



[19] المملكة العربية السعودية SA

مدينة الملك عبدالعزيز للعلوم والتقنية

[11] رقم البراءة: ١٥٦٠

[45] تاريخ المنح: ١٤٢٧/١٠/٢١ هـ

الموافق: ٢٠٠٦/١١/١٢ م

[12] براءة اختراع

[51] التصنيف الدولي^٧ : Int. Cl.⁷:C08F 4/60	[72] اسم المخترع: جورج جوهان بيتر بيرتوفيسك، برجيت أنجليكا دورر، فارنون تشارلز جيسون، بريان سستيفن كمبرلي، جريجوري آدم سولان
[56] المراجع:	[73] مالك البراءة : بي بي كيميكالز ليمتد
براءة أمريكية ٥٢٨٦٥٨٩ ١٥/٠٢/١٩٩٤م براءة أمريكية ٥٧١٤٥٥٦ ٠٣/٠٢/١٩٩٨م	عنوانه: شيرتسي رود، صنبري - اون - ثيمز، تي دبليو ١٦ بي بي، ميدلسيكس، بريطانيا
اسم الفاحص: عبدالله بن سعد العبدالجبار	[74] الوكيل: سليمان ابراهيم العمار
	[21] رقم الطلب: ٩٨١٩٠٧٣٦
	[22] تاريخ الإيداع : ١٤١٩/٠٧/١٩ هـ الموافق : ١٩٩٨/١١/٠٨ م

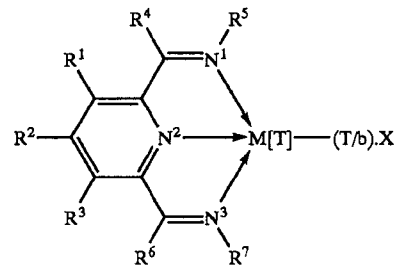
المعدن الانتقالي M، و T هي الحالة المؤكسدة من المعدن الانتقالي M، و b هي تكافؤ الذرة أو المجموعة X، وكل من $R^1 - R^7$ يتم اختيارها بشكل مستقل من الهيدروجين، أو الهالوجين أو الهيدروكربيل، أو هيدروكربيل به استبدال، أو هيدروكربيل غير متجانس أو هيدروكربيل غير متجانس به استبدال.

٣٤ عنصر حماية

[54] اسم الاختراع: محفزات البلمرة

[57] الملخص: يتعلق الاختراع الحالي بنظم المحفزات الخاصة ببلمرة مركبات ١ - أولفين أو البلمرة المشتركة لها والتي تحتوي على مركبات معدن انتقالي يحتوي على النيتروجين تشتمل على الوحدة الهيكلية الموضحة في الصيغة B،

الصيغة B



حيث M هي واحدة من Fe [II] أو Fe [III] أو Co [I] أو Co [II] أو Co [III] أو Mn [I] أو Mn [II] أو Mn [III] أو Mn [IV] أو Ru [II] أو Ru [III] أو Ru [IV]. و X تمثل ذرة أو مجموعة مرتبطة من ناحية التكافؤ أو الأيونات مع

محفزات البلمرة

الوصف الكامل

خلفية الاختراع

يتعلق الاختراع الحالي بمحفزات بلمرة تعتمد على المعادن الانتقالية وباستخدامها في عملية البلمرة والبلمرة المشتركة للأولفينات.

يعتبر استخدام بعض مركبات المعادن الانتقالية بعينها لبلمرة مركبات ١ - أولفين، مثل الإيثيلين، من العمليات المعروفة جيدا في هذا المجال. فعلى سبيل المثال باستخدام محفزات زيغلر - ناتا، يتم إنتاج هذه المحفزات من خلال تنشيط هاليدات التيتانيوم مع مركبات المعادن العضوية مثل تري إيثيل ألومنيوم، يعتبر من الأمور الأساسية في العديد من العمليات التجارية الخاصة بتصنيع البولي أولفينات. وعلى مدار العشرين أو الثلاثين سنة الأخيرة، أدى التقدم في التقنية إلى تطوير محفزات زيغلر - ناتا بحيث أصبحت ذات نشاط متميز حيث أمكن إنتاج بوليمرات الأولفين والبوليمرات المشتركة منه والتي تحتوي على تركيزات منخفضة للغاية من المحفز المتبقي مباشرة في عمليات البلمرة التجارية. وتكون كمية المحفز المتبقية في البوليمر المنتج صغيرة للغاية بحيث يصبح من غير الضروري فصلها وإزالتها في العديد من التطبيقات التجارية. يمكن تنفيذ مثل هذه العمليات من خلال بلمرة المونمرات في الطور الغازي أو في محلول أو في معلق في سائل مخفف هيدروكربوني. يمكن إجراء بلمرة المونمرات في الطور الغازي (عمليات الطور الغازي)، على سبيل المثال عن طريق تمييع طبقة في ظروف البلمرة تحتوي على مسحوق البولي أولفين المستهدف وجزيئات من المحفز المطلوب باستخدام تيار الطور التمييع والمشتتر على المونمر الغازي. وفيما يسمى (عملية الذوبان) يتم إجراء عملية

البلمرة (أو البلمرة المشتركة) عن طريق إدخال المونمر إلى محلول أو معلق من المحفز في سائل مخفف هيدروكربوني في ظروف من درجة حرارة وضغط تؤدي إلى تكون صور البولي أولفين المتكون كمحلول في المادة المخففة الهيدروكربونية. وفي (عملية الملاط) يتم اختيار درجة الحرارة والضغط والمخفف بحيث يؤدي إلى تكوين بوليمر كمعلق في سائل هيدروكربوني مخفف. ٥ يتم إجراء هذه العمليات بوجه عام في ضغط منخفض نسبيا (على سبيل المثال من ١٠ إلى ٥٠ بار) ودرجة حرارة منخفضة (على سبيل المثال من ٥٠ إلى ١٥٠ درجة مئوية).

مركبات البولي إيثيلين التي تستخدم للبيع يتم إنتاجها تجاريا في مجموعة من الأنواع والدرجات المختلفة. تؤدي البلمرة المتماثلة للإيثيلين باستخدام محفزات تعتمد على معدن انتقالي إلى إنتاج ما يسمى بدرجات ذات "كثافة عالية" من البولي إيثيلين. تتميز هذه البوليمرات بصلابتها العالية نسبيا كما أنها تفيد في عمل الأجزاء التي يجب أن تتميز بالصلابة. يتم استخدام البلمرة المشتركة للإيثيلين مع وجود مركبات ١ - أولفين أعلى (مثل البيوتين أو الهكسين أو الأوكتين) تجاريا لتوفير مجموعة كبيرة من البوليمرات المشتركة التي تختلف في الكثافة وفي الخصائص الفيزيائية الأخرى الهامة. ومن المهم على وجه التحديد أن البوليمرات المشتركة التي يتم عملها من خلال إجراء بلمرة مشتركة للإيثيلين باستخدام مركبات ١ - أولفين بمحفزات تعتمد على معدن انتقالي هي البوليمرات المشتركة التي تتميز بالكثافة وتتراوح من ٠,٩١ إلى ٠,٩٣. هذه ١٥ البوليمرات المشتركة والتي عادة ما تتم الإشارة إليها في هذا المجال "بولي إيثيلين منخفض الكثافة الخطية" تتشابه في العديد من الجوانب مع ما يسمى بالبولي إيثيلين ذي "الكثافة المنخفضة" الناتج من خلال البلمرة المحفزة بشق حر تحت ضغط مرتفع للإيثيلين. يتم استخدام هذه البوليمرات والبوليمرات المشتركة كثيرا في صناعة الأفلام المرنة المنفوخة.

في السنوات الحديثة أدى استخدام بعض محفزات الميثالوسين (مثل باي سيكلو بنتادينيل زركونيوم داي كلوريد المحفز بالألوموكسان) إلى توفير محفزات تتميز بنشاط كامن مرتفع. وعلى الرغم من ذلك، فإن محفزات الميثالوسين التي تنتمي إلى هذا النوع تتسم بعدد من العيوب، على سبيل المثال الحساسية المفرطة للشوائب عند استخدامها مع المونمرات المتاحة تجارياً، و مواد التخفيف وتيارات غاز المعالجة، والحاجة إلى استخدام كميات كبيرة من مركبات الألوموكسان باهظة الثمن للوصول إلى الفعالية القوية، والصعوبات الخاصة في وضع المحفزات على محفز مناسب.

كشف طلب البراءة WO98/27124 والمنشور في ٢٥ يناير ١٩٩٨ أن الإيثيلين يمكن بلمرته عن طريق ملامسته مع بعض معقدات الحديد أو الكوبلت من ٢، ٦ - بيريدين كربوكسالدهايد ببس (إميدينات) و ٢، ٦ - داي سيكلو بيريدين ببس (إمينات) المختارة.

وصف عام للاختراع

من أهداف الاختراع الحالي توفير محفز جديد يناسب بلمرة المونمرات، مثل الأولفينات، وخاصة يناسب بلمرة الإيثيلين بمفرده أو للبلمرة المشتركة للإيثيلين مع مركبات ١ - أولفين مرتفعة. ومن أحد أهداف هذا الاختراع أيضاً توفير عملية محسنة خاصة ببلمرة الأولفينات، وخاصة بالإيثيلين بمفرده أو البلمرة المشتركة للإيثيلين مع مركبات ١ - أولفين مشتركة لتوفير بوليمرات متماثلة وبوليمرات مشتركة لها أوزان جزيئية يمكن التحكم فيها. على سبيل المثال باستخدام المحفزات الواردة في هذا الاختراع يمكن عمل مجموعة متنوعة من البولي أولفينات، مثل البولي أولفينات السائلة، والألويجومات، والبولي أولفينات الراتنجية أو اللزجة، والبولي أولفينات الصلبة المناسبة لعمل الأفلام المرنة والبولي أولفينات الصلبة التي تتميز بصلابة عالية.

