

P.- 21.532.-

VGf 1070



26 96 30

26 96 30

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

de

PATENTE DE INVENCIÓN

formulada el 7 de Agosto de 1961, con el número 269.630

en

ESPAÑA

por VEINTE años

a nombre de VEREINIGTE GLANZSTOFF-FABRIKEN AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, establecida en Glanzstoff-Haus, Wuppertal-Elberfeld, República Federal Alemana, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA LA PURIFICACION DE TRICLORURO DE TITANIO".-

El método más conocido y conveniente para la obtención de tricloruro de titanio, es el de la reducción del tetracloruro de titanio. La reducción puede realizarse, a temperaturas elevadas, con hidrógeno (Matta y colaboradores, Gac. Chim. Ital. 87 Fasc. V 528, 549, 570 (1957)), o de acuerdo con un procedimiento más sencillo, con compuestos orgánicos de aluminio.

Para el empleo de tricloruro de titanio en la polimerización de  $\alpha$ -olefinas, se requiere un elevado grupo de pureza, es decir, que el tricloruro de titanio debe estar



26 96 3 0

completamente exento de tetracloruro de titanio. En las publicaciones que tratan de tales procedimientos de polimerización o de la preparación de catalizadores para ello apropiados, se indica frecuentemente que el tricloruro de titanio precisa una purificación. Para la obtención de un tricloruro de titanio que pueda denominarse "muy puro y muy cristalino", se ha llevado a cabo un repetido lavado con heptano" (Natta SPE Journal, Mayo 1959).

Ahora bien, un tricloruro de titanio purificado de este modo, no tiene todavía el grado de pureza necesario para la polimerización de olefinas. Ello se manifiesta en un rendimiento demasiado bajo de polimerizado isotáctico. El rendimiento, empleando un tricloruro de titanio purificado de la manera más arriba descrita, asciende en la mezcla del catalizador tan sólo a aproximadamente 70-80%. Menciones distintas, en las que, por ejemplo, se informa sobre rendimientos de 90% de polipropileno isotáctico, están falseadas, en tanto que se refieren a análisis en los que la proporción de polipropileno isotáctico se determinó después de separado el polímero de los líquidos empleados en la polimerización. La polimerización, como es sabido, se lleva a cabo en agentes dispersantes, tales como heptano normal. Una vez finalizado el proceso, se agrega alcohol a la dispersión de polímero obtenida y el polímero se obtiene entonces por succión. Parte de los componentes polímeros atácticos permanecen al mismo tiempo disueltos en el agente dispersante, y son absorbidos junto con éste. Esto se puede comprobar fácilmente, concentrando la solución por evaporación. Esta puede contener, según sea la clase del agente dispersante empleado, alrededor de 5 a 20% de componentes polí-

26 9630



meros atácticos (con relación al polimerizado total). Estos tienen que ser tenidos en cuenta para el cálculo del rendimiento de polimerizado isotáctico, es decir, que hay que sumarlos al porcentaje de la parte atáctica determinada en el polímero sólido.

Se ha descubierto ahora que se obtiene un tricloruro de titanio muy puro, es decir, exento también de tetracloruro de titanio, si el tricloruro de titanio purificado previamente mediante lavado con hidrocarburos inertes se trata con trifenil fosfina en presencia de un disolvente orgánico inerte, a temperaturas inferiores a 100°. La trifenil fosfina debe, a este respecto, ser empleada en una cantidad de 1 a 50 moles %, con preferencia de 1 a 10 moles %, con relación al tricloruro de titanio cargado. Como disolventes orgánicos inertes se pueden emplear hidrocarburos alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos, que tengan convenientemente un punto de ebullición de a lo sumo 100°. El tratamiento puede realizarse calentando la mezcla de la reacción a reflujo, no debiéndose sobrepasar una temperatura de 100°. Ahora bien, la purificación puede llevarse a cabo también a temperaturas inferiores, moviendo para ello la mezcla de la reacción vigorosamente. En este caso durará más tiempo el procedimiento.

Empleando de la manera conocida un tricloruro de titanio purificado de acuerdo con el invento, junto con compuestos orgánicos de aluminio, como catalizador en la polimerización de olefinas, se puede conseguir un aumento de 10% y más del rendimiento de polimerizado isotáctico.

El procedimiento será explicado con más detalle a base de ejemplos, haciéndose especialmente ostensible el pro-

26 96 3 0



greso conseguible en la polimerización, en comparación con un procedimiento en el que se emplea un tricloruro de titanio purificado según los métodos hasta ahora conocidos.

