



**NORGE**

**[NO]**

**STYRET  
FOR DET INDUSTRIELLE  
RETTSVERN**

**[B] (11) UTLEGNINGSSKRIFT**

**Nr. 153609**

(51) Int. Cl.<sup>4</sup> C 08 F 4/64, 10/00

(21) Patentsøknad nr. 763159

(22) Inngitt 15.09.76

(24) Løpedag 15.09.76

(41) Alment tilgjengelig fra 24.05.77  
(44) Søknaden utlagt, utlegningsskrift utgitt 13.01.86  
(30) Prioritet begjært 21.11.75, Italia, nr. 29525 A/75.

(54) Oppfinnelsens benevnelse **POLYMERISASJONSKATALYSATOR.**

(71)(73) Søker/Patenthaver **MONTEDISON S.P.A.,**  
31, Foro Buonaparte,  
Milano, Italia.  
**MITSUI PETROCHEMICAL INDUSTRIES LTD.,**  
Kasumigaseki Bldg. 2-5,  
Kasumigaseki, 3-Chome, Chiyoda-Ku,  
Tokyo, Japan.

(72) Oppfinner **LUCIANO LUCIANI, Ferrara, Italia.**  
**NORIO KASHIWA, Iwakuni-shi,**  
Yamaguchi-ken, Japan.  
**PIER CAMILLO BARBE', Ferrara, Italia.**  
**AKINORI TOYOTA, Iwakuni-shi,**  
Yamaguchi-ken, Japan.

(74) Fullmektig **A/S Oslo Patentkontor**  
**Dr.ing. K. O. Berg, Oslo.**

(56) Anførte publikasjoner **Britisk (GB) patent nr. 1387890 (C08F 10/00).**

Foreliggende oppfinnelse vedrører katalysatorer av den art som er angitt i krav 1's ingress.

Som følge av deres høye aktivitet og stereospesifisitet ved polymerisasjonen av  $\alpha$ -olefiner er katalysatorene ifølge foreliggende oppfinnelse spesielt egnet for fremstilling av krystallinske polymerer av  $\alpha$ -olefiner, samt fremstilling av krystallinske kopolymerer av  $\alpha$ -olefiner med etylen.

Mere spesielt vedrører foreliggende oppfinnelse katalysatorer som muliggjør stereospesifikk polymerisering av propylen og blandinger av propylen med etylen.

Eksempler på katalysatorer som utviser en høy selektivitet og stereospesifisitet ved polymerisering av  $\alpha$ -olefiner og propylen i særdeleshet er beskrevet i britisk patent nr. 1.387.890 og i DOS 2.504.036.

Katalysatorene beskrevet i britisk patent nr. 1.387.890 fremstilles generelt ved å omsette en Al-trialkylforbindelse som delvis er kompleksbundet til en elektrondonerende forbindelse, med et produkt erholdt ved finmaling av et magnesiumdihalogenid i blanding med en elektrondonerende forbindelse og med en

153609

halogenert titanforbindelse. Aktiviteten av disse katalysatorer, uttrykt i g polymer/g Ti, er tilstrekkelig høy når den utføres i væskefase i fravær av inerte hydrokarbonfortynningsmidler. På den annen side avtar aktiviteten til utilfredsstillende verdier med hensyn til muligheten for å unngå rensning av polymeren fra katalysatorresiduet, når polymeriseringen utføres i fravær av inerte hydrokarbonopløsningsmidler.

Ytterligere er den isotaktiske indeks for polymerer erholdt med disse katalysatorer bemerkelsesverdig nedsatt når polymerisasjonen finner sted i nærvær av hydrogen som anvendes for å modifisere polymerens molekylvekt.

Katalysatorene i henhold til DOS 2.504.036 fremstilles ved å omsette en aluminiumalkylforbindelse med produktet erholdt ved å omsette en flytende titanforbindelse med en blanding erholdt ved finmaling av en blanding av et magnesiumdihalogenid med en organisk ester og med en organisk siliciumforbindelse.

Disse katalysatorer utviser en høy stereospesifisitet når polymeriseringen utføres i fravær av hydrogen, derimot avtar spesifisiteten bemerkelsesverdig når hydrogen anvendes for å modifisere molekylvekten.

Hvis man forsøker å forbedre stereospesifisiteten av katalysatorene ved å tilsette en elektrondonorforbindelse til aluminiumalkylforbindelsen anvendt som kokatalysator så oppnås en forbedring i polymerens isotaktisitetsindeks, men den katalytiske aktivitet reduseres betydelig.

Japansk patentsøknad nr. SH 049-25088 beskriver polymerisasjonskatalysatorer erholdt fra en aluminiumalkylforbindelse (aluminiumtrietyl) og fra en katalysatorforbindelse fremstilt ved å male en blanding av magnesiumklorid med en organisk ester og deretter suksessivt omsette det malte produkt med  $TiCl_4$ .

Katalysatorene beskrevet i denne søknad er særpreget ved en høy aktivitet og stereospesifisitet ved polymerisering av pro-

pylen utført i fravær av hydrogen (som virker molekylvektmodifiserende).

Hvis polymeriseringen utføres i nærvær av hydrogen vil den isotaktiske indeks sterkt reduseres.

Det er nå overraskende funnet at det er mulig å fremstille katalysatorer som er nyttige ved polymerisering av  $\alpha$ -olefiner og blandinger av  $\alpha$ -olefiner med etylen, hvilke katalysatorer er kjennetegnet ved en høy stereospesifisitet også når polymeriseringen utføres i nærvær av hydrogen, og som er i stand til å gi høye polymerutbytter selv også når polymerisasjonen utføres i nærvær av et inert hydrokarbonfortynningsmiddel.

Katalysatorene ifølge foreliggende oppfinnelse omfatter produkter erholdt ved å omsette de følgende utgangbestanddeler:

- a) en metallorganisk aluminiumforbindelse fri for halogenatomer direkte bundet til Al-atomet,
- 20 b) en elektron-donorforbindelse (såsom en Lewis-base) i en slik mengde at 15 - 100 % av den metallorganiske Al-forbindelse omsettes med elektron-donorforbindelsen,
- 25 c) en fast komponent som på overflaten omfatter reaksjonsproduktet av en halogenert magnesiumforbindelse med en tetravalent Ti-forbindelse og en elektron-donorforbindelse, idet molforholdet elektron-donor/Ti i produktet er høyere enn 0,2 og at forholdet
- 30 halogenatomer/Ti er høyere enn 4, og er særpreget ved det som er angitt i krav 1's karakteriserende del. Ytterligere fordelaktige trekk er angitt i kravene 2-4.