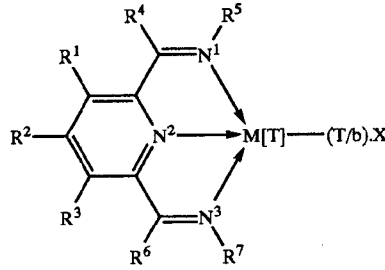
٢٠ يقدم هذا الاختراع محفز بلمرة يشتمل على:

(١) مركب من معدن انتقالي يحتوي على النيتروجين وله الصيغة B التالية

(٢) كمية نشطة من مركب منشط يتم اختياره من مركبات عضوية تحتوي على

الألومنيوم ومركبات الهيدروكربيل بورون

الصيغة B



حيث $M[T]$ هي واحدة من $Fe[II]$, $Fe[III]$, $Co[I]$, $Co[II]$, $Co[III]$,

$Mn[IV]$, $Ru[II]$, $Ru[III]$, $Ru[IV]$, $Mn[I]$, $Mn[II]$, $Mn[III]$ و X تمثل ذرة أو مجموعة

مرتبطة من ناحية التكافؤ أو الأيونات مع المعدن الانتقالي M ، و T هي الحالة المؤكسدة من

المعدن الانتقالي M ، و b هي تكافؤ الذرة أو المجموعة X ، وكل من R^1 و R^2 و R^3 و R^4 و R^6

يتم اختيارها بشكل مستقل من الهيدروجين، أو الهالوجين أو الهيدروكربيل، أو هيدروكربيل به

استبدال، أو هيدروكربيل غير متجانس أو هيدروكربيل غير متجانس به استبدال؛

وبذلك (١):

عندما تكون M هي Fe أو Co أو Ru فإن R^5 و R^7 يتم اختيارهما بشكل مستقل من الهيدروجين

أو الهالوجين أو الهيدروكربيل أو هيدروكربيل به استبدال أو هيدروكربيل غير متجانس أو

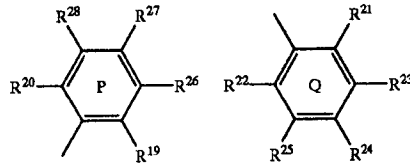
هيدروكربيل غير متجانس به استبدال، وعندما يكون أي اثنين أو أكثر من $R^1 - R^7$ هما

هيدروكربيل، أو هيدروكربيل به استبدال، أو هيدروكربيل غير متجانس أو هيدروكربيل غير

متجانس به استبدال، فإنها يمكن أن ترتبط لتكوين واحدة أو أكثر من مجموعات الاستبدال الحلقية،

أو بذلك (٢)

عندما تكون M هي Fe أو Co أو Mn أو Ru فإن R^5 تتمثل في المجموعة "P" و R^7 تتمثل في المجموعة Q على النحو التالي:



حيث R^{19} إلى R^{28} يتم اختيارها بشكل مستقل من الهيدروجين، أو الهالوجين أو الهيدروكربيل أو هيدروكربيل به استبدال أو هيدروكربيل غير متجانس أو هيدروكربيل غير متجانس به استبدال، حيث يكون أي اثنين أو أكثر من R^1 إلى R^4 ، R^6 و R^{19} إلى R^{28} هي الهيدروكربيل أو هيدروكربيل به استبدال أو هيدروكربيل غير متجانس أو هيدروكربيل غير متجانس به استبدال، حيث يكون هذان الاثنان المذكوران أو أكثر مرتبطين لتكوين واحدة أو أكثر من مجموعات الاستبدال الحلقية، شريطة أن تكون واحدة على الأقل من R^{19} و R^{20} و R^{21} و R^{22} هي الهيدروكربيل أو هيدروكربيل به استبدال أو هيدروكربيل غير متجانس أو هيدروكربيل غير متجانس به استبدال عندما لا يكون أي من النظامين الحلقيين P أو Q يشكل جزءا من نظام

١٥ حلقي مندمج متعدد المجموعات العطرية،

أو بذلك (٣):

عندما تكون M هي Fe أو Co أو Mn أو Ru فإن R^1 تكون مجموعة لها الصيغة $NR^{29}R^{30}$ و R^7 هي مجموعة لها الصيغة $NR^{31}R^{32}$ حيث R^{29} إلى R^{32} يتم اختيارها بشكل مستقل من الهيدروجين أو الهالوجين أو الهيدروكربيل، أو هيدروكربيل به استبدال، أو هيدروكربيل غير

متجانس أو هيدروكربيل غير متجانس به استبدال؛ عندما يكون أي اثنين أو أكثر من R^1 إلى R^4 ، R^6 و R^{19} إلى R^{28} هي الهيدروكربيل أو هيدروكربيل به استبدال أو هيدروكربيل غير متجانس أو هيدروكربيل غير متجانس به استبدال، حيث يكون هذان الاثنان المذكوران أو أكثر مرتبطين لتكوين واحدة أو أكثر من مجموعات الاستبدال الحلقية،

ومن ثم يقدم أحد نماذج هذا الاختراع محفز بلمرة يشتمل على:

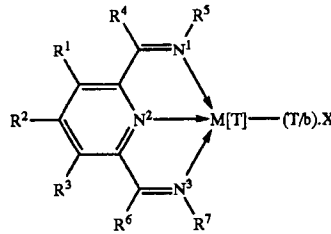
(١) مركب من معدن انتقالي يحتوي على النيتروجين ويشتمل على الوحدة الهيكلية

المذكورة في الصيغة B التالية،

(٢) كمية منشطة من مركب منشط يتم اختياره من مركبات عضوية تحتوي على

الألومنيوم ومركبات الهيدروكربيل بورون

١٠ الصيغة B



حيث $M[T]$ هي واحدة من $[Ru(IV)]$ ، $[Fe(II)]$ ، $[Fe(III)]$ ، $[Ru(II)]$ ، $[Ru(III)]$ و X تمثل ذرة أو مجموعة

مرتبطة من ناحية التكافؤ أو الأيونات مع المعدن الانتقالي M ، و T هي الحالة المؤكسدة من

المعدن الانتقالي M ، و b هي تكافؤ الذرة أو المجموعة X ، وكل من R^1 و R^2 و R^3 و R^4 و R^6

١٥ يتم اختيارها بشكل مستقل من الهيدروجين، أو الهالوجين أو الهيدروكربيل، أو هيدروكربيل به

استبدال، أو هيدروكربيل غير متجانس أو هيدروكربيل غير متجانس به استبدال؛ ويتم اختيار

R^5 و R^7 بشكل مستقل من الهيدروجين، أو الهالوجين أو الهيدروكربيل، أو هيدروكربيل به

استبدال، أو هيدروكربيل غير متجانس أو هيدروكربيل غير متجانس به استبدال.

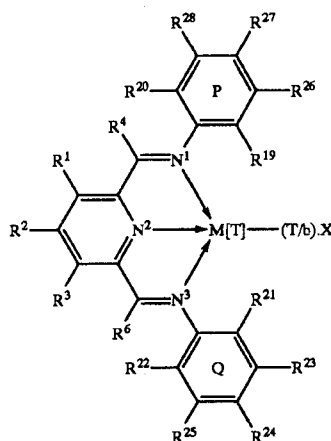
عندما يكون أي اثنين أو أكثر من $R^1 - R^7$ هما هيدروكربيل، أو هيدروكربيل به استبدال، أو هيدروكربيل غير متجانس أو هيدروكربيل غير متجانس به استبدال، فإنها يمكن أن ترتبط لتكوين واحدة أو أكثر من مجموعات الاستبدال الحلقية. يقدم نموذج آخر لهذا الاختراع محفز بلمرة يشتمل على:

(١) مركب من معدن انتقالي يحتوي على النيتروجين من الصيغة Z،

(٢) كمية منشطة من مركب منشط يتم اختياره من مركبات عضوية تحتوي على

الألومنيوم ومركبات الهيدروكربيل بورون

الصيغة Z



١٠ حيث M هي واحدة من :

$Mn[I], Mn[II], Mn[III], Mn[IV], Ru[II], Ru[III], Fe[II], Fe[III], Co[I], Co[II], Co[III]$

$Ru[IV]$ و X تمثل ذرة أو مجموعة مرتبطة من ناحية التكافؤ أو الأيونات مع المعدن الانتقالي

M، و T هي الحالة المؤكسدة من المعدن الانتقالي M، و b هي تكافؤ الذرة أو المجموعة X، وكل

من R^1 إلى R^4 و R^6 و R^{19} إلى R^{28} يتم اختيارها بشكل مستقل من الهيدروجين، أو الهالوجين

أو الهيدروكربيل، أو هيدروكربيل به استبدال، أو هيدروكربيل غير متجانس أو هيدروكربيل

غير متجانس به استبدال؛ عندما يكون أي اثنين من R^1 إلى R^4 و R^6 و R^{19} إلى R^{28} هي

هيدروكربيل، أو هيدروكربيل به استبدال، أو هيدروكربيل غير متجانس أو هيدروكربيل غير متجانس به استبدال، فإنها يمكن أن ترتبط لتكوين واحدة أو أكثر من مجموعات الاستبدال الحلقية، شريطة أن تكون واحدة على الأقل من R^{19} و R^{20} و R^{21} و R^{22} هي الهيدروكربيل أو هيدروكربيل به استبدال أو هيدروكربيل غير متجانس أو هيدروكربيل غير متجانس به استبدال عندما لا يكون أي من النظامين الحلقيين P أو Q يشكل جزءا من نظام حلقي مندمج متعدد المجموعات العطرية. وفي هذا الجانب على وجه التحديد من هذا الاختراع وفي حالة ما إذا لم يكن أيًا من النظامين الحلقيين P و Q يشكل جزءا من النظام الحلقى متعدد المركبات العطرية، من المفضل اختيار واحد على الأقل R^{19} و R^{20} وعلى الأقل واحدة من R^{21} و R^{22} يتم اختيارها من الهيدروكربيل أو هيدروكربيل به استبدال أو هيدروكربيل غير متجانس أو هيدروكربيل غير متجانس به استبدال. في أحد النماذج الخاصة بهذا الاختراع، يكون كل من R^{19} و R^{20} و R^{21} و R^{22} هي الهيدروكربيل أو هيدروكربيل به استبدال أو هيدروكربيل غير متجانس أو هيدروكربيل غير متجانس به استبدال في حالة ما إذا لم يكن أيًا من النظامين الحلقيين P و Q يشكل جزءا من النظام الحلقى متعدد المركبات العطرية.

بناء على الشروط السابقة فيما يتعلق بـ R^{19} و R^{20} و R^{21} و R^{22} في الصيغة Z، فإن R^1 إلى R^4 ، و R^6 و R^{19} إلى R^{28} في المركبات المذكورة في الصيغ B و Z من الاختراع الحالي يفضل أن يتم اختيارها بشكل مستقل من الهيدروجين والهيدروكربيل الذي يحتوي على ذرات كربون C_1 إلى C_8 ، مثل الميثيل، والإيثيل و n بروبييل و n بيوتيل، و n هكسيل، و n أوكثيل. في الصيغة B يفضل اختيار كل من R^5 و R^7 بشكل مستقل من المجموعات العطرية أو غير المتجانسة أو حلقة دهنية على سبيل المثال، الفينيل، و ١ - نافتيل، و ٢ - نافتيل، ٢ - ميثيل فينيل، ٢ - إيثيل فينيل، ٢، ٦ - داي أيزو بروبييل فينيل، ٢، ٣ - داي أيزو بروبييل فينيل، ٢، ٤ - داي أيزو بروبييل فينيل،

٢، ٦ - داي - n - بيوتيل فينيل، ٢، ٦ - داي ميثيل فينيل - ٢، ٣ - داي ميثيل فينيل، ٢، ٤ -
 - داي ميثيل فينيل، ٢ - t - بيوتيل فينيل، ٢، ٦ - داي فينيل فينيل، ٢، ٤، ٦ - تراي ميثيل
 فينيل، ٢، ٦ - تراي فلورو ميثيل فينيل، ٤ - برومو - ٢، ٦ - داي ميثيل فينيل، ٣، ٥ - داي
 كلورو ٢، ٦ - داي إيثيل فينيل، ٢، ٦ - بيس (٢، ٦ - داي ميثيل فينيل) فينيل، سيكلو هكسيل
 وبيريدنيل. ٥

يفضل أن تكون النظم الحلقية P و Q في الصيغة Z بشكل مستقل ٢، ٦ - هيدرو كربيل فينيل أو
 حلقة عطرية متعددة مندمجة، على سبيل المثال ١ - نافثيل، ٢ - نافثيل، ١ - فينان ثرينيل،
 و٨ - كينولينيل.

