš priežasčių, dėl kurių gaunasi lipnios, alieingos konsistencijos produktas, yra
- 15 tai, kad reakcijos metu dalis pradinės karboksirūgšties lieka nesureagavusi ("laisva rūgštis"). Laisvos rūgšties buvimas gali trukdyti miltelių pavidalo medžiagos susidarymui. Būtų naudinga turėti metodiką, pagal kurią lengvai susidarytų kieti miltelių pavidalo retųjų žemių metalų karboksilatai. Tokią medžiagą būtų lengviau apdirbti, vartoti ir pervežti. Be to, tai duotų daugiau
- 20 laisvės sudarant mišinius. Šiuo metu retųjų žemių metalų karboksilatai gaminami ir pateikiami mišiniams tirpiklyje, paprastai organiniame tirpiklyje. Tai gali sąlygoti apribojimus mišiniams, naudojant juos polimerizacijoje. Šio išradimo produktas neturi nustatyto tirpiklio, tokiu būdu, gali būti parinktas bet koks tirpiklis. Produktas tirpsta daugelyje skirtingų tirpiklių. Tai duoda didesnę
- 25 aiškumą nustatant galutinius kompozicijos parametrus, naudojant polimerizacijoje.

Šio išradimo tikslas yra sukurti būtent tokį produktą ir jo gavimo būdą.

Išradimo santrauka

Išradimas susijęs su kietų miltelių pavidalo retųjų žemės elementų, konkrečiai, Nd, La, Pr ir Ce, karboksilatų, kuriuose ligandai, surišti su metalu, geriau yra ilgos šakotos grandinės karboksirūgštys, geriausia 2-etilheksano, neodekano ir cikloalkankarboksirūgštys, gavimo būdu. Būdas apima periodinį produkto nusodinimą, naudojant retųjų žemės metalų vandenyje tirpias druskas, geriau retųjų žemės metalų nitratus, ir karboksirūgščių druskas, ir produkto praplovimą vandeniu, alkoholiu, vandens ir alkoholio mišiniais arba jų deriniais.

Jei nenurodyta kitaip, visos dalys arba procentai yra masės dalys ar procentai.

Čia vartojamas terminas "turintis savyje" reiškia, kad įvairūs komponentai gali būti bendrai naudojami. Atitinkamai, terminai "susidedantis iš esmės iš" bei "susidedantis iš" įeina į terminą "turintis savyje".

Smulkus išradimo aprašymas

Tinkamos karboksirūgštys apima alifatinės, cikloalifatinės ir aromatines mono- ir polibazines karboksirūgštis. Rūgštys gali būti sočiosios ar nesočiosios, turėti tiesią ar šakotą grandinę. Organinės karboksirūgštys gali būti tiek gamtinės ar sintetinės, tiek jų mišiniai. Gamtinių rūgščių, nors dažniausiai išvalytų, pavyzdžiai apima tiesios ir šakotos grandinės karboksirūgštis ir jų mišinius, tokius kaip talo alyvos rūgštys, ir ciklines karboksirūgštis, tokias kaip naftenų rūgštys. Tinka įvairios sintetinės karboksirūgštys, ir ypač alifatinės arba aliciklinės monokarboksirūgštys arba jų mišiniai. Teikiama pirmenybė karboksirūgštims su ilga šakota grandine.

Geriau, kad organinės karboksirūgštys turės nuo maždaug 6 iki maždaug 32 anglies atomų, geriau nuo apie 6 iki apie 18, ir dar geriau nuo

maždaug 8 iki maždaug 10, bet, kai naudojama daugiau nei viena rūgštis, viena iš mišinio rūgščių gali būti naudojama karboksirūgštis, turinti maždaug 5 arba maždaug 2 anglies atomus. Tinkamų organinių karboksirūgščių pavyzdžiai apima izopentano rūgštį, heksano rūgštį, 2-etilbutano rūgštį, nonano rūgštį, 5 dekano rūgštį, 2-etilheksano rūgštį, izooktano rūgštį, izononano rūgštį, neodekano rūgštį, laurino rūgštį, palmitino rūgštį, stearino rūgštį, oleino rūgštį, linolino rūgštį ir komerciškai prieinamus dviejų arba daugiau karboksirūgščių mišinius, tokius kaip naftenų rūgštys. Rūgštinis skaičius naftenų rūgštims, kurioms teikiama pirmenybė, yra nuo maždaug 160 iki maždaug 300 mg 10 KOH/g.