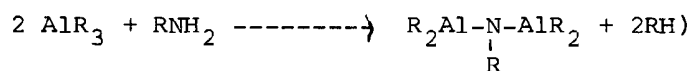
153609

4

Katalysatorene ifølge foreliggende oppfinnelse fremstilles fortrinnsvis ved å omsette bestanddelen c) med produktet erholdt ved forblanding, i en tidsperiode vanligvis kortere enn 1 h, av komponenten a) med komponent b).

Höyeffektive katalysatorer kan også erholdes ved en samtidig blanding av komponentene eller ved å omsette komponent c) først med komponent a) og deretter med komponent b) og vice-versa. Mengden av elektrondonorforbindelsen som anvendes som komponent b) er fortrinnsvis slik at molforholdet mellom elektrondonorgruppene i den elektrondonerende forbindelse som omsettes med den metallorganiske aluminiumforbindelse og den totale mengde av aluminiumsforbindelsen fortrinnsvis er 0,2 - 0,4. Dette betyr at 20 - 40% av den metallorganiske aluminiumforbindelse er omsatt med den elektrondonerende forbindelse.

Enhver elektrondonerende forbindelse (eller Lewis-base) som er i stand til å danne komplekser med den metallorganiske aluminiumforbindelse anvendt som komponent a), eller er i stand til å delta i en substitusjonsreaksjon med en slik forbindelse (eksempelvis såsom i den følgende reaksjonsligning:



kan anvendes som komponent b).

Noen eksempler på elektrondonerende forbindelser som kan anvendes som komponent b) er aminer, amider, etere, ketoner, nitriler, fosfoner, stibiner, arsiner, fosforamider, tioetere, tioestere, aldehyder, alkoholater, amider og salter av organiske syrer, samt metaller tilhørende gruppene I - IV i det periodiske system. For tilfellet aluminiumsalter kan disse dannes in situ ved omsetning av en organisk syre med den metallorganiske aluminiumforbindelse anvendt som komponent a).

Egnede syrer er aromatiske syrer, såsom benzosyre eller paraoksybenzosyre.

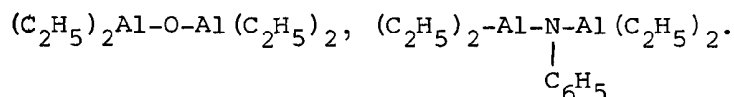
Eksempler på spesifikke forbindelser er trietylamin, N,N'-dimetylpiperazin, dietyleter, di-n.butyleter, tetrahydrofuran, aceton, acetofenon, benzonitril, tetrametylurea, nitrobenzen, Li-butylat, dimetylaminofenyl-litium eller Na-dimetylamid.

De mest interessante resultater med hensyn til både aktivitet og stereospesifisitet av katalysatorene er erholdt med estere av organiske og uorganiske, oksygeninnholdende syrer, samt med etere såsom di-n.butyleter. Spesielt egnede estere er eksempelvis alkylestere av aromatiske syrer såsom benzosyre, p-metoksy- eller etoksybenzosyre og p-toluensyrer, såsom etylenbenzoat, etyl-p-metoksy-benzoat, metyl-p-toluat eller etyl-p-butoksybenzoat.

Ytterligere eksempler på nyttige estere er: dietylkarbonat, trietylborat, etylpivalat, etylnaftoat, etyl-o-klorbenzoat, etylacetat, dimetylmaleat, alkyl- eller arylsilikater eller metylmetakrylat.

De metallorganiske aluminiumsforbindelser som anvendes som komponent a) består fortrinnsvis av aluminiumtrialkylforbindelser, såsom Al-trietyl, Al-tripropyl, Al-triisobutyl,  $\text{Al}(\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}_3)_3$ ,  $\text{Al}(\text{CH}_2-\underset{\text{C}_2\text{H}_5}{\text{CH}}-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3)_3$ ,  $\text{Al}(\text{C}_{12}\text{H}_{25})_3$ .

Det er også mulig å anvende slike metallorganiske aluminiumforbindelser som inneholder to eller flere aluminiumatomer bundet via oksygen- eller nitrogenatomer. Disse erholdes generelt ved å omsette en aluminiumtrialkylforbindelse med vann, ammoniakk eller med et primært amin i henhold til kjente fremgangsmåter. Eksempler på slike forbindelser er:



De metallorganiske aluminiumforbindelser beskrevet i italiensk patentsøknad nr. 24287 A/75 utgjør ytterligere eksempler på anvendbare forbindelser.

Andre anvendbare forbindelser er eksempelvis hydrider av aluminiumdialkyl, alkoksyder av aluminiumdialkyl såsom:

$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{OC}_2\text{H}_5)$  og  $\text{Al}(\text{C}_4\text{H}_9)_2(\text{OC}_4\text{H}_9)$  og sesquialkoksyder av aluminiumalkyl såsom sesquietøksy-aluminiumetyl og sesquibutøksy-aluminiumbutyl.

Elektron-donorforbindelsen som er tilstede i kombinert form i komponent c) kan være den samme forbindelse som anvendes i komponent b) eller være en annen forbindelse. Også i dette tilfellet kan en hvilken som helst elektron-donorforbindelse som er i stand til å danne komplekser med magnesiumhalogenider anvendes for å fremstille komponent c).

Estere, etere og diaminer anvendes fortrinnsvis. Eksempler på estere er de som allerede er nevnt som anvendbare som komponent b) i katalysatoren. Et spesielt effektivt diamin er N,N,N',N'-tetrametyletylendiamin.

Komponent c) i henhold til foreliggende oppfinnelse omfatter fortrinnsvis minst i en overflate reaksjonsprodukter av halogenerte magnesiumforbindelser såsom magnesiumdiklorid og magnesiumdibromid og halogenerte forbindelser av tetravalent titan, spesielt  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{TiBr}_4$ , titanhalogen-alkoholater med en elektron-donorforbindelse omfattende organiske estere, spesielt estere av aromatiske syrer såsom benzosyre. Typen og sammensetning av denne komponent er ytterligere definert av de følgende parametere.