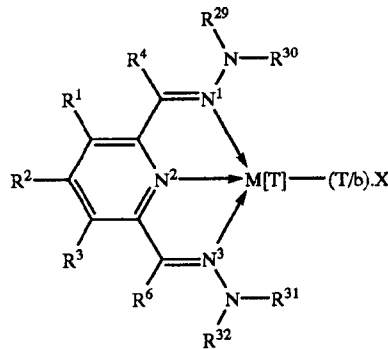
يوفر نموذج آخر من هذا الاختراع محفز بلمرة يشتمل على:

(١) مركب من معدن انتقالي يحتوي على النيتروجين من الصيغة T، ١٠

(٢) كمية منشطة من مركب منشط يتم اختياره من مركبات عضوية تحتوي على

الألومنيوم ومركبات الهيدروكربيل بورون

الصيغة T



١٥ حيث M هي واحدة من :

$Mn[I], Mn[II], Mn[III], Mn[IV], Ru[II], Ru[III], Fe[II], Fe[III], Co[I], Co[II], Co[III]$

$Ru[IV]$ و X تمثل ذرة أو مجموعة مرتبطة من ناحية التكافؤ أو الأيونات مع المعدن الانتقالي

M ، و T هي الحالة المؤكسدة من المعدن الانتقالي M ، و b هي تكافؤ الذرة أو المجموعة X ، وكل

من R^1 إلى R^4 و R^6 و R^{29} إلى R^{32} يتم اختيارها بشكل مستقل من الهيدروجين، أو الهالوجين

أو الهيدروكربيل، أو هيدروكربيل به استبدال، أو هيدروكربيل غير متجانس أو هيدروكربيل

غير متجانس به استبدال؛ عندما يكون أي اثنين من R^1 إلى R^4 و R^1 و R^{29} إلى R^{32} هي

هيدروكربيل، أو هيدروكربيل به استبدال، أو هيدروكربيل غير متجانس أو هيدروكربيل غير

متجانس به استبدال، فإنها يمكن أن ترتبط لتكوين واحدة أو أكثر من مجموعات الاستبدال

الحلقية،

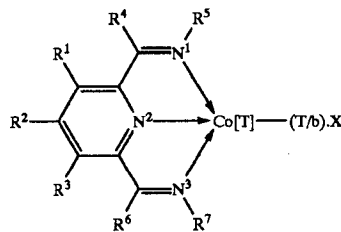
١٠ يوفر نموذج آخر من هذا الاختراع محفز بلمرة يشتمل على:

(١) مركب من معدن انتقالي يحتوي على النيتروجين من الصيغة W ،

(٢) كمية منشطة من مركب منشط يتم اختياره من مركبات عضوية تحتوي على

الألومنيوم ومركبات الهيدروكربيل بورون

الصيغة W



حيث X تمثل ذرة أو مجموعة مرتبطة من ناحية التكافؤ أو الأيونات مع ذرة كوبلت، و T هي

الحالة المؤكسدة من ذرة الكوبلت ويمكن أن تكون $Co[III], Co[I], Co[II]$ و b هي تكافؤ الذرة أو

المجموعة X، وكل من R^1 و R^2 و R^3 و R^4 و R^5 و R^6 و R^7 يتم اختيارها بشكل مستقل من الهيدروجين، أو الهالوجين أو الهيدروكربيل، أو هيدروكربيل به استبدال، أو هيدروكربيل غير متجانس أو هيدروكربيل غير متجانس به استبدال؛ عندما يكون أي اثنين من R^1 إلى R^7 هي هيدروكربيل، أو هيدروكربيل به استبدال، أو هيدروكربيل غير متجانس أو هيدروكربيل غير متجانس به استبدال، فإنها يمكن أن ترتبط لتكوين واحدة أو أكثر من مجموعات الاستبدال الحلقية.

في المحفزات الخاصة بالاختراع الحالي، يفضل أن يكون المعدن الانتقالي M في المعقد المحتوي على النيتروجين هو Fe(II) أو Co(II).

كل من ذرات النيتروجين N^1 و N^2 و N^3 يتم تنسيقها إلى المعدن الانتقالي M من خلال رابطة "إضافة"، أي رابطة تتكون من خلال إعطاء زوج واحد من الإلكترونات من ذرة النيتروجين. تكون الروابط الباقية الموجودة على كل ذرة نيتروجين عبارة عن روابط تكافؤ متكونة من خلال مشاركة الإلكترون بين ذرات النيتروجين والرابطة العضوي كما هو موضح في الصيغ المحددة لمعقدات المعدن الانتقالي الموضح قبل ذلك.

يمكن اختيار الذرة أو المجموعة الممثلة بـ X في المركبات الخاصة بالصيغ B و Z و T و W على سبيل المثال من الهاليد، والكبريت والنيترات والثيولات والثيوكربوكسيلات، و BF_4 ، و PF_6 ، وهيدريد، وهيدرو كربيلوكسيد وكربوكسيلاتن وهيدرو كربيل، وهيدروكربيل به استبدال وهيدروكربيل غير متجانس. من أمثلة هذه الذرات أو المجموعات الكلوريد والبروميد والميثيل والإيثيل والبروبيل، والبيوتيل، والأوكثيل، والديسيل، والفينيل، والبنزيل، والميثوكسيد، والإيثوكسيد، والأيزو بروبوكسيد، والتوسيلات، والتريفلات، والفورمات والأسيتات والفينوكسيد، والبنزوات. الأمثلة المفضلة للذرة أو المجموعة X في مركبات الصيغة B و Z و T و W هي

الهاليد على سبيل المثال، والكلوريد والبروميد، والهيدريد والهيدروكربيلوكسيد مثل الميثوكسيد، والإيثوكسيد، والأيزو بروبوكسيد، والفينوكسيد، والكربوكسيلات مثل الفورمات، والأسيتات والبنزوات، والهيدروكربيل، مثل الميثيل، والإيثيل والبروبيل، والبيوتيل، والأوكتيل، والديسيل والفينيل والبنزيل؛ وهيدروكربيل به استبدال وهيدروكربيل غير متجانس والتوسيلات والتريفلات. يفضل اختيار X من الهاليد، والهيدريد والهيدروكربيل. ويفضل استخدام الكلوريد على وجه التحديد.

فيما يلي بعض الأمثلة الخاصة بمعقدات المعدن الانتقالي المحتوي على النيتروجين التي يمكن استخدامها في محفز الاختراع الحالي:

٢، ٦ - داي أسيتيل بيريدين بيس (٢، ٦ - داي أيزو بروبيل أنيل) FeCl_2

١٠. ٢، ٦ - داي أسيتيل بيريدين بيس (٢، ٦ - داي أيزو بروبيل أنيل) MnCl_2

٢، ٦ - داي أسيتيل بيريدين بيس (٢، ٦ - داي أيزو بروبيل أنيل) CoCl_2

٢، ٦ - داي أسيتيل بيريدين بيس (٢ - بيوتيلانيل) FeCl_2

٢، ٦ - داي أسيتيل بيريدين بيس (٢، ٣ - داي ميثيل أنيل) FeCl_2

٢، ٦ - داي أسيتيل بيريدين بيس (٢، سميثيل أنيل) FeCl_2

١٥. ٢، ٦ - داي أسيتيل بيريدين بيس (٢، ٤ - داي ميثيل أنيل) FeCl_2

٢، ٦ - داي أسيتيل بيريدين بيس (٢، ٦ - داي ميثيل أنيل) FeCl_2

٢، ٦ - داي أسيتيل بيريدين بيس (٢، ٤، ٦ - تري ميثيل أنيل) FeCl_2

٢، ٦ - داي ألديمين بيريدين بيس (٢، ٦ - داي ميثيل أنيل) FeCl_2

٢، ٦ - داي ألديمين بيريدين بيس (٢، ٦ - داي إيثيل أنيل) FeCl_2

٢٠. ٢، ٦ - داي ألديمين بيريدين بيس (٢، ٦ - داي أيزو بروبيل أنيل) FeCl_2

٢، ٦ - داي ألديمين بيريدين بيس (١ - نافثيل) FeCl_2

٢، ٦ - بيس (١، ١ - داي فينيل هيدرازون) بيريدين FeCl_2

من المعقدات المفضلة الخاصة بالاخترع الحالي هي ٢، ٦ - داي أسيتيل بيريدين بيس (٢، ٤ ، ٦ تراي ميثيل أنيل) FeCl_2 .

٥ من المناسب اختيار المركب المنشط للمحفز الوارد في هذا الاختراع من مركبات عضوية تحتوي على الألومنيوم ومركبات هيدروكربيل بورون. تشمل المركبات العضوية المحتوية على الألومنيوم على مركبات تراي ألكيل ألومنيوم، مثل تراي ميثيل ألومنيوم، وتراي إيثيل ألومنيوم، وتراي بيوتيل ألومنيوم، وتراي - n - أوكثيل ألومنيوم، وإيثيل ألومنيوم داي كلوريد، وداي إيثيل ألومنيوم وألوموكسانات. والألوموكسانات معروفة جيدا في هذا المجال بأنها مركبات أوليجومرية التي يمكن تحضيرها من خلال إضافة الماء بشكل يتم التحكم فيه إلى مركب ألكيل ألومنيوم، مثل تراي ميثيل ألومنيوم. يمكن أن يكون مثل هذا المركب خطي، أو حلقي أو خليط من هذا وذاك. ومركبات الألوموكسان المتاحة تجاريا من المعتقد بوجه عانم أنها خليط من المركبات الحلقية والخطية. ويمكن تمثيل مركبات الألوموكسان الحلقية من خلال الصيغة $[\text{R}^{16}\text{AlO}]$ ، ومركبات الألوموكسان الخطية من خلال الصيغة $(\text{R}^{18}\text{AlO})$ R^{17} ، حيث s هي عدد يتراوح من ٢ إلى ٥٠، وحيث R^{16} و R^{17} و R^{18} تمثل مجموعة هيدروكربيل، ويفضل أن تحتوي على ذرات كربون C_{1-6} مثل مجموعات الميثيل أو الإيثيل أو البيوتيل.

من أمثلة مركبات الهيدرو كربيل بورون المناسبة داي ميثيل فينيل أمونيوم تترا (فينيل) بورات، وتراي تيلتترا (فينيل) بورات، وتراي فينيل بورون، وداي ميثيل فينيل أمونيوم تترا (بنتا فلورو فينيل) بورات، وصوديوم تتراكيس [(بيس - ٣، ٥ - تراي فلورو ميثيل) فينيل] بورات، وتراي تيلتترا (بنتا فلورو فينيل) بورات، وتريس (بنتا فلورو فينيل) بورون.

عند تحضير المحفزات الواردة في هذا الاختراع يسهل تحديد كمية مركب التنشيط الذي يتم اختياره من المركبات العضوية التي تحتوي على الألومنيوم ومركبات هيدروكربيل بورون لاستخدامها من خلال الاختبار البسيط، على سبيل المثال، من خلال تحضير عينات اختبار بسيطة يمكن استخدامها لبلورة كميات صغيرة من المونمر (أو المونمرات) ومن ثم تحديد نشاط المحفز المنتج. وبوجه عام نجد أن الكمية المستخدمة يكفي أن تتراوح بين ٠,١ و ٢٠,٠٠٠ ذرة، ويفضل أن تتراوح من ١ إلى ٢٠٠٠ ذرة، من الألومنيوم أو البورون لكل ذرة من معدن Fe أو Co أو Mn أو Ru في مركبات الصيغة B أو Z أو T أو W.