Karboksirūgštys, kurioms teikiama pirmenybė, yra neodekano rūgštys (tokios kaip versato rūgštis, gaminama Shell ir neodekano rūgštis, gaminama Exxon), 2-etilheksano rūgštis, naftenų rūgštis (geriau turinti rūgštinį skaičių nuo maždaug 160 iki maždaug 300 mg KOH/g), 2-metilbutano rūgštis, 3- 15 metilbutano rūgštis, 2,2-dimetilpropano rūgštis, 3,5-dimetilheksano rūgštis, 2-etilpentano rūgštis, 2,5-dimetilheksano rūgštis, 3-etilheksano rūgštis, 2,2,4-trimetilheksandikarboksirūgštis, 3,3,4-trimetilheksandikarboksirūgštis, 2,6-dimetiloktano rūgštis, 4,6-dimetiloktano rūgštis, 2,4,6-trimetiloktano rūgštis, undecileno rūgštis, 2,4,6-trimetilnonano rūgštis ir 2,4,6 trimetilnonakozano 20 rūgštis.

Karboksirūgštys, kurioms labiausiai teikiama pirmenybė, yra naftenų rūgštys (geriau turinčios rūgštinį skaičių nuo maždaug 160 iki maždaug 300 mg KOH/g), neodekano rūgštys (taip pat vadinamos versato rūgštimis) ir 2-etilheksano rūgštis.

25 Čia vartojamas terminas "neodekano rūgštis" reiškia šakotos grandinės, paprastai pagrindinai turinčios apie 10 anglies atomų, mišinius. Šie rūgščių mišiniai paprastai turi rūgštinį skaičių nuo apie 310 iki apie 325 mg KOH/g. Prekyboje esančias neodekano rūgštis gamina Shell kompanija su

prekės ženklų “Versatic 10” ir Exxon kompanija su prekės ženklų “Neodecanoic Acid”.

Šios rūgštys yra gerai žinomos ir aprašytos, pavyzdžiui, Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 4th edition, John Wiley & Son, New York, 1993, Vol. 5, p. 147-192, kuri čia cituojama.

Naudojamas karboksirūgšties kiekis gali skirtis, tačiau paprastai geriau, jei retojo žemės elemento ir karboksirūgšties molinių ekvivalentų santykis yra mažiausiai nuo maždaug 1 iki maždaug 3.

Geriau, jei karboksirūgšties druskos tirpalas gaunamas karboksirūgšties reakcijoje su baze, kuri yra šarminio metalo, žemės šarminio metalo arba amonio (geriau tetra(žemesniojo alkilo)amonio) oksidas, hidroksidas arba hidrokarbonatas.

Geriau, kai tinkama dalyvauti reakcijoje su karboksirūgštimi bazė yra I grupės šarminio metalo hidroksidas, geriau litis, natris arba kalis. Geriausia, jei bazė yra natrio hidroksidas.

Tinkamos bazės apima: natrio hidroksidą, ličio hidroksidą, kalio hidroksidą, tetrabutilamonio hidroksidą, tetrametilamonio hidroksidą ir tetraetilamonio hidroksidą.

Geriau, kai karboksirūgšties ir bazės reakcija vyksta esant vandens ir susidaro karboksirūgšties druskos tirpalas, t.y., vanduo yra reakcijos terpė, kuriai teikiama pirmenybė.

Karboksirūgšties druska, geriau druskos tirpalo pavidale, po to reaguoja su retųjų žemių metalo nitratu ($RE(NO_3)_3$), ir susidaro retųjų žemių metalo karboksilatas kietame pavidale, kuris iškrenta į nuosėdas. Tinkami naudoti retųjų žemių metalų nitratai yra periodinės lentelės III B grupės (lantanidų) metalų nitratai. Tinkami retųjų žemės metalų nitratai yra, pavyzdžiui, lantano, cerio, prazeodimio, neodimio, promečio, samario, europio, gadolinio, terbio, disprozio, holmio, erbio, tulio, iterbio ir liutecio nitratai. Teikiama pirmenybė

neodimio, lantano, prazeodimio ir cerio (geriau Ce III) nitratams. Kitų retųjų žemių metalų vandenyje tirpios druskos gali būti chloridai.

Naudingiausia, kad visos proceso stadijos - karboksirūgšties druskos susidarymas ir po to jos reakcija su retųjų žemių metalų nitratu, vyktų vien tik vandenyje, tačiau kitų tirpiklių panaudojimas gali turėti teigiamą įtaką medžiagos konsistencijai. Tinkamu tirpikliu reakcijos terpei gali būti metanolis arba vandens ir metanolio mišiniai. Tačiau specialistai pripažins, kad netinka naudoti metanolį arba vandens ir metanolio mišinius, gaminant retųjų žemių metalų versatatus arba neodekanoatus, kadangi jie tirpsta metanolyje. Tokiu būdu, į tinkamus reakcijos tirpiklius įeina vanduo, metanolis, vandens ir metanolio mišiniai ir deriniai. Geriau, jei reakcijos terpėje yra mažiausiai apie 50 % vandens. Kai naudojami vandens ir alkoholio mišiniai, geriausias santykis yra nuo maždaug 1 iki maždaug 1.

