

26 9835

P - 21.535

VGf 1073



26 9835

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

de

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

formulada el 7 de Agosto de 1.961, con el Número 269.635

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de VEREINIGTE GLANZSTOFF-FABRIKEN AKTIENGESELLSCHAFT,  
entidad alemana, establecida en Glanzstoff-Haus, Wuppertal-El-  
berfeld, 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 tetracloru-  
ro de titanio. La reducción puede realizarse a temperaturas  
elevadas, con hidrógeno (Natta y colaboradores Gacz. Chim. Ital.  
5 87 Fasc. V 528, 549, 570 (1957) ), o de acuerdo con un proce-  
dimiento más sencillo, con compuestos orgánicos de aluminio.

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

26 96 35



exento de tetracloruro de titanio. En las publicaciones que  
tratan de tales procedimientos de polimerización o de la pre-  
paración de catalizadores para ello apropiados, se indica fre-  
cuentemente, que el tricloruro de titanio precisa una purifica-  
5 ción. 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 1.959).

Ahora bien, un tricloruro de titanio purificado de este  
modo, no tiene todavía el grado de pureza necesario para la  
10 polimerización de olefinas. Ello se manifiesta en un rendimien-  
to demasiado bajo de polimerización isotáctica. El rendimiento,  
empleado un tricloruro de titanio purificado de la manera más  
arriba descrita en la mezcla del catalizador asciende tan solo  
a aproximadamente 70-80%. Menciones distintas en las que, por  
15 ejemplo, se informa sobre rendimientos de 90% de polipropileno  
isotáctico están falseadas, en tanto que se refieren a análi-  
sis en los que la proporción de polipropileno isotáctico se de-  
terminó después de separado el polímero de los líquidos emplea-  
dos en la polimerización. Polimerización, como es sabido, se  
20 lleva a cabo en agentes dispersantes tales como el heptano nor-  
mal. Una vez finalizado el proceso se agrega alcohol a la dis-  
persión de polímero obtenida y el polímero se obtiene entonces  
por succión. Parte de los componentes polímero atácticos perma-  
necen entonces disueltos en el agente dispersantes, y son ab-  
25 sorbidos junto con éste. Esto se puede comprobar fácilmente concen-  
trando la solución por evaporación. Esta puede contener según  
sea la clase del agente dispersante empleado, alrededor de 5  
a 20% de componentes polímeros atácticos (con relación al  
polimerizado total. Esos tienen que ser tenidos en cuenta para  
30 el cálculo del rendimiento de polimerización isotáctica, es decir

- 2 -



26 9035

que hay que sumarlos al porcentaje de la parte atáctica determinada en el polímero sólido.

Se ha descubierto ahora que se obtiene tricoloruro de titanio muy puro, es decir, exento también de tetracoloruro de titanio, si un tricoloruro de titanio previamente purificado por lavado con hidrocarburos inertes, es tratado con compuestos orgánicos básicos en presencia de hidrocarburos alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos inertes. Pueden emplearse: piridina, quinolina, isoquinolina, amilamina, trimetilamina, n-butilamina y otros. Los compuestos básicos se emplean en una cantidad de 1 a 50 moles %, con preferencia de 1 a 10 moles % referidos, al tricoloruro de titanio empleado. El tratamiento tiene lugar mediante agitación vigorosa de la mezcla de la reacción a temperatura normal o algo elevada, o más rápidamente, mediante calentamiento a reflujo, no debiéndose sobrepasar una temperatura de 100°C.

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

El procedimiento será explicado con más detalle a base de ejemplos, resultando específicamente ostensible el progreso que puede conseguirse en la polimerización en comparación con un procedimiento en el que se emplea tricoloruro de titanio purificado por los dos métodos hasta ahora conocidos.

#### Ejemplo 1º

4 g de  $TiCl_3$ , obtenidos mediante reducción de  $TiCl_4$  con hidrógeno a 800°C se lavan durante 15 minutos a 20°C con

26 9035



50 c.c. de heptano normal y se extraen por succión. El heptano normal se purifica previamente por destilación sobre sodio metálico, se seca y se conserva sobre alambre de sodio y bajo una atmósfera de  $N_2$ . El proceso de lavado se repite otra vez. A continuación se hierve a reflujo durante 1 hora el  $TiCl_3$  con heptano normal, al que se han agregado 50 moles de piridina (referidos al  $TiCl_3$ ). El heptano se extrae entonces por succión y el  $TiCl_3$  se lava otras dos veces con heptano normal como se ha dicho.