في مركبات الصيغة B الواردة في الاختراع الحالي يفضل أن تكون M هي Fe [II]. وفي مركبات الصيغة Z أو مركبات الصيغة T الواردة في هذا الاختراع، يفضل أن تكون M هي Fe [II] أو Mn [II] أو Co [II].

يقدم جانب آخر من الاختراع الحالي نظام محفز بلمرة يشتمل على (١) كمركب معدني انتقالي ومركب له الصيغة B، أو Z أو T أو W (٢) كمية التنشيط الخاصة بمركب التنشيط الذي يتم اختياره من مركب عضوي يحتوي على الألومنيوم ومركبات هيدروكربيل بورون و (٣) قاعدة لويس متعادلة.

في هذا الجانب الإضافي من الاختراع الحالي، يفضل استخدام مركبات الحديد والكوبلت. والتفضيلات الخاصة بمركب التنشيط هي نفسها التي تم التعبير عنها قبل ذلك فيما يتعلق بمحفزات الاختراع الحالي. وقواعد لويس المتعادلة معروفة جيدا في مجال البلمرة بمحفز زيجلر - ناتا. من أمثلة فئات قواعد لويس المتعادلة التي يتم استخدامها بشكل مناسب في هذا الاختراع الهيدروكربونات غير المشبعة، على سبيل المثال الألكينات (غير مركبات ١ - أولفين) أو ألكينات، والأمينات الأولية والثانوية والثلاثية والأميدات والفوسفوراميدات والفوسفينات

- والفوسفينات، والإثيرات، والثيوإثيرات، والنيتريلات، والكربونيل، مثل الإسترات والكيتونات والألدهيدات، وأول أكسيد الكربون، وثاني أكسيد الكربون والسلفوكسيدات، وسوفونات، وبوروكسينات. وعلى الرغم من أن مركبات ١ - أولفين تستطيع التفاعل كقواعد لويس المتعادلة، إلا أنه لغرض هذا الاختراع فإنها تعتبر مونمر أو مونمر مشترك لمركبات ١ - أولفين وليست كقواعد لويس المتعادلة بذاتها. إلا أنه الألكينات التي هي عبارة عن أولفينات داخلية، مثل ٢ - بيوتين وسيكلو هكسين تعتبر قواعد لويس المتعادلة في هذا الاختراع. وقواعد لويس المفضلة هي الأمينات الثلاثية والإسترات العطرية، على سبيل المثال داي ميثيل أنيلين، وداي إيثيل أنيلين، وتراي بيوتيل أمين، وإيثيل بنزوات وبنزويل بنزوات. وفي هذا الجانب على وجه التحديد الوارد في هذا الاختراع، فإن المركبات (١) و(٢) و(٣) الخاصة بنظام المحفز يمكن جمعها مع بعضها البعض في نفس الوقت في بأي ترتيب مطلوب. وعلى الرغم من ذلك، إذا كانت المركبات (٢) و(٣) هي مركبات تتفاعل مع بعضها بشدة، على سبيل المثال لتكوين مركب مستقر فإنه من المفضل وضع المركبات (١) و(٢) أو المركبات (١) و(٣) في الخطوة الأولى قبل وضع المركب النهائي المحدد. ويفضل ملازمة المركب (١) والمركب (٣) مع بعضهما البعض قبل وضع المركب (٢). من المناسب أن تكون كميات المركبات (١) و(٢) المستخدمة في تحضير هذا المحفز كما هي واردة قبل ذلك بالنسبة للمحفزات الخاصة بهذا الاختراع. كما أن كمية قاعدة لويس المتعادلة [المركب (٣)] يفضل أن تكون خاصة بتوفير نسبة من المركب (١): ١ إلى ١ : ١٠٠، وفي مدى يتراوح من ١ : ١٠٠ إلى ١ : ١٠٠٠، والأفضل أن تكون من ١ : ١ إلى ١ : ٢٠، والمركبات (١)، و(٢) و(٣) من نظام المحفز يمكن وضعها مع بعضها البعض، على سبيل المثال كمادة مرتبة، أو كمعلق أو محلول من المواد في مخفف أو مذيب مناسب (على سبيل المثال هيدروكربون سائل)، أو إذا كان أحد المركبات على الأقل

مركب متطاير، يكون عن طريق استخدام بخار هذا المركب. يمكن وضع المركبات مع بعضها البعض في أي درجة حرارة مناسبة. وعادة ما يؤدي خلط المركبات مع بعضها البعض في درجة حرارة الغرفة إلى نتائج مرضية. كما يمكن أيضا التسخين إلى درجات حرارة أعلى بحد أقصى ١٢٠ درجة مئوية عند الرغبة، على سبيل المثال للوصول إلى أفضل خلط للمركبات.

٥ يفضل وضع المركبات (١) و(٢) و(٣) في جو خامل (على سبيل المثال نيتروجين جاف) أو في حيز من الفراغ. وإذا كانت هناك رغبة في استخدام المحفز على مادة دعم (راجع أدناه)، فإن ذلك يمكن تحقيقه على سبيل المثال من خلال تنفيذ نظام المحفز المشتمل على المركبات (١) و(٢) و(٣) ونقع مادة الحمل في محلول منها أو وضع واحد أو أكثر من المركبات في نفس الوقت أو بشكل متتابع في مادة الحمل. وعند الرغبة يمكن أن يكون لمادة الحمل نفسها الخصائص المتعلقة بقاعدة لويس المتعادلة ويمكن تنفيذها كمركب (٣) أو بدلا منه. من أمثلة مواد التحميل التي لها خصائص قاعدة لويس المتعادلة في بولي (أمينو ستيرين) أو البوليولات المشتركة للستيرين وأمينو ستيرين (أي فينيل أنيلين).

عند الرغبة يمكن أن تشتمل محفزات الاختراع الحالي على أكثر من مركب معدني انتقالي محدد. كما يمكن أن يشتمل المحفز أيضا على سبيل المثال على خليط من ٢، ٦ - داي أسيتيل بيريدين بيس (٢)،

١٥ بيريدين بيس (٢، ٦ - داي أيزو بروبيل أنيل) $FeCl_2$ و ٢، ٦ - داي أسيتيل بيريدين بيس (٢)،

٤، ٦ - تراي ميثيل أنيل $FeCl_2$ ، أو خليط من ٢، ٦ - داي أسيتيل بيريدين (٢، ٦ - داي أيزو

بروبيل أنيل) $CoCl_2$ و ٢، ٦ - داي أسيتيل بيريدين بيس (٤، ٢، ٦ - تراي ميثيل أنيل) $FeCl_2$.

وبالإضافة إلى هذا المركب أو المركبات المعدنية الانتقالية المذكورة، يمكن أيضا أن يشتمل

المحفز الخاص بهذا الاختراع على واحد أو أكثر من أنواع مركبات معدنية انتقالية أخرى أو

٢٠ محفزات، على سبيل المثال، المركبات المعدنية الانتقالية ذات النوع المستخدم في أنظمة محفز

زيجلر نانا التقليدية، والمحفزات المعتمدة على ميتالوسين، أو محفزات أكسيد الكروميوم المحمل والمنشط بالحرارة (على سبيل المثال محفز النوع فيليبس).

يمكن تحميل أو عدم تحميل محفزات الاختراع الحالي على مادة تحميل، على سبيل المثال، السيليكا أو الألومينا أو الزركونيا أو على بوليمر أو بوليمر بدائي، على سبيل المثال بولي إيثيلين، أو بولي ستيرين أو بولي (أمينو ستيرين).

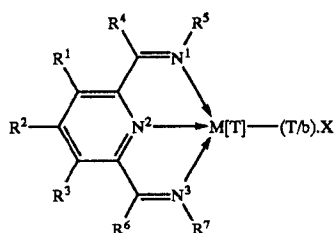
ومن ثم يقدم أحد النماذج المفضلة الخاصة بهذا الاختراع محفز يشتمل على:
يقدم هذا الاختراع محفز بلمرة يشتمل على:

(١) مركب من معدن انتقالي يحتوي على النيتروجين وله الصيغة B التالية

(٢) كمية نشطة من مركب منشط يتم اختياره من مركبات عضوية تحتوي على

الألومنيوم ومركبات الهيدروكربيل بورون

الصيغة B



حيث M هي واحدة من

Ru[II], Ru[III], Ru[IV], Mn[I], Mn[II], Mn[III] Fe[II], Fe[III], Co[I], Co[II], Co[III],

Mn[MV]. و X تمثل ذرة أو مجموعة مرتبطة من ناحية التكافؤ أو الأيونات مع المعدن

الانتقالي M، و T هي الحالة المؤكسدة من المعدن الانتقالي M، و b هي تكافؤ الذرة أو المجموعة

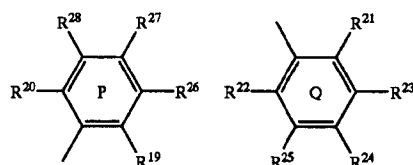
X، وكل من R¹ و R² و R³ و R⁴ و R⁶ يتم اختيارها بشكل مستقل من الهيدروجين، أو الهالوجين

أو الهيدروكربيل، أو هيدروكربيل به استبدال، أو هيدروكربيل غير متجانس أو هيدروكربيل غير متجانس به استبدال؛

وبذلك (١):

عندما تكون M هي Fe أو Co أو Ru فإن R^5 و R^7 يتم اختيارهما بشكل مستقل من الهيدروجين أو الهالوجين أو الهيدروكربيل أو هيدروكربيل به استبدال أو هيدروكربيل غير متجانس أو هيدروكربيل غير متجانس به استبدال، وعندما يكون أي اثنين أو أكثر من $R^1 - R^7$ هما هيدروكربيل، أو هيدروكربيل به استبدال، أو هيدروكربيل غير متجانس أو هيدروكربيل غير متجانس به استبدال، فإنها يمكن أن ترتبط لتكوين واحدة أو أكثر من مجموعات الاستبدال الحلقية، أو بذلك (٢)

عندما تكون M هي Fe أو Co أو Mn أو Ru فإن R^5 تتمثل في المجموعة "P" و R^7 تتمثل في المجموعة Q على النحو التالي:



حيث R^{19} إلى R^{28} يتم اختيارها بشكل مستقل من الهيدروجين، أو الهالوجين أو الهيدروكربيل أو هيدروكربيل به استبدال أو هيدروكربيل غير متجانس أو هيدروكربيل غير متجانس به استبدال، حيث يكون أي اثنين أو أكثر من R^1 إلى R^4 ، R^6 و R^{19} إلى R^{28} هيدروكربيل أو هيدروكربيل به استبدال أو هيدروكربيل غير متجانس أو هيدروكربيل غير متجانس به استبدال، حيث يكون هذان الاثنان المذكوران أو أكثر مرتبطين لتكوين واحدة أو أكثر من مجموعات الاستبدال الحلقية، شريطة أن تكون واحدة على الأقل من R^{19} و R^{20} و R^{21} و R^{22} هي الهيدروكربيل أو هيدروكربيل به استبدال أو هيدروكربيل غير متجانس أو هيدروكربيل غير

متجانس به استبدال عندما لا يكون أي من النظامين الحلقيين P أو Q يشكل جزءا من نظام حلقي مندمج متعدد المجموعات العطرية،

أو بذلك (٣):

عندما تكون M هي Fe أو Co أو Mn أو Ru فإن R^5 تكون مجموعة لها الصيغة $NR^{29}R^{30}$

و R^7 هي مجموعة لها الصيغة $NR^{31}R^{32}$ حيث R^{29} إلى R^{32} يتم اختيارها بشكل مستقل من

الهيدروجين أو الهالوجين أو الهيدروكربيل، أو هيدروكربيل به استبدال، أو هيدروكربيل غير

متجانس أو هيدروكربيل غير متجانس به استبدال؛ عندما يكون أي اثنين أو أكثر من R^1 إلى

R^4 ، R^6 و R^{29} إلى R^{32} هي الهيدروكربيل أو هيدروكربيل به استبدال أو هيدروكربيل غير

متجانس أو هيدروكربيل غير متجانس به استبدال، حيث يكون هذان الاثنان المذكوران أو أكثر

مرتبطتين لتكوين واحدة أو أكثر من مجموعات الاستبدال الحلقية، حيث تتميز بأن المحفز محمول

على مادة حمل.