Ejemplo 1

5           8 g de  $TiCl_3$ , obtenidos por reducción de  $TiCl_4$  con hidrógeno a  $800^{\circ}C$ , se lavan con 50 c.c. de heptano normal durante 15 minutos a  $20^{\circ}C$ , y se extraen por succión. El heptano normal se seca previamente por destilación sobre sodio metálico y se purifica, conservándose sobre alambre de sodio  
10 y bajo atmósfera de  $N_2$ . El proceso de lavado se repite una vez más. A continuación se hierve el  $TiCl_3$  con heptano normal, al que se agregan 5 moles % de trifenilfosfina con relación al  $TiCl_3$ , prolongándose el hervor durante 1 hora a reflujo. Se extrae el heptano normal por succión y el  $TiCl_3$   
15 se vuelve a lavar dos veces más con heptano normal a  $20^{\circ}C$ .

El  $TiCl_3$  se calienta entonces a  $75^{\circ}C$ , junto con 20 c.c. aluminio trietilo y 12 l de heptano normal en un autoclave esmaltado, con agitador, de 20 l de cabida útil. A continuación se introduce propileno a una sobrepresión de  
20 4 atm y se prosigue polimerizando hasta que la concentración del polimerizado asciende a aproximadamente 20%. La presión de propileno restante se deja escapar y el contenido del autoclave se vierte en un recipiente, en el que previamente se han introducido alrededor de 4 l de etanol clorhídrico (al 1%). Mediante agitación intensa se disuelve el  
25 catalizador. Después de enfriar a  $20^{\circ}C$  se extrae el polimerizado por succión y se lava con agua hasta que reacciona neutralmente. El polimerizado seco se extrae durante 24 horas con heptano normal hirviendo en un extractor caliente.  
30 La totalidad del polímero soluble en el heptano normal as-

26 9630



ciende a 7,5%, la parte de polipropileno isotáctico, por consiguiente, a 92,5%.

Ejemplo 2

5 4 g de  $TiCl_3$ , obtenido y previamente purificado con heptano como en el Ejemplo 1, se hierven a reflujo durante 1 hora con heptano normal al que se han agregado 10 moles % de trifenilfosfina (con relación al  $TiCl_3$ ). Después de extraído por succión, se lava el  $TiCl_3$  dos veces con heptano normal, tal como se ha indicado en el Ejemplo 1, y se vierten en un autoclave esmaltado con agitador de 7 litros, junto con 10 c.c. de aluminio trietilo y 5 l de heptano, calentándose a 75°C. Se introduce propileno a una sobrepresión de 4 atm. y el polimerizado, una vez terminada la polimerización, se purifica y seca de acuerdo con el Ejemplo 1. Toda la parte de polímero soluble en heptano normal asciende a 10,2%. El rendimiento de polipropileno isotáctico asciende a 89,8%.

Ejemplo comparativo

20 4 g de  $TiCl_3$ , obtenidos como ha sido descrito en el Ejemplo 1, se lavan seis veces, cada una de ellas con 50 c.c. de heptano normal y a 20°C, de acuerdo con el Ejemplo 1. El  $TiCl_3$  se vierte entonces, junto con 10 c.c. de aluminio trietilo y 5 l de heptano normal, en un autoclave esmaltado, con agitador, de 7 litros, se calienta a 75°C y se introduce propileno a una sobrepresión de 4 atm. Una vez terminada la polimerización, se purifica y se seca el polimerizado según se ha indicado en el ensayo 1. Contiene un total de 20% de partes extraíbles con heptano normal, o sea, 80% de propileno isotáctico.

30 Esta solicitud, que corresponde a la presentada en la

26 9630



República Federal Alemana, con fecha 7 de Septiembre de 1960, bajo el número V 19308 IVa/12i, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

5

N O T A

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

10

1ª.- Un procedimiento para la purificación de tricloruro de titanio, caracterizado porque, un tricloruro de titanio, previamente purificado por lavado con hidrocarburos inertes, se trata con trifenilfosfina a temperaturas no superiores a 100, en presencia de un disolvente orgánico inerte.

15

2ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque se emplean 1 - 50 moles % de trifenilfosfina, con relación al tricloruro de titanio cargado.

20

3ª.- Un procedimiento para la purificación de tricloruro de titanio.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, y para los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de seis hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid,

7 SEP 1961  
P.A.  
*Arb*

- 6 -