

P.-21.536

VGF - 1074



26 9636

26 9636

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 1961, con el Núm. 269.636

en

E S P A Ñ A

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 TRICLO-
RURO DE TITANIO"

El método más conocido y conveniente para la obten-
ción de tricloruro de titanio, es el de la reducción del
tetracloruro de titanio. La reducción puede realizarse a
temperaturas elevadas, con hidrógeno (Matta y colaboradoras,
5 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 poli-
merización de α -olefinas, se requiere un elevado grado de
10 pureza, es decir, que el tricloruro de titanio debe estar



26 96 36

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 solo 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 determina 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 el heptano normal. Una vez finalizado el proceso, se agrega alcohol a la dispersión de polímero obtenida y el polímero se obtiene ahora por succión. Parte de los componentes polímeros atácticos permanecen al mismo tiempo disueltos en el agente dispersante y son absorbidos juntamente con éste. Esto, se puede comprobar fácilmente, concentrando la solución por evaporación. Esta puede contener, según la clase del agente dispersante empleado, alrededor de 5 a 20% de componentes polímeros atácticos (con relación al

26 96 36



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.

5 Se ha descubierto ahora que se obtiene tricloruro de titanio muy puro, es decir, exento también de tetracloruro de titanio, si un tricloruro de titanio purificado previamente por lavado con hidrocarburos inertes, se trata con compuestos organometálicos en presencia de hidrocarburos
10 inertes alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos. Como medios de tratamiento son apropiados el aluminio trietilo, el aluminio triisobutilo, el berilio dietilo y otros compuestos similares, que son conocidos como catalizadores de Ziegler para la polimerización de olefinas. Se emplean 10 a
15 200 moles %, con preferencia 50 a 100 moles % del compuesto organometálico, referidos al tricloruro de titanio empleado. El tratamiento se lleva a cabo mediante agitación vigorosa de la mezcla de la reacción a temperatura normal o algo elevada, o más rápidamente, por calentamiento a reflujo,
20 no debiéndose sobrepasar, empero, una temperatura de 100°C.

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

El procedimiento será explicado con más detalle a base de ejemplos, evidenciándose especialmente el progreso que se puede conseguir en la polimerización en comparación con un procedimiento, en el que se emplea tricloruro de titanio
30 purificado por los métodos hasta ahora conocidos.

- 3 -

- 3 -



26 9636

Ejemplo 1º

4 g de $TiCl_3$, obtenidos por reducción de $TiCl_4$ con hidrógeno a $800^\circ C$, se lavan durante 15 minutos a $20^\circ C$ con 50 c.c. de heptano normal, y se extraen mediante succión.

- 5 El heptano normal se purifica previamente mediante 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 calienta durante 2 horas a reflujo el $TiCl_3$ con heptano normal, al que se
- 10 agregan 100 moles % de aluminio trietilo (referidos al $TiCl_3$). Se extrae entonces el heptano por succión y el $TiCl_3$ se vuelve a lavar con heptano todas las veces necesarias para que la solución que sobrenada después de depositado el $TiCl_3$, sea
- 15 incolora. A continuación se vierte el $TiCl_3$, junto con 10 c.c. de trietilo de aluminio y 5 l de heptano normal, en un autoclave esmaltado, con agitador, de 7 litros, y se calienta a $75^\circ C$. Se introduce después propileno a una sobrepresión de 4 atms. y se sigue polimerizando, hasta que la concentración del polimerizado asciende a aproximadamente 20%.
- 20 El resto de la presión del propileno se deja escapar y el contenido del autoclave se vierte en un recipiente, en el que previamente se han depositado aproximadamente 4 l de etanol clorhídrico (al 1%). El catalizador se disuelve mediante
- 25 agitación intensa después de enfriar a 20° , se extrae el polimerizado por succión, se lava con agua hasta que reacciona neutralmente, y se seca. En un extractor caliente, se extrae durante 24 horas con heptano normal hirviendo. La parte de polímero soluble en heptano normal, asciende a 11,0 %, el rendimiento de polipropileno isotáctico, a 89%.

30 Ejemplo 2º

26 9636



10 g de $TiCl_3$, obtenidos y purificados previamente con heptano normal como se ha descrito en el Ejemplo 1º, se agitan durante 24 horas a 20°C con heptano normal, al que se han agregado 100 moles % de aluminio trietilo (referidos al $TiCl_3$). Se extrae el heptano por succión y el $TiCl_3$ se vuelve a lavar con heptano, hasta que la solución sobrenadante después de depositado el $TiCl_3$, permanece incolora. A continuación se vierte el $TiCl_3$, junto con 35 c.c. de trietilo de aluminio y 5 l de heptano, en un autoclave esmaltado, con agitador, de 7 litros, y se calienta a 75° C. Bajo una sobrepresión de 4 atms. se polimeriza propileno. El polimerizado, una vez terminada la polimerización, se purifica y se seca de acuerdo con el ensayo 1º. La parte de polímero soluble en heptano normal, asciende a 12%. Se obtienen 88% de polipropileno isotáctico.

Ejemplo comparativo

4 g de $TiCl_3$, obtenidos del modo descrito en el Ejemplo 1º, se lavan a 20°C seis veces, cada una de ellas con 50 c.c. de heptano normal. El $TiCl_3$, junto con 10 c.c. de aluminio trietilo y 5 l de heptano normal, se vierte entonces en un autoclave esmaltado de 7 litros, se calienta a 75° y se polimeriza a una sobrepresión del propileno de 4 atm. El polimerizado se purifica y se seca como se ha descrito más arriba. Contiene 30% de partes extraíbles con heptano normal y 70% de polipropileno isotáctico.

Esta solicitud que corresponde a la presentada en la República Federal Alemana el 7 de Septiembre de 1960, bajo el Núm. V 19.312 IVa/12i, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

- 5 -

- 5 -



- N O T A -

26 96 3 6

5 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 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 organometálicos en presencia de hidrocarburos inertes alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos.

15 2º.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque como agentes de tratamiento se emplean compuestos de aluminio o de berilio con radicales alifáticos inferiores.

20 3º.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque los compuestos organometálicos se emplean en una cantidad de 10 a 200 moles %, referida al tricloruro de titanio empleado.

4º.- Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el tratamiento se lleva a cabo por calentamiento a reflujo a temperaturas de a lo sumo 100º.

25 5º.- 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.



26 9636

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

Madrid,

P.A.

Arta

- 7 -

AVS.

- 7 -