Pasibaigus karboksirūgšties druskos reakcijai su retųjų žemių nitratu, produktas apdorojamas, siekiant pašalinti pašalinius produktus ir tirpiklį. Tai gali būti atlikta įprastiniais būdais, nors teikiama pirmenybė praplovimui. Geriau, jei produktas praplaunamas vandeniu, metanoliu, vandens ir metanolio mišiniais arba bet koku jų deriniu. Kai naudojamas vandens ir metanolio mišinys, teikiama pirmenybė vandens ir metanolio santykiui nuo maždaug 1 iki maždaug 1 arba mažiausiai 50 % vandens. Teikiama pirmenybė įprastoms filtravimo ir džiovinimo procedūroms. Gali būti džiovinama, pavyzdžiui, džiovinimo krosnyje, propeleriniu džiovituvu ar bet kokiame tinkamame džiovinimo įrenginyje. Išdžiovintas produktas paprastai turi mažiau nei maždaug 2 % vandens, geriau mažiau nei maždaug 1 % vandens, ir, geriausia, mažiau nei maždaug 0,5 % vandens.

Karboksirūgšties druskos susidarymo reakcijoje turi būti kontroliuojamas pH tokiu būdu, kad, pasibaigus prijungimui, pH būtų nuo maždaug 7,5 iki maždaug 12, geriau nuo maždaug 11 iki maždaug 12.

Karboksirūgšties druskos reakcijos su retųjų žemių metalu temperatūros kontrolė taip pat yra svarbi. Paprastai reakcijos temperatūra yra mažesnė nei maždaug 25 °C, geriau mažesnė nei maždaug 20 °C ir, geriausia, mažesnė nei maždaug 10 °C. Paprastai temperatūrų intervalas yra nuo
5 maždaug -5 °C iki maždaug 25 °C, geriau nuo maždaug 0 °C iki maždaug 25 °C, dar geriau nuo 0 °C iki maždaug 20 °C ir, geriausia, nuo 0 °C iki maždaug 10 °C.

Šio išradimo būdu gauti retųjų žemių metalų karboksilatai charakterizuojami tuo, kad išdžiovinus jų dalelių dydis yra mažesnis nei
10 maždaug 1260 μm, geriau mažesnis nei maždaug 1250 μm, ir geriausia mažesnis nei maždaug 1200 μm. Pagrindinis dalelių dydis svyruoja nuo maždaug 100 iki maždaug 1260 μm, geriau nuo maždaug 200 iki maždaug 1200 μm. Dalelių dydis gali būti įvertintas tiriant parinktą mėginį, tokį kaip 100 mg vienodai pasiskirsčiusių dalelių, paskleistą ant sausos plokštelės, naudojant
15 Olympus Optical modelio Nr. PMG-3 mikroskopą su Leco 2001 vaizdo analizatorium, programinės įrangos versija 2.02. Dydžių intervalas atspindi labiausiai paplitusias mažiausias ir didžiausias daleles/aglomeratus, esančius mėginyje. Kai medžiaga yra lipni ar vaško pavidalo, matavimai šiuo metodu neįmanomi dėl didelio aglomeratų dydžio. Išdžiovinti retųjų žemių metalų
20 karboksilatai geriau turi mažiau nei maždaug 5 %, dar geriau mažiau nei maždaug 4 %, geriausia mažiau nei maždaug 3 % laisvos rūgšties, nustatytos titruojant šarmu. Be to, retųjų žemių metalų karboksilatai gali turėti puikias savybes kaip žaliava katalizatoriams gaminti. Katalizatoriai, pagaminti iš šio išradimo produktų, pasižymi puikiomis ir/arba pagerintomis savybėmis,
25 naudojant konjuguotų dienų polimerizacijoje, ypač 1,3-butadieno, izopreno ir 2-metil-1,3-pentadieno. Jie pasižymi mažu vandens kiekiu ir geru stabilumu. Panaudojimo sritys apima bet kurią tinkamą polibutadieno naudojimą, pavyzdžiui, padangų ir techninio kaučiuko gaminių gamyboje.