10 Junto con 10 c.c. de aluminio trietilo y 5 l. de heptano normal, el  $TiCl_3$  se vierte en un autoclave esmaltado, con agitador, de 7 litros, se calienta a  $75^\circ C$  y se inyecta propileno a una sobrepresión de 4 atm. Se polimeriza hasta que la concentración del polimerizado asciende a aproximadamente 20%. El resto de la presión de propileno se deja escapar y el contenido del autoclave se vuelca 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 catalizador, Después de enfriar a  $20^\circ C$ , se extrae el polimerizado por succión, se lava con agua hasta que reacciona neutralmente, y se seca.

15 Se extrae entonces con heptano normal hirviendo durante 24 horas, en un extractor caliente. La parte de polímero soluble en heptano normal asciende a 11%, el rendimiento de polipropileno isotáctico, a 89%.

25 Ejemplo 2º

4 g de  $TiCl_3$ , obtenidos y purificados previamente con heptano como se ha descrito en el Ejemplo 1º, se hierven durante 1 hora a reflujo con heptano normal al que se agregan 10 moles % de quinolina (referidos al  $TiCl_3$ ). Después de extraído por succión, se vuelve a lavar dos veces el  $TiCl_3$  con heptano normal.

30

- 4 -

26 96 35



según se indicó en el ensayo 1º y, junto con 10 c.c. de trietil-  
lo de aluminio y 5 l de heptano, se vierte en un autoclave  
esmaltado, con agitador, de 7 litros, y se calienta a 75°C. El  
propileno se polimeriza bajo una sobrepresión de 4 atm. y el  
5 polimerizado se purifica y se seca como en el ensayo 1º, una  
vez terminada la polimerización. La parte de polímero soluble  
en heptano normal asciende a 12%.

Ejemplo 3º

10 Si en las condiciones indicadas en el Ejemplo 1º se ca-  
lienta durante 1 hora a reflujo un tricloruro de titanio purifica-  
do previamente por lavado con heptano normal, junto con 15 mo-  
les % de n-butilamina en heptano normal, entonces un ensayo de  
polimerización, llevado a cabo asimismo de acuerdo con el Ejem-  
15 plo 1º, proporciona un polipropileno con una parte de polímero  
total soluble en heptano normal de 13%, es decir, con un porcen-  
taje de 87% de polipropileno isotáctico.

Ejemplo comparativo

20 4 g de  $TiCl_3$ , obtenido como se ha descrito en el Ejemplo  
1º, se lavan a 20°C seis veces, cada una de ellas con 50 c.c.  
de heptano normal, de acuerdo con el ensayo 1º, El  $TiCl_3$ , junto  
con 10 c.c. de aluminio trietilo y 5 l de heptano normal, se  
vierten entonces en un autoclave esmaltado con agitador, de  
25 7 litros, se calienta a 75°C y se introduce propileno a una  
sobrepresión de 4 atm. Después de terminada la polimerización  
se purifica y seca el polimerizado, según se ha indicado en el  
ensayo 1º. Contiene 29% de componentes extraíbles con heptano  
normal y consiste hasta 71% de polipropileno isotáctico.

30 Esta solicitud que corresponde a la presentada en

26 96 35



República Federal Alemana, con fecha 7 de Septiembre de 1.960, bajo el Número V 19.311 IVa/12i, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

5

N O T A

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

15 1º.- 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 compuestos orgánicos básicos en presencia de hidrocarburos inertes alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos.

20 2º.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque el compuesto orgánico básico se emplea en una cantidad de 1 a 50 moles % referido al tricloruro de titanio empleado.

25 3º.- Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque el tratamiento se realiza por calentamiento a reflujo a temperaturas de a lo sumo 100º.

4º.- Un procedimiento para la purificación de tricloruro de titanio.

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

- 6 -

26 96 35



Esta Memoria consta de siete hojas escritas a máquina  
por una sola cara.

Madrid,

76 SEP 1951

P. A.

*[Handwritten signature]*

MCR.

- 7 -