يمكن عند الرغبة تكوين المحفزات في الموقع في وجود مادة حمل، أو يمكن نفع مادة الحمل أو

خلطها مسبقا سواء في نفس الوقت أو بشكل متتابع، مع واحد أو أكثر من مركبات المحفز. يمكن

تحميل المحفزات الخاصة بهذا الاختراع عند الرغبة على محفز متغاير الخواص، على سبيل

المثال محفز زيغلر ناتا محمول على هاليد المغنيسيوم، أو محفز من نوع فيليبس (أوكسيد

الكروميوم) أو محفز ميتالوسين المحمول. يمكن عمل المحفز المحمول على سبيل المثال عن

طريق معالجة المركبات المعدنية الانتقالية الواردة في هذا الاختراع بألوموكسان في مادة مخففة

خاملة مناسبة، على سبيل المثال هيدروكربون متطاير، وعمل ملاط من مادة التحميل المناسبة

مع المنتج وتبخير مادة التخفيف المتطايرة. من المفضل أن يكون المحفز المحمل الناتج في

صورة مسحوق حر التدفق. يمكن أن تختلف كمية مادة الحمل المستخدمة بشكل كبير، كأن

تتراوح بين ١٠٠,٠٠٠ و ١ جرام على سبيل المثال من المعدن الموجودة في مركب المعدن الانتقالي.

يقدم هذا الاختراع عملية خاصة ببلمرة مركبات ١ - أولفين والبلمرة المشتركة لها بحيث تشمل على ملامسة أولفين المونمر في ظروف البلمرة مع محفز البلمرة الوارد في هذا الاختراع.

٥ في عملية البلمرة الواردة في هذا الاختراع، يفضل أن يعتمد محفز البلمرة على مركبات الصيغة B أو T أو W أو Z كما هو مذكور قبل ذلك.

ويمكن أن يكون محفز البلمرة، على سبيل المثال، في الطور السائل، أو الطور الملائم أو الطور الغازي. وعند الرغبة، يمكن استخدام المحفز لبلمرة الإيثيلين في ظروف من ضغط مرتفع / درجة حرارة مرتفعة حيث تشكل المادة البلمرة مصهورا في الإيثيلين فوق الحرج.

١٠ ويفضل إجراء البلمرة في ظروف من طبقة متميعة من طور غازي.

تفيد ظروف البلمرة في طور الملائم أو البلمرة في الطور الغازي على وجه التحديد في إنتاج درجات ذات كثافة مرتفعة من البولي إيثيلين. وفي هذه العمليات، يمكن أن تكون ظروف البلمرة مجمعة ، أو مستمرة أو شبه مستمرة. وفي عملية طور الملائم وعملية الطور الغازي، عادة ما تتم تغذية المحفز إلى منطقة البلمرة في صورة مادة صلبة جسيمية. ويمكن أن تكون هذه المادة

١٥ الصلبة على سبيل المثال نظاما لمحفز صلب غير قابل للتخفيف مكون من معقد يحتوي على

نيتروجين ومنشط، أو يمكن أن يكون من معقد يحتوي على النيتروجين ومنشط، أو يمكن أن يكون من معقد صلب بمفرده. وفي هذه الحالة الأخيرة يمكن تغذية منطقة البلمرة بالمنشط، على

سبيل المثال كمحلول، يتم فصله عن أو وضعه مع معقد صلب. من المفضل حمل نظام المحفز

أو مكون المعقد المعدني الانتقالي لنظام المحفز المستخدم في بلمرة الملائم والطور الغازي على

٢٠ مادة حمل. والأفضل على الإطلاق أن يتم تحميل المحفز على مادة حمل قبل وضعه في منطقة

- البلمرة. ومواد الحمل المناسبة، على سبيل المثال، هي السيليكا أو الألومينا أو الزركونيا أو تلك أو كيسلجور أو المغنيسيا. يمكن نقع مادة الحمل بالطرق التقليدية، على سبيل المثال عن طريق عمل محلول أو معلق من مواد المحفز في مادة تخفيف أو مذيب مناسب، وعمل ملاط من مادة الحمل بذلك. ومن ثم يمكن نقع مادة الحمل باستخدام المحفز والذي يمكن فصله بعد ذلك من مادة التخفيف، على سبيل المثال بطرق الترشيح أو التبخير. ٥
- في عمليات البلمرة التي تتم بطور الملاط تتم تغذية منطقة البلمرة بجسيمات المحفز الصلبة أو المحفز المحمول سواء كمسحوق جاف أو كملاط في سائل تخفيف بلمرة. يفضل تغذية منطقة البلمرة بالجسيمات كمعلق في سائل تخفيف بلمرة. ويمكن أن تكون منطقة البلمرة على سبيل المثال فرن أوتوكلاف أو وعاء تفاعل مشابه، أو مفاعل من حلقة مستمرة، كأن يكون من الأنواع المتعارف عليها في تصنيع البولي إيثيلين بواسطة عملية فيليبس. عند تنفيذ عملية البلمرة الواردة في هذا الاختراع في ظروف الملاط فإنه من المفضل تنفيذ البلمرة في درجة حرارة تزيد عن صفر درجة مئوية، والأفضل أن تكون أعلى من ١٥ درجة مئوية. يفضل الحفاظ على درجة الحرارة أقل من درجة الحرارة التي يلين أو يتلبد عندها في وجود مادة تخفيف البلمرة. وعند السماح لدرجة الحرارة بأن تزيد عن درجة الحرارة المذكورة، يمكن أن يخفق المفاعل في العمل. يمكن أن يؤدي ضبط البلمرة في هذا المدى من درجة الحرارة المذكور إلى توفير طريق مفيدة للتحكم في متوسط الوزن الجزيئي للبوليمر الناتج. ومن الطرق الأخرى المفيدة للتحكم في الوزن الجزيئي هي إجراء البلمرة في وجود غاز الهيدروجين الذي يعمل كعامل لنقل السلسلة. وبوجه عام، كلما زاد تركيز الهيدروجين المستخدم، كلما قل متوسط الوزن الجزيئي للبوليمر الناتج. ١٥

ينطبق استخدام غاز الهيدروجين كوسيلة للتحكم في متوسط الوزن الجزيئي للبوليمر أو البوليمر المشترك بوجه عام على عمليات البلمرة الخاصة بهذا الاختراع. على سبيل المثال، يمكن استخدام الهيدروجين لتقليل متوسط الوزن الجزيئي للبوليمرات أو البوليمرات المشتركة التي يتم تحضيرها باستخدام شروط بلمرة الطور الغازي، أو الطور المlatي أو طور المحلول. كما أن كمية غاز الهيدروجين المراد استخدامها لتوفير المتوسط المطلوب للوزن الجزيئي يمكن تحديدها من خلال التجربة والخطأ بشكل مبسط في اختبارات البلمرة.

توفر عملية البلمرة الواردة في هذا الاختراع البوليمرات والبوليمرات المشتركة وخاصة بوليمرات الإيثيلين، بإنتاجية عالية للغاية (بناء على كمية البوليمر أو البوليمر المشترك المنتج لكل وحدة وزن من معقد المعدن الانتقالي المحتوي على النيتروجين والمستخدم في نظام المحفز). يعني ذلك أن الكميات الصغيرة نسبياً الخاصة بمعقد المعدن الانتقالي يتم استخدامه في العمليات التجارية باستخدام العملية الواردة في هذا الاختراع. كما أن ذلك يعني أيضاً أنه عند تشغيل عملية البلمرة الواردة في هذا الاختراع في ظروف استعادة البوليمر والتي لا تستخدم خطوة فصل المحفز، فإن ترك المحفز، أو المواد المتبقية منه، في البوليمر (على سبيل المثال كما يحدث في أغلب عمليات البلمرة التجارية التي تستخدم الطور المlatي والطور الغازي)، فإن كمية معقد المعدن الانتقالي يمكن أن تكون صغيرة للغاية. أظهرت التجارب التي تم تنفيذها بالمحفز الوارد في الاختراع الحالي أنه على سبيل المثال بلمرة الإيثيلين في ظروف بلمرة المlat يمكن أن تؤدي إلى بولي إيثيلين جسيمي يحتوي على محفز مخفف بالبولي إيثيلين الناتج بحيث ينخفض تركيز المعدن الانتقالي فيه إلى جزء واحد بالمليون أو أقل على سبيل المثال حيث يتم تحديد جزء بالمليون كجزء من وزن المعدن الانتقالي لكل مليون جزء من وزن البوليمر. ومن ثم فإن البولي إيثيلين المنتج في مفاعل البلمرة من خلال العملية الواردة في هذا الاختراع

يمكن أن يحتوي على المحفز المخفف في البولي إيثيلين بحيث أن محتوى المعدن الانتقالي فيه يكون على سبيل المثال في مدى يتراوح من ١ إلى ٠,٠٠٠١ جزء بالمليون، ويفضل بين ١ إلى ٠,٠٠١ جزء بالمليون. وعن طريق استخدام محفز يشتمل على معقد Fe يحتوي على النيتروجين بما يتفق مع الاختراع الحالي، على سبيل المثال لبلمرة ملاط، يمكن الحصول على مسحوق بولي إيثيلين يتراوح فيه تركيز الحديد على سبيل المثال بين ١,٠٣ إلى ٠,١١ جزء بالمليون من الحديد لكل مليون جزء بالوزن من البولي إيثيلين.

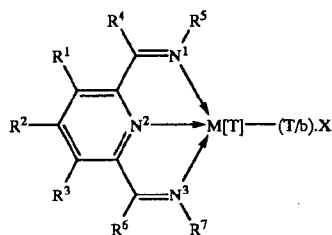
المونمرات التي يمكن استخدامها في عملية البلمرة الواردة في هذا الاختراع هي على سبيل المثال الإيثيلين، والبروبيلين، والبيوتين، والهكسين، والميثيل، والميثاكريلات، والميثيل والأكريلات، والبيوتيل أكريلات، والأكريلونيتريل، وأسيئات الفينيل، والاستيرين. والمونمرات المفضلة الخاصة بعمليات البلمرة المتماثلة هي الإيثيلين والبروبيلين. كماي يمكن أيضا استخدام المحفز للبلمرة المشتركة مع الإيثيلين باستخدام مركبات ١ - أولفين مثل البروبيلين، و ١ - بيوتين، و ١ - هكسين، و ٤ - ميثيل بنتين - ١ - والأوكتين.