Kietų miltelių pavidalo retųjų žemių metalų karboksilatų gavimo būdas pagal šį išradimą apima šias stadijas:

a) karboksirūgšties reakciją su baze, susidarant karboksirūgšties druskai; ir

- 5 b) minėtos karboksirūgšties druskos reakciją su vandenyje tirpstančia retųjų žemių metalų druska, susidarant retųjų žemių metalų karboksilatui, dalyvaujant tirpikliui, kuris yra parinktas iš grupės, susidedančios iš vandens, metanolio ir jų mišinių, kai reakcijos temperatūra b) stadijoje yra nuo maždaug -5 °C iki maždaug 25 °C, stadijos a) reakcijos mišinio pH svyruoja nuo
10 maždaug 7,5 iki maždaug 12, ir produkto dalelių dydis išdžiovinus yra mažesnis nei maždaug 1260 μm.

Šio proceso produktai geriausia yra naudojami kaip žaliava katalizatorių, tinkamų konjuguotų dienų, tokių kaip butadienas ar izoprenas, polimerizacijai. Konjuguotų dienų polimerizacijos būdas, kuriam teikiama pirmenybė, apima
15 konjuguoto dieno polimerizaciją, dalyvaujant katalitiniam kiekiui Ciglerio-Nato katalizatoriaus, kuris gaunamas, naudojant šio išradimo produktą. Su Ciglerio-Nato katalizatoriumi, gautu iš šio išradimo produktų, sėkmingai gali būti naudojamas bet kuris įprastinis polimerizacijos būdas.

Toliau einantys pavyzdžiai yra pateikti, kad geriau aprašytų ir apibrėžtų
20 šio išradimo būdą ir produktą. Jie tarnauja iliustravimo tikslams ir, suprantama, galibūti šių kompozicijų pakeitimų ar variacijų, kurios žemiau neparodytos. Tokie pakeitimai, kurie iš esmės nepagerina kompozicijų, technologijos, būdo ar funkcijos, laikomi įeinančiais į išradimo idėją ir apimtį, kaip pateikta toliau einančioje apibrėžtyje.

25

1 PAVYZDYS. Kieto neodimio 2-etilheksanoato sintezė.

Tirpiklis: vanduo/metanolis

Reakcijos temperatūra: 25 °C.

pH: 11,6

Metodika:

Į 150 ml Erlenmeyerio kolbą pripilama 50 ml vandens, 1,24 g NaOH
5 tirpalo (50,2 %) ir 2,31 g 2-etilheksano rūgšties (mol. masė 144,21) ir maišoma
maždaug 5 min. Po to į skaidrų tirpalą supilama 50 g metanolio. 3,02 g
Nd(NO₃)₃ tirpalo (Nd kiekis 25,02 %) sumaišoma su 10 g 50 % vandeninio
metanolio tirpalo ir per maždaug 5 minutes sudedama į natrio druską. Iš karto
iškrenta baltos nuosėdos, ir mišinys maišomas dar 5 min. Po to nuosėdos
10 nufiltruojamos per Biuchnerio piltuvą, prijungtą prie vandens vakuumo (apie 10
torų arba apie 1,33 kPa). Filtravimas užtrunka apie 10 min. Nuosėdos
praplaunamos 3 kartus 50 g 50 % vandeniniu metanolio tirpalu, nufiltruojamos
ir pabaigoje praplaunamos 10 g metanolio bei nufiltruojamos. Produkto išeiga
prieš džiovinimą yra 5,4 g. Produktas džiovinamas apie 15 val. maždaug 70 °C
15 temperatūroje ir gauna 2,8 g (išeiga 93,4 %) melsvų miltelių, susidedančių iš
dalelių, kurių dydis svyruoja nuo maždaug 100 iki maždaug 500 μm.

Analizės duomenys, gauti pagal įprastą metodiką:

Nd kiekis: 24,64 %
20 Vanduo: 0,82 %
Laisva rūgštis: 0,35 %
NO₃⁻: –

2 PAVYZDYS. Kieto neodimio 2-etilheksanoato sintezė.

25 Tirpiklis: vanduo/metanolis
Reakcijos temperatūra: 0 °C.
pH: 11,6

Palyginamajame bandyme sintezė vyko maždaug 0 °C temperatūroje,
tuo tarpu kitos sąlygos liko tos pačios, kaip aprašyta 1 pavyzdyje. Produktas

gautas su 96,4 % išeiga ir yra panašaus smulkumo dalelių, kurių dydis svyruoja nuo maždaug 100 iki maždaug 600 μm .