Komponenten c) er nærmere omtalt i søknad 84 3814.

Overflatearealet av komponent c) så vel som overflatearealet av produktet som er uoppløselig i titantetraklorid ved  $80^\circ\text{C}$  er generelt større enn  $100 \text{ m}^2/\text{g}$  og ligger spesielt i området  $100 - 200 \text{ m}^2/\text{g}$ .

Komponenter c) som er spesielt egnet for fremstilling av meget aktive katalysatorer og som samtidig utviser en høy stereospesifisitet er beskrevet i norsk søknad nr. 84 3814 og er ytterligere særpreget ved at den mest intense linje som fremkommer i et spektrum av magnesiumklorid og magnesiumbromid av den normale type, så som definert i ASTM 3-0854 og 15-836 for henholdsvis kloridet og

bromidet utviser en nedsatt relativ intensitet og opptrer asymmetrisk utvidet og således danner en halo som viser en intensitetstoppforskyvning med hensyn til den interplanare avstand  $d$  for den maksimale intensitetslinje, eller spekteret er kjennetegnet ved at den maksimale intensitetslinje ikke lenger er til stede og i dets sted fremkommer en halo med en intensitetstopp forskjøvet med hensyn til avstanden  $d$  for denne linje.

Katalysatorene i henhold til foreliggende oppfinnelse anvendes ved polymerisering av  $\alpha$ -olefiner med minst 3 karbonatomer og spesielt for fremstilling av krystallinske polymerer og kopolymerer av propylen.

Polymerisasjon utføres i henhold til konvensjonelle fremgangsmåter, såsom væskefasepolymerisasjon, enten i nærvær eller fravær av inerte hydrokarbonfortynningsmidler såsom heksan, heptan, cykloheksan etc. eller i gassfase.

Polymerisasjonstemperaturen er generelt 0 - 150°C, fortrinnsvis 40 - 90°C og polymerisasjonen utføres ved atmosfæretrykk eller ved et høyere trykk.

Når krystallinske kopolymerer av propylen skal fremstilles er det foretrukket å polymerisere propylen inntil det erholdes en homopolymer tilsvarende 60 - 90% av den totale blanding, hvorefter dette trinn etterfølges av et eller flere polymerisasjonstrinn med propylen-etylenblandinger eller kun etylen, slik at det polymeriserte etyleninnhold utgjør 5 - 30 vekt-% regnet på



153609

8

den ferdige komposisjon. Også blandinger av propylen og etylen polymeriseres i rekkefølge for å oppnå en kopolymer inneholdende mindre enn 5 vekt-% etylen.

De følgende eksempler illustrerer oppfinnelsen.

Eksemplene 1 - 11 og sammenligningseksempler 1 - 2A) Maling

Vannfri  $MgCl_2$  (inneholdende mindre enn 1 vekt-% vann), etylbenzoat (EB) og eventuelt en silikonkomponent ble sammenmalt i to vibrerende møller av typen "Vibratom" (N.V. TEMA'S, Gravenhage (Holland)), som henholdsvis hadde et totalt volum på 1 l og 6 l og som henholdsvis inneholdt 3 kg og 18 kg rustfrie stålkuler med diameter på 16 mm. Malingen ble utført ved å anvende en fyllingskoeffisient på 135 g/l av det totale volum (vakuum), ved en temperatur i møllen på ca.  $40^{\circ}C$  og med maletider, som varierte fra forsøk til forsøk mellom 50 - 100 h.

Satsing av møllen med produktene som skulle males, samt etterfølgende malinger og tømninger av det sammenmalte produkt fra møllen fant sted under en nitrogenatmosfære.

I eksempel 10 ble malingen utført i en roterende mølle med en kapasitet på 1 l og som inneholdt 120 rustfrie stålkuler med en diameter på 15,8 mm, møllens turtall var 50 omdr./min..

Den etterfølgende tabell 1 viser for de forskjellige forsøk data vedrørende mengden av produktene som skal males, malebetingelsene og egenskapene for de erholdte produkter.

B) Behandling med  $TiCl_4$ 

En porsjon (15 - 50 g) av det sammalte produkt ble overført, alltid under en nitrogenatmosfære, til en 500 ml reaktor hvori den ble brakt i kontakt med et overskudd av  $TiCl_4$ . Behandlingen med  $TiCl_4$  fant sted ved temperaturer i området  $80 - 135^{\circ}C$  i 2 timer, hvorefter overskudd av  $TiCl_4$  og de deri oppløselige produkter ble fjernet ved filtrering ved de temperaturer som er angitt i tabell 1. Deretter fulgte to eller flere vaskinger med kokende heksan.

Det erholdte faste produkt ble tørket i en nitrogenatmosfære og en del derav ble analysert for å bestemme dets prosentvise innhold av Ti og Cl.

Data vedrørende behandlingsbetingelsene anvendt for de forskjellige forsök ved behandlingen med  $\text{TiCl}_4$  så vel som egenskapene for de således erholdte faste produkter er vist i tabell 1.

Stereospesifisiteten og aktiviteten for disse faste produkter (katalysatorkomponenter) ble bestemt i forsök ved polymerisering av propylen i et hydrokarbonopplösningmiddel eller i en flytende monomer idet det som kokatalysatorer ble anvendt aluminium-trialkyler behandlet med elektrondonerende forbindelser.

### C) Polymerisering i et opplösningmiddel

Det ble anvendt en 2 500 ml autoklav forsynt med en rører og som tidligere var gjennomspytt med nitrogen ved  $60^\circ\text{C}$ . Polymeriseringen ble utført ved  $60^\circ\text{C}$  ved et propylentrykk ( $\text{C}_3^-$ ) på 5, 8 eller 9 abs. atm. (holdt konstant ved tilførsel av propylen under polymeriseringsforsökene) i 4 eller 5 h.

Som hydrokarbonopplösningmiddel ble det anvendt teknisk dearomatisert og tørket (1000 ml) n-heptan ( $\text{nC}_7^+$ ), heksan ( $\text{C}_6^+$ ) eller heptan ( $\text{C}_7^+$ ). Forsökene ble utført i nærvær av hydrogen som molekylvekt-modifiserende middel.

$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  (TEA) eller  $\text{Al}(\text{iC}_4\text{H}_9)_3$  (TIBAL) ble anvendt som aluminium-trialkyler, p-etylanisat (PEA) og etylen-p-toluat (EPT) ble anvendt som elektron-donerende forbindelser. Molforholdet mellom Al-trialkyl og donoren lå i området 2,74 - 3,14.