ومن ثم فإن الاختراع الحالي يوفر أيضا عملية تشتمل على ملاسة الإيثيلين وواحد أو أكثر من مركبات ١ أولفين الأخرى مع محفز يشتمل على:

- ١٥ (١) مركب من معدن انتقالي يحتوي على النيتروجين وله الصيغة B التالية
- (٢) كمية نشطة من مركب منشط يتم اختياره من مركبات عضوية تحتوي على

الألومنيوم ومركبات الهيدروكربيل بورون

الصيغة B



حيث M هي واحدة من

$Ru[II]$, $Ru[III]$, $Ru[IV]$, $Mn[I]$, $Mn[II]$, $Mn[III]$ $Fe[II]$, $Fe[III]$, $Co[I]$, $Co[II]$, $Co[III]$,

$Mn[IV]$. و X تمثل ذرة أو مجموعة مرتبطة من ناحية التكافؤ أو الأيونات مع المعدن الانتقالي

M ، و T هي الحالة المؤكسدة من المعدن الانتقالي M ، و b هي تكافؤ الذرة أو المجموعة X ، وكل

من R^1 و R^2 و R^3 و R^4 و R^6 يتم اختيارها بشكل مستقل من الهيدروجين، أو الهالوجين أو

الهيدروكربيل، أو هيدروكربيل به استبدال، أو هيدروكربيل غير متجانس أو هيدروكربيل غير

متجانس به استبدال؛

وبذلك (١):

عندما تكون M هي Fe أو Co أو Ru فإن R^5 و R^7 يتم اختيارهما بشكل مستقل من الهيدروجين

أو الهالوجين أو الهيدروكربيل أو هيدروكربيل به استبدال أو هيدروكربيل غير متجانس أو

هيدروكربيل غير متجانس به استبدال، وعندما يكون أي اثنين أو أكثر من $R^1 - R^7$ هما

هيدروكربيل، أو هيدروكربيل به استبدال، أو هيدروكربيل غير متجانس أو هيدروكربيل غير

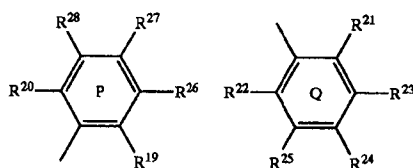
متجانس به استبدال، فإنها يمكن أن ترتبط لتكوين واحدة أو أكثر من مجموعات الاستبدال

الحلقية،

أو بذلك (٢)

عندما تكون M هي Fe أو Co أو Mn أو Ru فإن R^5 تتمثل في المجموعة "P" و R^7 تتمثل في

المجموعة Q على النحو التالي:



حيث R^{19} إلى R^{28} يتم اختيارها بشكل مستقل من الهيدروجين، أو الهالوجين أو الهيدروكربيل أو هيدروكربيل به استبدال أو هيدروكربيل غير متجانس أو هيدروكربيل غير متجانس به استبدال، حيث يكون أي اثنين أو أكثر من R^1 إلى R^4 ، R^6 و R^{19} إلى R^{28} هيدروكربيل أو هيدروكربيل به استبدال أو هيدروكربيل غير متجانس أو هيدروكربيل غير متجانس به استبدال، حيث يكون هذان الاثنان المذكوران أو أكثر مرتبطين لتكوين واحدة أو أكثر من مجموعات الاستبدال الحلقية، شريطة أن تكون واحدة على الأقل من R^{19} و R^{20} و R^{21} و R^{22} هي الهيدروكربيل أو هيدروكربيل به استبدال أو هيدروكربيل غير متجانس أو هيدروكربيل غير متجانس به استبدال عندما لا يكون أي من النظامين الحلقيين P أو Q يشكل جزءا من نظام حلقي مندمج متعدد المجموعات العطرية، ١٠

أو بذلك (٣):

عندما تكون M هي Fe أو Co أو Mn أو Ru فإن R^5 تكون مجموعة لها الصيغة $NR^{29}R^{30}$ و R^7 هي مجموعة لها الصيغة $NR^{31}R^{32}$ حيث R^{29} إلى R^{32} يتم اختيارها بشكل مستقل من الهيدروجين أو الهالوجين أو الهيدروكربيل، أو هيدروكربيل به استبدال، أو هيدروكربيل غير متجانس أو هيدروكربيل غير متجانس به استبدال؛ عندما يكون أي اثنين أو أكثر من R^1 إلى R^4 ١٥، R^6 و R^{29} إلى R^{32} هي الهيدروكربيل أو هيدروكربيل به استبدال أو هيدروكربيل غير متجانس أو هيدروكربيل غير متجانس به استبدال، حيث يكون هذان الاثنان المذكوران أو أكثر مرتبطين لتكوين واحدة أو أكثر من مجموعات الاستبدال الحلقية.

يمكن أيضا استخدام المحفز الوارد في هذا الاختراع لعمل بلمرة مشتركة للإيثيلين بمواد مونمرية أخرى، على سبيل المثال، ميثيل ميثاكريلات، وميثيل أكريلات، وبيوتيل أكريلات، وأكريلونيتريل، وأسيئات الفينيل، والاستيرين.

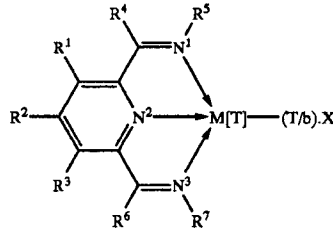
يشتمل أحد النماذج المفضلة للاختراع الحالي على عملية للبلمرة والبللمرة المشتركة لمركبات ١ - أولفين تشتمل على ملامسة الأولفين المونمري في ظروف بلمرة مع محفز بلمرة يشتمل على:

(١) مركب من معدن انتقالي يحتوي على النيتروجين وله الصيغة B التالية

(٢) كمية نشطة من مركب منشط يتم اختياره من مركبات عضوية تحتوي على

الألومنيوم ومركبات الهيدروكربيل بورون

الصيغة B



١٠

حيث M هي واحدة من Fe [III] أو Fe [II] أو Co [I] أو Co [II] أو Co [III] أو Ru [I] أو Ru

[II] أو Ru [III] أو Ru [IV] أو Mn [I] أو Mn [II] أو Mn [III] أو Mn [IV]. و X تمثل ذرة

أو مجموعة مرتبطة من ناحية التكافؤ أو الأيونات مع المعدن الانتقالي M، و T هي الحالة

المؤكسدة من المعدن الانتقالي M، و b هي تكافؤ الذرة أو المجموعة X، وكل من R¹ و R² و R³

و R⁴ و R⁶ يتم اختيارها بشكل مستقل من الهيدروجين، أو الهالوجين أو الهيدروكربيل، أو ١٥

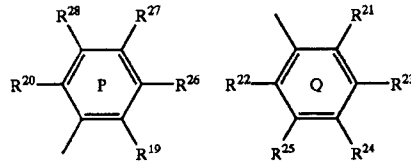
هيدروكربيل به استبدال، أو هيدرو كربيل غير متجانس أو هيدروكربيل غير متجانس به

استبدال؛

وبذلك (١):

عندما تكون M هي Fe أو Co أو Ru فإن R^5 و R^7 يتم اختيارهما بشكل مستقل من الهيدروجين أو الهالوجين أو الهيدروكربيل أو هيدروكربيل به استبدال أو هيدروكربيل غير متجانس أو هيدروكربيل غير متجانس به استبدال، وعندما يكون أي اثنين أو أكثر من $R^1 - R^7$ هما هيدروكربيل، أو هيدروكربيل به استبدال، أو هيدروكربيل غير متجانس أو هيدروكربيل غير متجانس به استبدال، فإنها يمكن أن ترتبط لتكوين واحدة أو أكثر من مجموعات الاستبدال الحلقية، أو بذلك (٢)

عندما تكون M هي Fe أو Co أو Mn أو Ru فإن R^1 تتمثل في المجموعة "P" و R^7 تتمثل في المجموعة Q على النحو التالي:



حيث R^{19} إلى R^{28} يتم اختيارها بشكل مستقل من الهيدروجين، أو الهالوجين أو الهيدروكربيل أو هيدروكربيل به استبدال أو هيدروكربيل غير متجانس أو هيدروكربيل غير متجانس به استبدال، حيث يكون أي اثنين أو أكثر من R^1 إلى R^4 ، R^6 و R^{19} إلى R^{28} هيدروكربيل أو هيدروكربيل به استبدال أو هيدروكربيل غير متجانس أو هيدروكربيل غير متجانس به استبدال، حيث يكون هذان الاثنان المذكوران أو أكثر مرتبطين لتكوين واحدة أو أكثر من مجموعات الاستبدال الحلقية، شريطة أن تكون واحدة على الأقل من R^{19} و R^{20} و R^{21} و R^{22} هي الهيدروكربيل أو هيدروكربيل به استبدال أو هيدروكربيل غير متجانس أو هيدروكربيل غير متجانس به استبدال عندما لا يكون أي من النظامين الحلقيين P أو Q يشكل جزءا من نظام حلقي مندمج متعدد المجموعات العطرية،

أو بذلك (٣):

عندما تكون M هي Fe أو Co أو Mn أو Ru فإن R^5 تكون مجموعة لها الصيغة $NR^{29}R^{30}$ و R^7 هي مجموعة لها الصيغة $NR^{31}R^{32}$ — حيث R^{29} إلى R^{32} يتم اختيارها بشكل مستقل من الهيدروجين أو الهالوجين أو الهيدروكربيل، أو هيدروكربيل به استبدال، أو هيدروكربيل غير متجانس أو هيدروكربيل غير متجانس به استبدال؛ عندما يكون أي اثنين أو أكثر من R^1 إلى R^4 ، R^6 و R^{29} إلى R^{32} هي الهيدروكربيل أو هيدروكربيل به استبدال أو هيدروكربيل غير متجانس أو هيدروكربيل غير متجانس به استبدال، حيث يكون هذان الاثنان المذكوران أو أكثر مرتبطتين لتكوين واحدة أو أكثر من مجموعات الاستبدال الحلقية.

حيث تتميز بأن شروط البلمرة هي شروط بلمرة الطور الغازي.