Analizės duomenys, gauti pagal įprastą metodiką:

- 5 Nd kiekis: 24,4 %
Vanduo: 0,57 %
Laisva rūgštis: 0,7 %
 NO_3^- : –

3 PAVYZDYS. Kieto neodimio 2-etilheksanoato sintezė.

- 10 Tirpiklis: vanduo
Reakcijos temperatūra: 25 °C.
pH: 11,6

Metodika:

- 2 l Erlenmeyerio kolboje, pridedant 22,3 g 2-etilheksano rūgšties (mol.
15 masė 144,21) (praskiesta 200 ml dejonizuoto vandens) į 12,5 g NaOH (50/50 %
masė/masėje, praskiesta 600 ml dejonizuoto vandens), paruošiamas 2-
etilheksanoato natrio druskos tirpalas, kurio pH 11,6. Į skaidrų 2-etilheksanoato
natrio druskos tirpalą per maždaug 15 min. sudedamas $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ (30,17 g,
25,025 Nd) ir dejonizuoto vandens (100 ml) tirpalas. Iš karto iškrenta baltos
20 nuosėdos, ir maišoma dar 10 min. Nuosėdos nufiltruojamos per Büchnerio
piltuvą vandens vakuume (apie 10 torų arba 1,33 kPa). Filtravimas užtrunka
apie 10 minučių. Kieta medžiaga praplaunama tris kartus dejonizuotu vandeniu,
200 ml porcijomis, ir pabaigoje praplaunama 100 ml metanolio. Produktas
džiovinamas 16 val. maždaug 90 °C temperatūroje, ir gauna 27,20 g (išeiga
25 90,7 %) melsvų miltelių, susidedančių iš dalelių, kurių dydis svyruoja nuo
maždaug 200 iki maždaug 900 μm .

Analizės duomenys, gauti pagal įprastą metodiką:

Nd kiekis: 24,2 %

Vanduo: 0,16 %

Laisva rūgštis: 3,25 %

NO_3^- : –

5 **4 PAVYZDYS. Kieto neodimio 2-etilheksanoato sintezė.**

Tirpiklis: vanduo

Reakcijos temperatūra: 0 °C.

pH: 11,6

10 **Metodika:**

Palyginamajame bandyme sintezė vyko maždaug 0 °C temperatūroje, tuo tarpu kitos sąlygos liko tos pačios, kaip aprašyta 3 pavyzdyje. Produktas gautas su 88 % išeiga ir yra panašaus smulkumo dalelių, kurių dydis svyruoja nuo maždaug 100 iki maždaug 1000 μm .

15 **Analizės duomenys, gauti pagal įprastą metodiką:**

Nd kiekis: 24,5 %

Vanduo: 0,21 %

Laisva rūgštis: 1,2 %

NO_3^- : –

20

5 PAVYZDYS. Kieto neodimio 2-etilheksanoato sintezė.

Tirpiklis: vanduo

Reakcijos temperatūra: 25 °C.

pH: 6,4

25 **Metodika:**

2-etilheksano rūgšties 6,5 % molinis perteklius (24,1 g) 2 l Erlenmeyerio kolboje pridedamas į 12,5 g NaOH (50/50 % masė/masėje, praskiesta 600 ml dejonizuoto vandens) ir susidaro kambario temperatūros 2-etilheksanoato natrio druskos tirpalas, pH 6,4. $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ (30,17 g, 25,025 Nd) tirpalas 100 ml

- dejonizuoto vandens per maždaug 10 min. sudedamas į skaidrų 2-etilheksanoato natrio druskos tirpalą. Iš karto iškrenta nuosėdos, po to maišoma dar 10 min. Nuosėdos nufiltruojamos per Biuchnerio piltuvą vandens vakuume (apie 10 torų arba 1,33 kPa). Filtravimas užtrunka apie 10 minučių.
- 5 Kieta medžiaga praplaunama tris kartus dejonizuotu vandeniu, 200 ml porcijomis. Produktas džiovinamas maždaug 16 val. maždaug 70 °C temperatūroje, ir gauna 28,58 g (išeiga 95,3 %) melsvų lipnių miltelių, susidedančių iš dalelių, kurių dydis yra didesnis nei 1300 μm.

Analizės duomenys, gauti pagal įprastą metodiką:

- 10 Nd kiekis: 24,5 %
 Vanduo: 1,24 %
 Laisva rūgštis: 5,22 %
 NO₃⁻ +

- 15 6 PAVYZDYS. Kieto neodimio oktoato sintezė. Palyginamasis pavyzdys, naudojant EP 0599096 A1 metodiką.