Autoklaven ble satset i den gitte rekkefølge og i en propylen-atmosfære med opplösningmidlet (870 ml), en porsjon Al-trialkyl og donoren som på forhånd var blandet i 10 min. i 150 ml av opplösningmidlet, og samtidig med den bærede katalysatorkomponent i suspensjon i 80 ml av opplösningmidlet inneholdende den gjenværende del av Al-trialkyl og donoren. Hydrogen og propylen ble deretter innført i autoklaven inntil polymerisasjonstrykket ble oppnådd og deretter oppvarmet inntil den nødvendige temperatur ble nådd.

Etter avsluttet polymerisering ble oppløsningmidlet fjernet ved stripping med damp og den således erholdte polymer ble tørket i en nitrogenatmosfære ved 70°C.

D) Polymerisering i en flytende monomer

Det ble anvendt 30 l's og 135 l's autoklaver forsynt med rør-anordning ved en temperatur på 65°C og med et propylentrykk på 26,5 abs. atm. i 5 timer i nærvær av hydrogen (15 N l og 50 N l) som molekylvektmodifisator.

Al(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> i en mengde på 12,5 g (polymerisering i en 30 l's autoklav) og Al(iC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>3</sub> i en mengde på 36 g (polymerisering i en 135 l's autoklav), begge behandlet med elektrondonerende forbindelser såsom p-etylanisat eller etyl-p-toluat i molforhold i området 2,2 - 2,74, ble anvendt som aluminiumtrialkyler.

Autoklaven ble fylt i rekkefølge, i en propylenatmosfære, med Al-trialkyl i 12 vekt-% heptanoppløsning, med flytende propylen og med donoren.

Autoklaven ble oppvarmet til polymerisasjonstemperaturen og katalysatorkomponenten og hydrogenet ble innført i autoklaven.

Etter en polymerisering ble gjenværende propylen avdampet og polymeren deretter tørket i en nitrogenatmosfære ved 70°C.

I begge tilfeller (polymerisasjon i et oppløsningsmiddel og i flytende monomer) ble den tørre polymer veid for å beregne utbytte med hensyn til katalysatorens titaninnhold, ytterligere ble polymeren ekstrahert med kokende n-heptan for å bestemme den prosentvise andel av polymeren som var uoppløselig i kokende n-heptan.

Tilsynelatende densitet og grenseviskositet (i tetralin ved 135°C) for de således erholdte polymerer ble også bestemt. Den etterfølgende tabell 2 gjengir data vedrørende de forskjellige polymerisasjonsforsøk og egenskapene for de således erholdte polymerer.

153609

12

Tabell 1 - Fremstilling av den bærede katalysatorkomponent

<u>MALING</u>	<u>Eksempler:</u>	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>
		<u>Måleenheter</u>		
Volum av vibrerende mølle	l	6	6	6
Volum av roterende mølle	l			
MgCl <sub>2</sub>	g	530	651,5	651,5
EB-mengde	g	280	158,5	158,5
MgCl <sub>2</sub> /EB molforhold		3/1	6,5/1	6,5/1
Mengde silikonolje	g			
TiCl <sub>4</sub>	g			
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	g			
Maletid	h	100	50	50
<u>Det malte produkts egenskaper</u>				
Röntgenstrålespektrum (*)			A	A
<u>Behandling med TiCl<sub>4</sub></u>				
TiCl <sub>4</sub>	g	375	375	375
Malt produkt	g	25	25	25
Malt produkt i henhold til sammenligningseksempel 1	g			
Behandlingstemperatur	°C	80	80	135
Filtreringstemperatur	°C	80	80	135
Vasking med kokende heptan (mengde)	g			
<u>Egenskapene for produktet behandlet med TiCl<sub>4</sub></u>				
Elementæranalyse: Ti	vekt-%	1,30	1,60	1,80
Cl	vekt-%	63,15	65,25	68,60
Overflateareal	m <sup>2</sup> /g		150	190

Tabell 1 - Fremstilling av den bårrede katalysatorkomponent

<u>MALING</u>	<u>Eksempler:</u>	<u>4</u>	<u>5</u>	<u>Sml.-</u> <u>eks. 1</u>
	<u>Måleenheter</u>			
Volum av vibrerende mølle	l	6	6	6
Volum av roterende mølle	l			
MgCl <sub>2</sub>	g	651,5	651,5	651,5
EB-mengde	g	158,5	158,5	158,5
MgCl <sub>2</sub> /EB molforhold		6,5/1	6,5/1	6,5/1
Mengde silikonolje				
TiCl <sub>4</sub>	g			200
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	g			
Maletid	h	100	100	100
<u>Det malte produkts egenskaper</u>				
Röntgenstrålespektrum (*)		B	B	B
<u>Behandling med TiCl<sub>4</sub></u>				
TiCl <sub>4</sub>	g	375	375	
Malt produkt	g	25	25	
Malt produkt i henhold til sammenligningseksempel 1	g			
Behandlingstemperatur	°C	80	130	
Filtreringstemperatur	°C	80	135	
Vasking med kokende heptan (mengde)	g			
<u>Egenskapene for produktet behandlet med TiCl<sub>4</sub></u>				
Elementæranalyse: Ti	vekt-%	1,95	2,15	5,1
Cl	vekt-%	67,30	67,7	61,6
Overflateareal	m <sup>2</sup> /g	176	185	3

153609

14

Tabell 1 - Fremstilling av den bårrede katalysatorkomponent

<u>MALING</u>	<u>Eksempler:</u>	<u>6</u>	<u>Sml.</u>	<u>eks. 2</u>	<u>7</u>
	<u>Måleenheter</u>				
Volum av vibrerende mølle	l				1
Volum av roterende mølle	l				
MgCl <sub>2</sub>	g				96,5
EB-mengde	g				30,6
MgCl <sub>2</sub> /EB molforhold					5/1
Mengde silikonolje	g			(*) PDMS 500/13,5	
TiCl <sub>4</sub>	g				
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	g				
Maletid	h				100

Det malte produkts egenskaper

Röntgenstrålespektrum (\*)