١٠ الطرق الخاصة بعمل بلمرة للطور الغازي معروفة جيدا في هذا المجال. ومثل هذه الطرق بوجه

عام تستخدم استئارة (على سبيل المثال بالتقليب أو الاهتزاز أو التميع) طبقة من المحفز، أو طبقة من البوليمر المستهدف (أي البوليمر الذي له نفس الخصائص الفيزيائية أو خصائص تقترب من تلك المرغوبة في عملية البلمرة) تحتوي على محفز، والتغذية بتيار من المونمر جزئيا على الأقل في الطور الغازي، في ظروف تسمح ببلمرة جزء على الأقل من المونمر عند

١٥ الملامسة مع المحفز في الطبقة. ويتم بوجه عام تبريد الطبقة عن طريق إضافة غاز تبريد (مثل

المونمر الغازي المعاد تدويره) و / أو السائل المتبخر (مثل الهيدروكربون الخامل المتطاير، أو مونمر غازي تم تكثيفه لتكوين سائل). والبوليمر المنتج في، والمعوزن عن عمليات الطور الغازي يشكل مادة صلبة مباشرة في منطقة البلمرة كما يكون خاليا من السائل أو يخلو منه تقريبا. وكما هو معروف جيدا للمتمرس في هذا المجال، في حالة السماح لأي سائل بالدخول إلى

٢٠ منطقة البلمرة الخاصة بعملية بلمرة الطور الغازي فإن كمية السائل تكون صغيرة بالمقارنة

بكمية البوليمر الموجود في منطقة البلمرة، وهو الأمر المعاكس لعمليات "طور المحلول" والتي فيها يذوب البوليمر المتكون في مذيب، وعمليات "الطور الملاطي" والتي فيها يتشكل البوليمر كملق في مادة تخفيف سائلة.

يمكن تشغيل عملية الطور الغازي بشكل مجمع، أو بشكل شبه مجمع، أو بما يسمى في ظروف توصف بأنها "مستمرة". ومن المفضل العمل في ظروف التي تسمح بإعادة تدوير المونمر بشكل مستمر إلى منطقة البلمرة المحفزة المحتوية على المحفز البوليمر، ومونمر العمل الذي يتم التزويد به لاستبدال المونمر الخاضع للبلمرة مع سحب البوليمر الناتج بشكل مستمر أو من فترة لأخرى من منطقة البلمرة بمعدل يمكن مقارنته مع معدل تكون البوليمر، مع إضافة محفز جديد إلى منطقة البلمرة ليحل محل المحفز الذي يتم سحبه من منطقة البلمرة مع البوليمر الناتج.

وفي النموذج المفضل لعملية بلمرة الطور الغازي الواردة في هذا الاختراع، يفضل أن تكون ظروف بلمرة الطور الغازي هي ظروف بلمرة الطبقة المتميعة للطور الغازي.

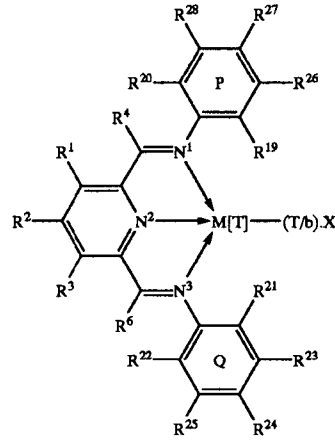
الطرق الخاصة بتشغيل عمليات الطبقة المتميعة للطور الغازي لعمل البوليمرات المشتركة من البولي إيثيلين والإيثيلين معروفة جيدا في هذا المجال. ويمكن تشغيل هذه العملية، على سبيل المثال، في مفاعل اسطواناني أفقي مزوّد بصحن توزيع مخرم لدعم الطبقة ولتوزيع تيار الغاز القادم من الطبقة. يعمل الغاز المتميع الدائر من الطبقة على إزالة حرارة البلمرة من الطبقة

وتوفير المونمر للبلمرة في الطبقة. ومن ثم فإن تيار المائع يشمل بوجه عام المونمر (أو المونمرات) التي تكون بشكل عادي مع بعض غاز حامل (مثل النيتروجين) واختياريا مع الهيدروجين كمعدل للوزن الجزيئي. يتم توجيه الغاز الساخن المتميع الخارج من قمة الطبقة عبر منطقة خفض السرعة (ويمكن أن يكون ذلك كجزء اسطواناني من المفاعل بقطر أعرض)، وعند الرغبة، مع وجود إعصار أو مرشحات لفصل الجسيمات الصلبة الدقيقة عن تيار الغاز. يتم بعد

- ذلك توجيه الغاز الساخن إلى المبادل الحراري لإزالة جزء على الأقل من حرارة البلمرة. يفضل التغذية بالمحفز بشكل مستمر أو على فترات منتظمة إلى الطبقة. عند بدء العملية تشتمل الطبقة على بوليمر قابل للتميع ويفضل أن يتشابه مع البوليمر المطلوب. ويتم إنتاج البوليمر بشكل مستمر داخل الطبقة من خلال بلمرة المونمر (أو المونمرات). ويفضل توفير بعض الوسائل لتفريغ البوليمر من الطبقة بشكل مستمر أو على فترات منتظمة للحفاظ على الطبقة المائية بالارتفاع المطلوب. وبوجه عام يتم إجراء هذه العملية تحت ضغط منخفض نسبياً، كأن يتراوح بين ١٠ و ٥٠ بار، وفي درجة حرارة تتراوح بين ٥٠ و ١٢٠ درجة مئوية. ويتم الحفاظ على درجة حرارة المائع بحيث تكون أقل من درجة تلبد البوليمر المتميع لتجنب مشاكل تكتله.
- ٥ في عملية الطبقة المتميعة في طور الغازي لبلمرة الأولفينات يتم عادة إزالة الحرارة الناتجة من مفاعل البلمرة الطارد للحرارة من منطقة البلمرة (أي الطبقة المتميعة) باستخدام تيار الغاز المتميع كما هو مذكور قبل ذلك. كما أن غاز المفاعل الساخن الناتج من قمة الطبقة المتميعة يتم توجيهه عبر واحد أو أكثر من المبادلات الحرارية حيث يتم تبريد الغاز. يتم بعد ذلك إعادة تدوير غاز المفاعل المبرد، وأي غازات أخرى ناتجة، إلى قاعدة الطبقة. في عملية بلمرة الطبقة المتميعة من طور الغازي الواردة في هذا الاختراع، يفضل توفير تبريد إضافي للطبقة (ومن ثم تحسين ناتج المساحة الزمنية الخاصة بالعملية) عن طريق تغذية الطبقة بمائع متطاير في ظروف تؤدي إلى تبخر المادة السائلة في الطبقة ومن ثم امتصاص الحرارة الإضافية للبلمرة من الطبقة من خلال "الحرارة الكاملة الخاصة بالتبخير". عند دخول غاز التدوير الساخن من الطبقة إلى المبادل الحراري، يمكن تكثيف السائل المتطاير. وفي أحد نماذج الاختراع الحالي يتم فصل السائل الطيار من غاز التدوير ويتم إعادة وضعه بشكل منفصل إلى الطبقة. ومن ثم، على سبيل المثال، يمكن فصل السائل المتطاير ورشه مرة أخرى على المائع.
- ١٠
- ١٥
- ٢٠

- يتم وصف الطريقة الخاصة بتكثيف السائل في تيار الغاز الذي يتم تدويره وإعادة الخليط الغازي والسائل إلى الطبقة البراءة 1 EP - A - 008969 و EP - A - 0241947. من المفضل إعادة تقديم السائل المتكثف إلى الطبقة بشكل منفصل عن غاز إعادة التدوير باستخدام العملية المذكورة في براءتنا الأمريكية رقم ٥,٥٤١,٢٧٠، والتي تم ذكر التعليمات الخاصة بها هنا في هذه المواصفة.
- ٥ عند استخدام محفزات الاختراع الحالي في ظروف بلمرة الطور الغازي، فإن المحفز أو واحد أو أكثر من المكونات التي يتم استخدامها لتكوين المحفز، يمكن وضعها على سبيل المثال في منطقة تفاعل البلمرة في صورة سائلة، على سبيل المثال كمحلول في سائل مخفف خامل. ومن ثم، على سبيل المثال، فإن المعدن الانتقالي، أو مكون التنشيط، أو كل من هذين المكونين يمكن إذابتهما أو عمل ملاط منهما في سائل مخفف والتغذية بهما في منطقة البلمرة. يفضل في هذه الأحوال رش السائل المحتوي على المكون (أو المكونات) على قطرات دقيقة على منطقة البلمرة. كما أنه من المفضل أن يكون قطر القطرات يتراوح بين ١ و ١٠٠٠ ميكرون. تكشف البراءة EP - A - 0593083 التي تم تضمين محتواها هنا في هذه المواصفة عن عملية خاصة بتقديم محفز بلمرة إلى بلمرة بالطور الغازي. يمكن استخدام الطريقة التي تم الكشف عنها في البراءة EP - A - 0593083 بشكل مناسب في عملية البلمرة الواردة في هذا الاختراع عند الرغبة في ذلك.
- ١٥ بالإضافة إلى ذلك يقدم الاختراع الحالي مركب معدني انتقالي يحتوي على نيتروجين يشتمل على الوحدة البنائية الموضحة في الصيغة Z:

الصيغة Z



حيث M هي واحدة من

Ru[II], Ru[III], Ru[IV], Mn[I], Mn[II], Mn[III] Fe[II], Fe[III], Co[I], Co[II], Co[III],

Mn[IV]. و X تمثل ذرة أو مجموعة مرتبطة من ناحية التكافؤ أو الأيونات مع المعدن الانتقالي

M، و T هي الحالة المؤكسدة من المعدن الانتقالي M، و b هي تكافؤ الذرة أو المجموعة X، و R¹

إلى R⁴، R⁶ و R¹⁹ إلى R²⁸ يتم اختيارها بشكل مستقل من الهيدروجين أو الهالوجين أو

الهيدروكربيل أو هيدروكربيل به استبدال أو هيدروكربيل غير متجانس أو هيدروكربيل غير

متجانس به استبدال، حيث يتم اختيار أي اثنين أو أكثر من R¹ إلى R⁴، R⁶ و R¹⁹ إلى R²⁸ يتم

اختيارها من الهيدروكربيل أو هيدروكربيل به استبدال أو هيدروكربيل غير متجانس أو

هيدروكربيل غير متجانس به استبدال، حيث يرتبط أي اثنان أو أكثر لتكوين واحدة أو أكثر من

مجموعات الاستبدال الحلقية شريطة أن تكون واحدة على الأقل من R¹⁹ و R²⁰ و R²¹ و R²² هي

الهيدروكربيل أو هيدروكربيل به استبدال أو هيدروكربيل غير متجانس أو هيدروكربيل غير

متجانس به استبدال عندما لا يكون أي من النظامين الحلقيين P أو Q يشكل جزءا من نظام

حلقي مندمج متعدد المجموعات العطرية. وفي هذا الجانب على وجه التحديد من الاختراع

الحالي، وفي حالة ما إذا لم يكن أي من النظامين P أو Q يشكل جزءا من النظام الحلقي المندمج

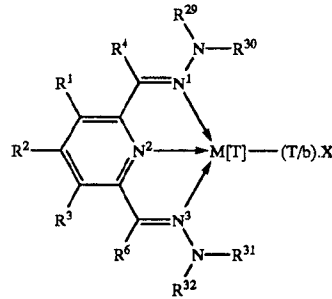
متعدد المجموعات العطرية، يفضل أن تكون واحدة على الأقل من R^{19} و R^{20} ، وواحدة على الأقل من R^{21} و R^{22} يتم اختيارها من الهيدروكربيل أو هيدروكربيل به استبدال أو هيدروكربيل غير متجانس أو هيدروكربيل غير متجانس به استبدال. في أحد النماذج الخاصة بهذا الاختراع، تكون R^{19} و R^{20} و R^{21} و R^{22} هي الهيدروكربيل أو هيدروكربيل به استبدال أو هيدروكربيل غير متجانس أو هيدروكربيل غير متجانس به استبدال عندما لا يشكل أي من نظم P و Q الحلقية جزءا من نظام حلقي مندمج متعدد المركبات العطرية.