Tirpiklis: vanduo
 Reakcijos temperatūra: 90 °C
 pH: 7,3

- 20 Metodika:

Natrio oktoatao tirpalas, kurio pH 7,3, gaunamas pridedant 8 g NaOH (50,2 %, praskiesta 200 g distiliuoto vandens) į 31,6 g 2-etilheksano rūgšties (mol. masė 144,21). Po to šio tirpalo temperatūra pakeliama iki 90 °C. 24, g NdCl₃ (H₂O)₆ ištirpinama 100 ml distiliuoto vandens ir užpilama praskiestu HCl

25 tirpalu (apie 15 %), kol pH pasidaro 1,7. Po to per maždaug 18 min. NdCl₃ tirpalas pridedamas į natrio oktoato tirpalą, palaikant temperatūrą apie 90 °C. Produktas, kuris iškart iškrenta į nuosėdas, pagrindinai susideda iš didelių luitų. Po to medžiaga nufiltruojama per Biuchnerio piltuvą ir tris kartus praplaunama, iš viso sunaudojant 250 ml karšto vandens. Produktas džiovinamas maždaug

90 °C temperatūroje maždaug 15 val., gauna 38,4 g (99,9 %) vašką primenančio produkto, susidedančio iš luitų, kurių vidutinis dalelių dydis yra maždaug 5 mm.

Analizės duomenys, gauti pagal įprastą metodiką:

- 5 Nd kiekis: 24,74 %
Vanduo: 0,13 %
Laisva rūgštis: 1,9 %

7 PAVYZDYS. Kieto neodimio versatato sintezė.

- 10 Tirpiklis: vanduo
Reakcijos temperatūra: 0 °C.
pH: 11,6

Metodika:

- 15 2l Erlenmeyerio kolboje 12,1 g NaOH (50,2 %) tirpalas praskiedžiamas distiluotu vandeniu iki 940 ml tūrio. Šis tirpalas paveikiamas 26,39 g versato rūgšties (mol. masė 173,1), gauna skaidrų tirpalą, kurio pH 11,58. Po to tirpalo tūris padidinamas iki 1600 ml, pridedant ledinio vandens. Kolba patalpinama į druskos ir ledo vonią, kad temperatūra būtų apie 0 °C. Maišoma mechaniniu
- 20 maišikliu, apsisukimų skaičius per minutę apie 550. 29,18 g Nd(NO₃)₃ tirpalas (Nd kiekis 25,02 %) sumaišomas su lediniu vandeniu, kad būtų 200 ml tirpalo. Šaltas Nd nitrato tirpalas lašinamuoju piltuvu sulašinamas į natrio versatato tirpalą. Tai užtrunka apie 35 min. Mišinys maišomas dar 10 min., po to nufiltruojamas per Büchnerio piltuvą vandens vakuume (apie 10 torų arba 1,33
- 25 kPa). Filtravimas užtrunka 1-2 min. Drėgna medžiaga 3 kartus praplaunama 450 ml šalto (5 °C) vandens ir džiovinama apie 15 val. 70 °C temperatūroje, po to apie 1 val. maždaug 90 °C temperatūroje, gauna 28,4 g (85 %) nelipnių miltelių, kurių dalelių dydis svyruoja nuo maždaug 200 iki maždaug 1200 μm.

Analizės duomenys, gauti pagal įprastą metodiką:

Vanduo: 0,13 %

Laisva rūgštis: 1,9 %

Nd kiekis: 21,68 %

5 NO_3^- : –8 PAVYZDYS. Kieto neodimio versatato sintezė.

Tirpiklis: vanduo

Reakcijos temperatūra: 8-10 °C.

10 pH: 11,6

15 Palyginamajame eksperimente sintezė vyksta nuo maždaug 8 iki maždaug 10 °C temperatūroje, tuo tarpu visos kitos sąlygos yra tokios pačios, kaip aprašyta 7 pavyzdyje, išskyrus tai, kad reakcijos mišinio koncentracija yra 3 kartus didesnė (naudojamas trečdalis viso vandens kiekio). Produktas gaunamas su 90,5 % išeiga smulkių miltelių pavidale, kurių dydis svyruoja nuo maždaug 200 iki maždaug 1000 μm .

Analizės duomenys, gauti pagal įprastą metodiką:

Vanduo: 0,7 %

Laisva rūgštis: 0,13 %

20 Nd kiekis: 22,9 %

 NO_3^- : +9 PAVYZDYS. Kieto neodimio versatato sintezė.