Behandling med TiCl<sub>4</sub>

TiCl <sub>4</sub>	g	375		150
Malt produkt	g			18
Malt produkt i henhold til sammenligningseksempel 1	g	25	25	
Behandlingstemperatur	°C	80		80
Filtreringstemperatur	°C	80		80
Vasking med kokende heptan (mengde)	g		800	

Egenskapene for produktet behandlet med TiCl<sub>4</sub>

Elementæranalyse: Ti	vekt-%	2,6	1,65	1,55
Cl	vekt-%		58,4	
Overflateareal	m <sup>2</sup> /g		4	

Tabell 1 - Fremstilling av den bærede katalysatorkomponent

<u>MALING</u>	<u>Eksempler:</u>	<u>8</u>	<u>9</u>	<u>10</u>
	<u>Måleenheter</u>			
Volum av vibrerende mølle	l	1	6	
Volum av roterende mølle	l			1
MgCl <sub>2</sub>	g	96,5	651,5	20
EB-mengde	g	30,6	157	6
MgCl <sub>2</sub> /EB molforhold		5/1	6,5/1	5,2/1
Mengde silikonolje	g (**)	PDMS DQ13,9		(**)
TiCl <sub>4</sub>				PDMS 50/3
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	g			
Maletid		100	100	100

Det malte produkts egenskaper

Röntgenstrålespektrum (\*)

Behandling med TiCl<sub>4</sub>

TiCl <sub>4</sub>	g	375	375	150
Malt produkt	g	25	25	28
Malt produkt i henhold til sammenligningseksempel 1	g			
Behandlingstemperatur	°C	80	80	80
Filtreringstemperatur	°C	80	80	80
Vasking med kokende heptan (mengde)	g			

Egenskapene for produktet behandlet med TiCl<sub>4</sub>

Elementæranalyse: Ti	vekt-%	1,65	2,00	1,1
Cl	vekt-%	62,05	62,55	66,1
Overflateareal	m <sup>2</sup> /g	172		



153609

16

Tabell 1 - Fremstilling av den bærede katalysatorkomponent

<u>MALING</u>	<u>Eksempler:</u>	<u>11</u>	-	-
	<u>Måleenheter</u>			
Volum av vibrerende mølle	l	1		
Volum av roterende mølle	l			
MgCl <sub>2</sub>	g	45		
EB-mengde	g	10,1		
MgCl <sub>2</sub> /EB molforhold		6,8/1		
Mengde silikonolje	g			
TiCl <sub>4</sub>	g			
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	g	54		
Maletid	h			

Det malte produkts egenskaper

Röntgenstrålespektrum (\*)

Behandling med TiCl<sub>4</sub>

TiCl <sub>4</sub>	g	135
Malt produkt	g	20
Malt produkt i henhold til sammenligningseksempel 1	g	
Behandlingstemperatur	°C	80
Filtreringstemperatur	°C	80
Vasking med kokende heptan (mengde)	g	

Egenskapene for produktet behandlet med TiCl<sub>4</sub>

Elementæranalyse: Ti	vekt-%	1,4
Cl	vekt-%	3,1
Overflateareal	m <sup>2</sup> /g	80

(\*) Spektrum A betyr et spektrum i hvilket den maksimale intensitetslinje for magnesiumklorid som oppstår ved  $\underline{d} = 2,56 \text{ \AA}$  har avtatt i relativ intensitet og har spredd seg asymmetrisk under dannelse av en halo, hvis intensitetstopp ligger mellom  $\underline{d} = 2,44 \text{ \AA}$  og  $\underline{d} = 2,97 \text{ \AA}$ .

Spektrum B betyr et spektrum i hvilket den ovenfornevnte maksimale intensitetslinje er fraværende og isteden erstattet med en halo med en intensitetstopp forflyttet i forhold til en slik linje og som ligger mellom  $\underline{d} = 2,44 \text{ \AA}$  og  $\underline{d} = 2,97 \text{ \AA}$ .

(\*\*) PDSM 500, PDSM 100 og PDSM 50 betyr polydimetylsiloksaner med en viskositet på henholdsvis 500, 100 og 50 centistoke.

153609

18

Tabell II - Resultater av propylenpolymerisasjon

<u>Katalysator</u> komponent		<u>Måleenheter</u>		
Henvisning til eksempel i tabell I		<u>1</u>	<u>1</u>	<u>2</u>
Katalysator	mg	80	450	70
Ti	vekt-%	1,30		1,60
Cl	vekt-%	63,15		65,25
<u>Polymerisasjonsforsök</u>				
Autoklavkapasitet	l	2,5	30	2,5
Polymerisasjonsmedium og volum	ml	$nC_7^+/1000$	$C_3^-/23000$	$nC_7^+/1000$
$C_3^-$ effektivt trykk	atm.	5	26,5	5
Polymerisasjonstemperatur	°C	60	65	60
Polymerisasjonstid	h	4	5	4
Al-trialkyltype		TEA	TEA	TEA
Al-trialkylmengde	g	1,135	12,5	1,135
Donortype		PEA	PEA	PEA
Molforhold Al-trialkyl/donor		3,14	2,74	3,14
Hydrogenmengde	Nml	110	15000	110
<u>Resultater av polymerisasjonsforsökene</u>				
Utbytte	g polymer/g Ti	113500	274000	103000
Isotaktisitetsindeks	%	94,0	94,5	93,5
<u>Egenskaper av erholdt polymer</u>				
Tilsynelatende tetthet	kg/l	0,47	0,45	0,44
Grenseviskositet	dl/g	1,6	2,3	1,8

Tabell II - Resultater av propylenpolymerisasjon

<u>Katalysatorkomponent</u>	<u>Måleenheter</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>4</u>
Henvising til eksempel i tabell I		<u>3</u>	<u>4</u>	<u>4</u>
Katalysatorkomponentmengde	mg	127	66	310
Ti	vekt-%	1,80	1,95	
Cl	vekt-%	68,0	67,30	
<u>Polymerisasjonsforsök</u>				
Autoklavkapasitet	l	2,5	2,5	30
Polymerisasjonsmedium og volum	ml	$nC_7^+/1000$	$nC_7^+/1000$	$C_3^-/23000$
$C_3^-$ effektivt trykk	atm.	5	5	26,5
Polymerisasjonstemperatur	°C	60	60	65
Polymerisasjonstid	h	4	4	5
Al-trialkyltype		TEA	TEA	TEA
Al-trialkylmengde	g	1,135	1,135	12,5
Donortype		PEA	PEA	PEA
Molforhold Al-trialkyl/donor		3,14	3,14	2,74
Hydrogenmengde	Nml	110	110	15000
<u>Resultater av polymerisasjonsforsökene</u>				
Utbytte	g polymer/g Ti	107000	155000	324000
Isotaktisitetsindeks	%	91,5	93,0	93,5
<u>Egenskaper av erholdt polymer</u>				
Tilsynelatende tetthet	kg/l	0,48	0,48	0,50
Grenseviskositet	dl/g	2,0	1,8	2,1