Reakcijos temperatūra: 70 °C

25 pH: 11,6

Metodika:

1 l Erlenmeyerio kolboje 6,05 g NaOH (50,2 %) tirpalas praskiedžiamas distiluoju vandeniu iki maždaug 800 ml tūrio. Šis tirpalas paveikiamas 12,84 g

- versato rūgštis (mol. masė 173,1), gauna skaidrų tirpalą, kurio pH 11,59. Pakėlus tirpalo temperatūrą iki 70 °C, per maždaug 15 min. sudedama 14,59 g Nd nitrato tirpalas (Nd kiekis 25,02 %, praskiesta vandeniu, kad būtų 100 ml tirpalo). Iškart susidaro pieną primenanti tiršta suspensija, ir baigiantis
- 5 prijungimui, produktas sušoka į luitus. Pamaišius dar 5 minutes, medžiaga nufiltruojama per Biuchnerio piltuvą ir praplaunama tris kartus, iš viso sunaudojant 400 ml distiliuoto vandens. Drėgna medžiaga džiovinama maždaug 12 val. maždaug 70 °C temperatūroje, po to maždaug 3 val. maždaug 90 °C temperatūroje, gauna 15 g (90 %) šiek tiek lipnaus produkto,
- 10 susidedančio iš luitų, kurių vidutinis dydis yra apie 5 mm.

Analizės duomenys, gauti pagal įprastą metodiką:

Vanduo: 0,24 %

Laisva rūgštis: 6,0 %

Nd kiekis: 21,82 %; NO₃⁻: –

15

10 PAVYZDYS. Kieto neodimio neodekanoato sintezė.

Tirpiklis: vanduo

Reakcijos temperatūra: 1 °C

Metodika:

- 20 Į 2000 ml Erlenmeyerio kolbą sudedama 12,1 g NaOH tirpalo (50,2 %), 26,36 g neodekano rūgštis (mol. masė 173,5) ir distiliuoto vandens, kad susidarytų 600 ml tūris. Pamaišius 5 min., skaidrus tirpalas atšaldomas iki maždaug 1 °C. 29,2 g Nd nitrato tirpalas (Nd kiekis 25 %, praskiesta vandeniu, kad susidarytų 100 ml; temperatūra 1 °C) per maždaug 5 minutes sudedama į
- 25 natrio neodekanoato tirpalą. Pamaišius dar 5 min., nuosėdos nufiltruojamos per Biuchnerio piltuvą, praplaunamos 3 kartus lediniu vandeniu, sunaudojant iš viso 400 ml. Produktas džiovinamas maždaug 15 val. maždaug 90 °C temperatūroje, gauna 31,3 g (93,4 %) melsvų miltelių, kurių dalelių vidutinis dydis yra apie 1100 μm.

Analizės duomenys, gauti pagal įprastą metodiką:

Vanduo: 0,1 %

Laisva rūgštis: 0,7 %

Nd kiekis: 21,82 %

5

11 PAVYZDYS. Kieto neodimio naftenato sintezė.

Tirpiklis: vanduo

Reakcijos temperatūra: 15 °C

Metodika:

- 10 Į 2000 ml Erlenmeyerio kolbą sudedama 12 g NaOH tirpalo (50,2 %),
35,69 g naftenų rūgšties (mol. masė 237/AN 256) ir distiliuoto vandens, kad
susidarytų apie 300 ml tūris. Pamaišius maždaug 15 min., tiršta suspensija
užpilama 300 g metanolio ir atšaldoma lediniu vandeniu iki maždaug 15 °C. Į
natrio naftenato tirpalą per maždaug 15 min. sudedamas 28,96 g Nd nitrato
15 tirpalas (Nd kiekis 25,02 %, praskiesta 50 g vandens ir 50 g metanolio).
Pamaišius dar 10 minučių, nuosėdos nufiltruojamos per Büchnerio piltuvą ir du
kartus praplaunamos 200 ml vandeninio metanolio tirpalo (50/50 %). Produktas
džiovinamas maždaug 15 val. apie 55 °C temperatūroje ir gauna 40,6 g (94,9
%) blyškiai mėlynų miltelių, kurių dalelių dydis yra nuo maždaug 600 iki
20 maždaug 1000 µm.

Analizės duomenys, gauti pagal įprastą metodiką:

Vanduo: 0,1 %

Laisva rūgštis: 0,7 %

Nd kiekis: 21,82 %

25

NO₃⁻: –

IŠRADIMO APIBRĖŽTIS

1. Kietų, miltelių pavidalo retųjų žemių metalų karboksilatų gavimo
5 būdas, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad susideda iš stadijų, kuriose
- a) karboksirūgštis reaguoja su baze, ir susidaro karboksirūgšties druska;
ir
 - b) minėta karboksirūgšties druska reaguoja su vandenyje tirpia retųjų
žemių metalo druska, kad susidarytų retųjų žemių metalo karboksilatas, esant
10 tirpikliui, kuris yra parinktas iš grupės, susidedančios iš vandens, metanolio ir jų
mišinių, kai b) stadijos reakcijos temperatūra yra nuo -5 °C iki 25 °C, a) stadijos
pH svyruoja nuo 7,5 iki 12, ir produkto dalelių dydis išdžiovinus yra mažiau nei
1260 μm.
- 15 2. Būdas pagal 1 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad:
- a) minėta karboksirūgštis yra parinkta iš grupės, susidedančios iš tiesios
ir šakotos grandinės karboksirūgščių ir jų mišinių, ir
 - b) minėta vandenyje tirpi retųjų žemių metalo druska yra parinkta iš
grupės, susidedančios iš retųjų žemių metalų nitratų ir retųjų žemių metalų
20 chloridų.
3. Būdas pagal 2 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad minėta retųjų
žemių metalo druska yra retųjų žemių metalo nitratas, parinktas iš grupės,
susidedančios iš lantano, itrio, cerio, prazeodimio, neodimio, promečio,
25 samario, europio, gadolinio, terbio, disprozio, holmio, erbio, tulio, iterbio ir
liutecio nitratų.
4. Būdas pagal 3 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad minėtas retųjų
žemių metalo nitratas yra parinktas iš grupės, susidedančios iš neodimio,
30 lantano, prazeodimio ir cerio III nitratų.

5. Būdas pagal 2 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad minėta karboksirūgštis yra parinkta iš grupės, susidedančios iš neodekano rūgšties (versato rūgšties), 2-etilheksano rūgšties, naftenų rūgšties, 3,5-dimetilheksano rūgšties, 2,5-dimetilheksano rūgšties, 3-etilheksano rūgšties, 2,2,4-trimetilheksano rūgšties, 3,3,4-trimetilheksano rūgšties, 2,6-dimetiloktano rūgšties, 4,6-dimetiloktano rūgšties, 2,4,6-trimetiloktano rūgšties, 2,3,6-trimetilnonano rūgšties, 2,4,6 trimetilnonakozano rūgšties, 2-etilpentanolio rūgšties ir undecileno rūgšties.

10

6. Būdas pagal 5 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad minėta karboksirūgštis yra parinkta iš grupės, susidedančios iš naftenų rūgšties, neodekano rūgšties (versato rūgšties) ir 2-etilheksano rūgšties.

15

7. Būdas pagal 1 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad minėta bazė yra parinkta iš grupės, susidedančios iš šarminio metalo, žemės šarminio metalo arba amonio hidroksido, karbonato arba hidrokarbonatas.

8. Būdas pagal 1 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad minėta bazė yra periodinės lentelės I grupės šarminio metalo hidroksidas.

20

9. Būdas pagal 8 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad minėta bazė yra ličio, natrio, amonio arba kalio hidroksidas.

25

10. Būdas pagal 9 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad bazė yra natrio arba kalio hidroksidas.

11. Būdas pagal 9 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad minėtos reakcijos b) stadijos temperatūra svyruoja nuo 0 °C iki 10 °C.

30

12. Kietų, miltelių pavidalo retųjų žemių metalų neodekanoatų ir versatų gavimo būdas, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad susideda iš stadijų, kuriose

5 a) karboksirūgštis, parinkta iš grupės, susidedančios iš neodekano rūgšties ir versato rūgšties, reaguoja su baze, parinkta iš grupės, susidedančios iš ličio, natrio arba kalio hidroksido, tirpiklyje, kuris yra vanduo; ir

b) stadijoje a) susidaręs produktas reaguoja su retųjų žemių metalo nitratu, parinktu iš grupės, susidedančios iš neodimio, lantano, prazeodimio ir cerio nitratų, tirpiklyje, kuris yra vanduo, nuo 0 °C iki 25 °C temperatūroje; ir

10 c) stadijos b) produktas apdorojamas praplaunant vandeniu, kad pasišalintų pašaliniai reakcijos produktai ir tirpikliai, ir po to džiovinamas;

kai a) stadijos pH svyruoja nuo 7,5 iki 12, ir produkto dalelių dydis išdžiovinus yra mažiau nei 1260 μm.

15 13. Retųjų žemių metalo karboksilatas, gautas būdu pagal 1 punktą.

14. Retųjų žemių metalo karboksilatas, gautas būdu pagal 11 punktą.

20 15. Konjuguotų dienų polimerizacijos būdas, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad apima konjuguotų dienų polimerizaciją, dalyvaujant katalitiniam kiekiui katalizatoriaus, pagaminto naudojant produktą, gautą pagal 1 punktą.

25 16. Konjuguotų dienų polimerizacijos būdas, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad apima konjuguotų dienų polimerizaciją, dalyvaujant katalitiniam kiekiui katalizatoriaus, pagaminto naudojant produktą, gautą pagal 11 punktą.

17. Konjuguotas dienas, gautas pagal 15 punkto būdą.

18. Konjuguotas dienas, gautas pagal 16 punkto būdą.