Tabell II - Resultater av propylenpolymerisasjon

<u>Katalysator</u> komponent		<u>Måleenheter</u>		
Henvisning til eksempel i tabell I		<u>5</u>	<u>6</u>	<u>7</u>
Katalysator	mg	82	72	110
Ti	vekt-%	2,15	2,6	1,55
Cl	vekt-%	67,7		
<u>Polymerisasjonsforsök</u>				
Autoklavkapasitet	l	2,5	2,5	2,5
Polymerisasjonsmedium og volum	ml	nC <sub>7</sub> <sup>+</sup> /1000	nC <sub>7</sub> <sup>+</sup> /1000	nC <sub>7</sub> <sup>+</sup> /1000
C <sub>3</sub> <sup>-</sup> effektivt trykk	atm.	5	5	5
Polymerisasjonstemperatur	°C	60	60	60
Polymerisasjonstid	h	4	4	4
Al-trialkyltype		TEA	TEA	TEA
Al-trialkylmengde	g	1,135	1,135	1,135
Donortype		PEA	PEA	PEA
Molforhold Al-trialkyl/donor		3,14	3,14	3,14
Hydrogenmengde	Nml	110	110	110
<u>Resultater av polymerisasjonsforsökene</u>				
Utbytte	g polymer/g Ti	174000	164500	123000
Isotaktisitetsindeks	%	90,5	91,5	94
<u>Egenskaper av erholdt polymer</u>				
Tilsynelatende tetthet	kg/l	0,43	0,48	0,49
Grenseviskositet	dl/g	2,0	1,8	

Tabell II - Resultater av propylenpolymerisasjon

<u>Katalysatorkomponent</u>	<u>Måleenheter</u>	<u>8</u>	<u>9</u>	<u>10</u>
Henvisning til eksempel i tabell I				
Katalysatorkomponentmengde	mg	63	65	110
Ti	vekt-%	1,65	2,00	1,1
Cl	vekt-%	62,05	65,00	66,1
<u>Polymerisasjonsforsök</u>				
Autoklavkapasitet	l	2,5	2,5	2,5
Polymerisasjonsmedium og volum	ml	$C_6^+/1000$	$C_6^+/1000$	$C_7^+/1000$
$C_3^-$ effektivt trykk	atm.	9	9	5
Polymerisasjonstemperatur	$^{\circ}C$	60	60	60
Polymerisasjonstid	h	4	4	4
Al-trialkyltype		TIBAL	TIBAL	TEA
Al-trialkylmengde	g	1,97	1,97	1,135
Donortype		EPT	EPT	PEA
Molforhold Al-trialkyl/donor		3,14	3,14	3,14
Hydrogenmengde	Nml	190	190	110
<u>Resultater av polymerisasjonsforsökene</u>				
Utbytte	g polymer/g Ti	333000	344000	141000
Isotaktisitetsindeks	%	92,0	92,5	92
<u>Egenskaper av erholdt polymer</u>				
Tilsynelatende tetthet	kg/l	0,50	0,43	0,48
Grenseviskositet	dl/g	2,4	3,0	1,7

Tabell II - Resultater av propylenpolymerisasjon

<u>Katalysatorkomponent</u>	<u>Måleenheter</u>			
Henvisning til eksempel i tabell I		<u>11</u>	Sml.- eks. 1	Sml.- eks. 2
Katalysatorkomponentmengde	mg	100	105	105
Ti	vekt-%	1,3	5,7	1,65
Cl	vekt-%	31	61,0	58,4
<u>Polymerisasjonsforsøk</u>				
Autoklavkapasitet	l	2,5	2,5	2,5
Polymerisasjonsmedium og volum	ml	$C_6^+/1000$	$C_7^+/1000$	$C_6^+/1000$
$C_3^-$ effektivt trykk	atm.	9	8	9
Polymerisasjonstemperatur	°C	60	60	60
Polymerisasjonstid	h	4	5	4
Al-trialkyltype		TIBA	TEA	TIBA
Al-trialkylmengde	g	1,97	1,00	1,13
Donortype		EPT	PEA	EPT
Molforhold Al-trialkyl/donor		3,14	2,9	3,14
Hydrogenmengde	Nml	190	170	190
<u>Resultater av polymerisasjonsforsøkene</u>				
Utbytte	g polymer/g Ti	290000	70000	89500
Isotaktisitetsindeks	%	90	90,5	88,5
<u>Egenskaper av erholdt polymer</u>				
Tilsynelatende tetthet	kg/l	0,4	0,43	0,28
Grenseviskositet	dl/g		1,9	

Eksempel 12

Vannfri  $MgCl_2$  (inneholdende mindre enn 1 vekt-%  $H_2O$ ) ble sam-  
malt med elektrondonorforbindelsene angitt i den etterfølgende  
tabell 3, under de betingelser som ble anvendt i eksempel 4.  
Det malte produkt ble behandlet med  $TiCl_4$  under de samme betin-  
gelser som angitt i eksempel 4. De således erholdte reaksjons-  
produkter utviste de i tabell 3 viste Cl- og Ti-innhold.

De ovenfornevnte katalysatorkomponenter ble anvendt ved polyme-  
risasjonsforsøk under de betingelser som er angitt i eksempel 8,  
bortsett fra at det effektive trykk  $C_3^-$  var 5,4 atm..

Data vedrørende polymerutbytte og isotaktisitetsindeks er vist  
i tabell 3.

Tabell 3

Elektrondonor	EPT	PEA	MB	MMA	NBE
Ti vekt-%	1,3	1,75	1,8	2,0	2,1
Cl vekt-%	59,8	60,9	61	62	63,9
Utbytte (g polymer/g Ti)	250,000	183,000	170,000	167,000	185,000
Isotaktisitetsindeks	92	93	94	94,5	92

EPT = etyl-p-toluat

PEA = p-etylanisat

MB = metylbenzoat

MMA = metylmetakrylat

NBE = di (n.butyl)-eter



Eksempel 13

500 ml petroleum ble innført i en flaske forsynt med en røre-anordning.

Propylen ble innført med en hastighet på 30 l/h i 1 time for å fjerne luft og fuktighet.

2,5 mmol Al-trietyl og 0,884 mmol av elektrondonorforbindelsen vist i tabell 4 ble innført i flasken ved romtemperatur. Etter 5 min. ble det innført en katalysatorkomponent fremstilt i henhold til eksempel 7, bortsett fra at det ble anvendt en silikonolje med en viskositet på 20 centistoke ved 20°C. Molforholdet Al/Ti i katalysatoren var 25.

Blandingen ble oppvarmet til 60°C og propylen ble polymerisert i 1 h ved atmosfæretrykk ved at propylen ble innført med en slik hastighet til å holde trykket konstant under polymeriseringen. Deretter ble propylen erstattet med nitrogen og reaksjonsblandingen avkjølt til romtemperatur. Det faste produkt ble frafiltrert, vasket to ganger med metanol og deretter tørket ved 70°C. Den faste polymer ble gjenvunnet ved avdampning av petroleumslaget i filtratet. Data vedrørende utbytte og den totale isotaktisitetsindeks for polymeren er angitt i tabell 4.

Tabell 4

Elektrondonor	BA	POBA	AAC	BAA	NBE
Utbytte (g.polymer/g Ti)	47,900	43,140	40,430	41,900	31,500
Isotaktisitetsindeks	75,6	89,2	80,3	73,9	92,1

BA = benzosyre

POBA = p-oksy-benzosyre

AAC = alfa-aminoeddiksyre

BAA = benzosyreamid

NBE = di-(n-butyl)-eter

Eksempel 14

10 g av en katalysatorkomponent fremstilt i henhold til eksempel 13 og som inneholdt 2,1 vekt-% Ti ble suspendert i 150 ml petroleum. 2,2 mmol dietylaluminiumklorid fortynnet med petroleum ble tilsatt ved romtemperatur og deretter ble tilsatt 2,2 mmol etylbenzoat og blandingen omrørt i 1 h. Det faste produkt ble frafiltrert og vasket med heksan og tørket under vakuum.

I en autoklav med en kapasitet på 2 l og inneholdende 750 ml n-heksan og 3,75 mmol  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  blandet med 1,25 mmol metyl-p-toluat ble innført i en mengde, regnet på det tørre produkt tilsvarende 0,03 mmol/l Ti.

Polymerisasjonsforsøk ble utført i 4 h ved 60°C og ved et propylentrykk på 8 atm. i nærvær av 400 N l hydrogen.

Etter separasjon av faststoffet ved filtrering og tørking ble det erholdt 225,9 g pulver hvis isotaktisitetsindeks var 94,2.

Fra filtratet ble det gjenvunnet 5,9 g polymer som var oppløselig i n-heksan.

Eksempel 15

10 g  $\text{MgCl}_2$  inneholdende mindre enn 1 vekt-% vann og suspendert i petroleum (100 ml) ble behandlet med 18,4 ml etylalkohol ved 20°C i 2 timer. Komplekset av  $\text{MgCl}_2$  med etanol ble omsatt med 2,5 ml 2,6-dimetylphenol ved 20°C i 1 h, 11,7 ml etylbenzoat ved 80°C i 1 h og 22,9 ml  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$  ved 20°C i 2 h, i den ovenfor indikerte rekkefølge.

Det faste produkt ble separert ved filtrering, vasket med n-heksan og tørket under vakuum. 10 g av produktet ble behandlet med 100 ml  $\text{TiCl}_4$  ved 100°C i 2 h. Overskuddet av  $\text{TiCl}_4$  ble fjernet ved filtrering. Det faste produkt ble vasket gjentatte ganger med n-heksan og deretter tørket under vakuum.

Elementæranalysen av produktet ga de følgende resultater:

Ti = 3,60 vekt-%

Cl = 58,0 vekt-%

31 mg av det faste produkt ble anvendt i et polymeriseringsforsøk under de betingelser som ble anvendt i eksempel 14. Etter fjerning av oppløsningsmidlet ved filtrering og tørking ble det erholdt 130 g polymer. Isotaktisitetsindeksen for denne polymer var 95,4. Polymerandelen som var oppløselig i heksan og gjenvunnet fra filtratet var 30 g.

#### Eksempel 16

##### Fremstilling av katalysatoren

1 kg vannfri  $MgCl_2$ , 0,23 l etylbenzoat og 0,15 l PDMS\*50 ble innført i en 100 l's vibrerende mølle (inneholdende 350 kg rustfrie stålkuler, hver med en diameter på 15 mm) og malt i 120 h ved 70°C.

Av det således erholdte sammalte produkt ble 500 g suspendert i 5 l  $TiCl_4$  og den erholdte suspensjonen fikk reagere ved 80°C i 2 h. Etter fullstendig reaksjon ble suspensjonen filtrert ved den samme temperatur for gjenvinning av dens faste bestanddel, som ble vasket omhyggelig med heksan inntil fri  $TiCl_4$  ikke lenger kunne påvises.

Den erholdte faste komponent inneholdt henholdsvis 2,0 vekt-%, 23,0 vekt-% og 64,0 vekt-% Ti, Mg og Cl (regnet som atomvekt) og 10,5 vekt-% etylbenzoat og utviste et spesifikt overflateareal på 200 m<sup>2</sup>/g.

\* Polydimetylsiloksan, viskositet 50 centistoke.

##### Polymerisasjon

Det anvendte utstyr omfattet 4 reaktorer i serier, nemlig reaktorene av A, B, D og E (hver med henholdsvis et effektivt volum på 190 l, 120 l, 140 l og 200 l) og en "flash" beholder C (med et effektivt volum på 30 l) installert mellom reaktorene B og D.

Reaktoren A ble satset med 0,75 mmol Ti/h som heksansuspensjon av den faste CAT-komponent fremstilt som beskrevet ovenfor, og en heksanoppløsning av Al-trietyl og etyl-p-toluat (EPT) i slike mengder at Al/Ti og Al/EPT molforholdene var henholdsvis

50 og 2,75, idet disse bestanddeler ble tilsatt i en mengde på 21 l/h regnet på den totale heksanmengde.

Ytterligere ble det i reaktoren innført 7 Nm<sup>3</sup>/h propylen og 13 N l/h hydrogen, mens reaktortrykket ble holdt ved et absolutt trykk på 7 kg/cm<sup>2</sup> og ved en polymerisasjonstemperatur på 60°C.

I reaktor A ble det erholdt polypropylen med en isotaktisitetsindeks på 92,8% og smelteindeks på 0,36 ved en produksjonshastighet på 240,000 g polypropylen/g-Ti.

Polymersuspensjonen ble utført fra reaktoren A og deretter inn i reaktoren B, til hvilken ble ytterligere tilsatt 4,5 mmol/h Al-trietyl og 5N l/h heksan. Polymerisasjonen i reaktoren B ble utført ved et absolutt trykk på 3,0 kg/cm<sup>2</sup> og polymerisasjonstemperaturen var 60°C.

Polypropylen med dens isotaktisitetsindeks på 92% og smelteindeks på 0,32 ble samlet fremstilt i reaktorene A og B med en hastighet på 290,000 g polypropylen/g-Ti.

Polymersuspensjonen som ble utført av reaktor B ble deretter innført i "flash" beholder C hvor ikke omsatt propylen monomer ble fjernet og deretter innført i reaktor D, til hvilken 1000 N l/h etylen og 80 N l/h hydrogen ble ytterligere innført sammen med nitrogen gass for å holde reaktortrykket på et absolutt trykk på 2,5 kg/cm<sup>2</sup>.

Gassammensetningen av gassen i reaktor D var hydrogen 7,3%, nitrogen 45,5%, etylen 25,8%, propylen 0,9% og heksan 20,4%.

Resultatet av polymerisasjonen i reaktor D ved en polymerisasjonstemperatur på 60°C var en polymer med en smelteindeks på 0,29 og tilsynelatende densitet på 0,350 ved en produksjonshastighet på 27,000 g polymer/g-Ti.

Polymersuspensjonen som ble utført fra reaktor D ble innført i reaktor E til hvilken etylen ble tilført med en hastighet på 1700 N l/h, hydrogen med en hastighet på 70 N l/h, Al-trietyl

153609

28

4,5 mmol/h og heksan med en hastighet på 10 l/h.

Polymerisasjonen ble utført under et absolutt polymerisasjons-trykk på  $2,0 \text{ kg/cm}^2$  og polymerisasjonstemperaturen var  $60^\circ\text{C}$ , mens sammensetningen av gassen i reaktor E var: hydrogen 38,2%, nitrogen 3,4%, etylen 35,6%, propylen 0,1% og heksan 22,6%.

Som et resultat av polymerisasjonen i reaktor E ble det erholdt en polymer med en smelteindeks på 0,24 og en tilsynelatende densitet på 0,350 med en hastighet på 24,000 g polymer/g-Ti. Den således erholdte polymer inneholdt 17,6 vektdeler etylenpolymer pr. 100 vektdeler polypropylen.

## P a t e n t k r a v

- 5 1. Katalysatorer for polymerisering av alfa-olefiner inneholdende minst 3 karbonatomer og blandinger derav med etylen, erholdt ved omsetning av de følgende bestanddeler:
- 10 a) en metallorganisk aluminiumforbindelse fri for halogenatomer direkte bundet til Al-atomet,
- b) en elektron-donorforbindelse (såsom en Lewis-base) i en slik mengde at 15 - 100 % av den metallorganiske Al-forbindelse omsettes med elektron-donorforbindelsen,
- 15 c) en fast komponent som på overflaten omfatter reaksjonsproduktet av en halogenert magnesiumforbindelse med en tetravalent Ti-forbindelse og en elektron-donorforbindelse, idet molforholdet elektron-donor/Ti i produktet er høyere enn 0,2 og at forholdet halogenatomer/Ti er høyere enn 4,
- 20
- 25 K a r a k t e r i s e r t v e d at minst 80 vekt-% av den tetravalente Ti-forbindelse som inneholdes deri er uoppløselig i kokende n-heptan og at minst 50 vekt-% av Ti-forbindelsen som er uoppløselig i n-heptan også er uoppløselig i  $\text{TiCl}_4$  ved  $80^\circ\text{C}$ , og at overflatearealet av produktet som
- 30 er uoppløselig i  $\text{TiCl}_4$  ved  $80^\circ\text{C}$  og av komponenten c) som sådan, er høyere enn  $40 \text{ m}^2/\text{g}$ , og at komponent c) utviser et røntgenspektrum som viser en halo hvis maksimale intensitet er forskjøvet med hensyn til avstanden  $\underline{d}$  for den maksimale intensitetslinjen som fremkommer i røntgenspektrum
- 35 for magnesiumdihalogenider.
2. Katalysatorer ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at elektron-donorforbindelsen er valgt fra organiske estere, særlig estere av aromatiske syrer,

153609

30

anvendt i mengder på 0,2 - 0,4 mol/mol metallorganisk Al-forbindelse, og i hvilken komponent c) omfatter i det minste på overflaten reaksjonsprodukter av halogenerte magnesiumforbindelser omfattende diklorider og dibromider og halogenerte forbindelser av tetravalent titan, spesielt  $\text{TiCl}_4$ , og Ti-halogen-alkoholater med en elektron-donorforbindelse omfattende organiske estere og etere, særlig estere av aromatiske syrer og alifatiske og aromatiske etere.

5

10

3. Katalysatorer ifølge kravene 1 eller 2, karakterisert ved at komponenten c) utviser et Mg/Ti-forhold i området 3 - 40, fortrinnsvis i området 10 - 30, og at halogen/Ti-atomforholdet ligger i området 10 - 90, fortrinnsvis i området 20 - 80, og at molforholdet elektron-donorforbindelse/Ti ligger i området 1 - 6, fortrinnsvis i området 1,2 - 3.

15

20

4. Katalysatorer ifølge kravene 1 - 3, karakterisert ved at overflatearealet av den del av komponent c) som er uoppløselig i  $\text{TiCl}_4$  ved  $80^\circ\text{C}$  og av komponent c) som sådan, overstiger  $100 \text{ m}^2/\text{g}$  og særlig ligger i området  $100 - 200 \text{ m}^2/\text{g}$ .

25

30

35