بناء على الشروط السابقة فيما يتعلق بـ R^{19} و R^{20} و R^{21} و R^{22} في الصيغة Z، فإن R^1 إلى R^4 ، و R^6 و R^{19} إلى R^{28} في المركبات المذكورة في الصيغ B و Z من الاختراع الحالي يفضل أن يتم اختيارها بشكل مستقل من الهيدروجين والهيدروكربيل الذي يحتوي على ذرات كربون C_1 إلى C_8 ، مثل الميثيل، والإيثيل و n - بروبييل و n - بيوتيل، و n - هكسيل، و n - أوكثيل. في الصيغة B يفضل اختيار كل من R^5 و R^7 بشكل مستقل من المجموعات العطرية أو غير المتجانسة أو حلقة دهنية على سبيل المثال، الفينيل، و ١ - نافثيل، و ٢ - نافثيل، ٢ - ميثيل فينيل، ٢ - إيثيل فينيل، ٢، ٦ - داي أيزو بروبييل فينيل، ٢، ٣ - داي أيزو بروبييل فينيل، ٢، ٤ - داي أيزو بروبييل فينيل، ٢، ٦ - داي - n - بيوتيل فينيل، ٢، ٦ - داي ميثيل فينيل - ٢، ٣ - داي ميثيل فينيل، ٢، ٤ - داي ميثيل فينيل، ٢ - t - بيوتيل فينيل، ٢، ٦ - داي فينيل فينيل، ٢، ٤، ٦ - تراي ميثيل فينيل، ٢، ٦ - تراي فلورو ميثيل فينيل، ٤ - برومو - ٢، ٦ - داي ميثيل فينيل، ٣، ٥ - داي كلورو ٢، ٦ - داي إيثيل فينيل، ٢، ٦ - بيس (٢، ٦ - داي ميثيل فينيل) فينيل، سيكلو هكسيل وبيريدنيل.

يفضل أن تكون النظم الحلقية P و Q في الصيغة Z بشكل مستقل ٢، ٦ - هيدرو كربيل فينيل أو حلقة عطرية متعددة مندمجة، على سبيل المثال ١ - نافثيل، ٢ - نافثيل، ١ - فينان ثرينيل، و٨ - كينولينيل.

غير أن أحد جوانب هذا الاختراع يوفر مركب معدني انتقالي جديد يحتوي على النيتروجين
 ٥ يشتمل على وحدة بنائية يتم وضعها في الصيغة T:

الصيغة T



حيث M هي واحدة من :

Ru[II], Ru[III], Ru[IV], Mn[I], Mn[II], Mn[III] Fe[II], Fe[III], Co[I], Co[II], Co[III],

١٠ Mn[IV]. و X تمثل ذرة أو مجموعة مرتبطة من ناحية التكافؤ أو الأيونات مع المعدن الانتقالي

M، و T هي الحالة المؤكسدة من المعدن الانتقالي M، و b هي تكافؤ الذرة أو المجموعة X، و R¹

إلى R⁴، R⁶ و R²⁹ إلى R³² يتم اختيارها بشكل مستقل من الهيدروجين أو الهالوجين أو

الهيدروكربيل أو هيدروكربيل به استبدال أو هيدروكربيل غير متجانس أو هيدروكربيل غير

متجانس به استبدال، حيث يتم اختيار أي اثنين أو أكثر من R¹ إلى R⁴، R⁶ و R²⁹ إلى R³² يتم

١٥ اختيارها من الهيدروكربيل أو هيدروكربيل به استبدال أو هيدروكربيل غير متجانس أو

هيدروكربيل غير متجانس به استبدال، حيث يرتبط أي اثنان أو أكثر لتكوين واحدة أو أكثر من

مجموعات الاستبدال الحلقية.

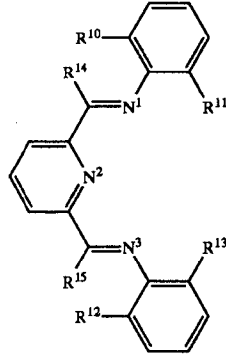
فيما يلي بعض الأمثلة الخاصة بمعقدات المعدن الانتقالي المحتوي على النيتروجين الخاصة بالاختراع الحالي:

- ٢، ٦ - داي أسيتيل بيريدين بيس (٢، ٦ - داي أيزو بروبيل أنيل) FeCl_2
- ٢، ٦ - داي أسيتيل بيريدين (٢، ٦ - داي أيزو بروبيل أنيل) MnCl_2
- ٢، ٦ - داي أسيتيل بيريدين (٢، ٦ - داي أيزو بروبيل أنيل) CoCl_2 ٥
- ٢، ٦ - داي أسيتيل بيريدين بيس (٢ - t - بيوتيل أنيل) FeCl_2
- ٢، ٦ - داي أسيتيل بيريدين بيس (٢، ٣ - داي ميثيل أنيل) FeCl_2
- ٢، ٦ - داي أسيتيل بيريدين بيس (٢، - ميثيل أنيل) FeCl_2
- ٢، ٦ - داي أسيتيل بيريدين بيس (٢، ٤ - داي ميثيل أنيل) FeCl_2
- ٢، ٦ - داي أسيتيل بيريدين بيس (٢، ٦ - داي ميثيل أنيل) FeCl_2 ١٠
- ٢، ٦ - داي أسيتيل بيريدين بيس (٢، ٤، ٦ - تراي ميثيل أنيل) FeCl_2
- ٢، ٦ - داي ألديمين بيريدين بيس (٢، ٦ - داي ميثيل أنيل) FeCl_2
- ٢، ٦ - داي ألديمين بيريدين بيس (٢، ٦ - داي إيثيل أنيل) FeCl_2
- ٢، ٦ - داي ألديمين بيريدين بيس (٢، ٦ - داي أيزو بروبيل أنيل) FeCl_2
- ٢، ٦ - داي ألديمين بيريدين بيس (١ - نافثيل) FeCl_2 ١٥
- ٢، ٦ - بيس (١، ١ - داي فينيل هيدرازون) بيريدين FeCl_2

والمفضل هو ٢، ٦ - داي أسيتيل بيريدين بيس (٢، ٤، ٦ - تراي ميثيل أنيل) FeCl_2

يقدم الاختراع الحالي بالإضافة إلى ذلك مركبات جديدة تفيد في عمل محفزات البلمرة التي

تشتمل على مركبات لها الصيغة العامة E على النحو التالي:



حيث R^{10} و R^{11} و R^{12} و R^{13} يتم اختيارها بشكل مستقل من مجموعة هيدروكربون تحتوي على ذرات كربون يتراوح عددها من ١ إلى ٢٠، و R^{14} و R^{15} وكل مجموعات الاستبدال الحلقية الباقية على حلقات البيريدين والبنزين والمذكورة في الصيغة E يتم اختيارها بشكل مستقل من الهيدروجين ومجموعة الهيدروكربون التي يتراوح عدد ذرات الكربون بها من ١ إلى ٢٠.

يعتبر إنتاج الروابط الخاصة بتحضير معقدات المعدن الانتقالي المحتوي على النيتروجين المستخدم في هذا الاختراع من عمليات الكيمياء العضوية التخليقية المعتادة. على سبيل المثال، الروابط الخاصة بالنوع المرتبط بذرة المعدن الانتقالي في الصيغة B يمكن عملها على سبيل المثال من خلال تفاعل ٢، ٦ - داي كربوكسيال دهايد بيريدين أو ٢، ٦ - داي أسيل بيريدين

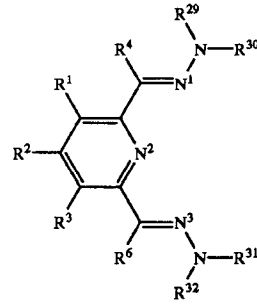
١٠ به استبدال أو لا يوجه به استبدال (أي به مجموعات الاستبدال R^1 و R^2 و R^3 و R^4 و R^6

المناسبة) مع وجود مكافئين مولاريين يحملان داي أمين بهما مواد الاستبدال المطلوبة R^5 و R^7 .

كما يوفر الاختراع الحالي فضلا عن ذلك مركبات جديدة تفيد في عمل محفزات البلمرة وتشتمل

على مركب له الصيغة العامة P على النحو التالي:

الصيغة P



- حيث R^1 إلى R^4 ، R^6 و R^{19} إلى R^{28} يتم اختيارها بشكل مستقل من الهيدروكربيل أو هيدروكربيل به استبدال أو هيدروكربيل غير متجانس أو هيدروكربيل غير متجانس به استبدال، حيث يكون أي اثنين أو أكثر من R^1 إلى R^4 ، R^6 و R^{29} إلى R^{32} هي الهيدروكربيل أو هيدروكربيل به استبدال أو هيدروكربيل غير متجانس أو هيدروكربيل غير متجانس به استبدال، حيث يكون هذان الاثنان المذكوران أو أكثر مرتبطين لتكوين واحدة أو أكثر من مجموعات الاستبدال الحلقية، ويفضل أن تكون R^{29} و R^{30} و R^{31} و R^{32} هي هيدروكربيل. والأفضل أن يكون واحد على الأقل من R^{29} و R^{30} وعلى الأقل واحد من R^{31} و R^{32} مجموعة أريل، مثل الفينيل أو النافثيل أو الفينيل الذي به استبدال. يمكن تحضير الروابط من النوع الموضح في الصيغة P بالطرق المتعارف عليها، مثل تفاعل ٢، ٦ - داي (كربوكسالدهايد) بيريدين أو مركب ٢، ٦ - داي أسيل بيريدين (أي به مجموعة الاستبدال R^1 و R^2 و R^3 و R^4 و R^6) مع وجود مكافئين مولارين لمركب الهيدرازين الحامل لمجموعات الاستبدال المطلوبة R^{29} و R^{30} و R^{31} و R^{32} . ومن ثم فإن المجموعات الترابطية الموضحة والتي تنتمي إلى هذا النوع، على سبيل المثال في الصيغ B و Z و T و E و P يمكن بوجه عام تحضيرها من خلال تفاعلات التكثيف بين مركبات بيس (كربونيل) بيريدين ومركبات الأمين أو الهيدرازين المناسبة. ويمكن تحفيز مثل هذه التفاعلات، على سبيل المثال، بالأحماض كحمض الأسيتيك أو حمض تولوين - p - سلفونيك. وفي أثناء التفاعلات التي تكون من هذا النوع يكون من المفيد إزالة الماء من منطقة التفاعل

وحذفه من مجموعات الكربونيل باستخدام مجموعة NH_2 . عند تحضير المجموعة الترابطية باستخدام هذا النوع من التفاعلات من المفضل إزالة الماء عن طريق ارتجاع خليط التفاعل بسائل غير قابل للمزيج مع الماء ومكون أزيوتروبيا، مع فصل وإزالة الماء من ناتج التقطير في قمة ارتجاع مفيدة مثل Dean and Stark. والسوائل التي تفيد في هذا الغرض تكون على سبيل المثال الهيدروكربونات، وخاصة الهيدروكربونات العطرية مثل التولوين أو الزيلين.

يتم توضيح الاختراع الحالي في الأمثلة التالية:

الوصف التفصيلي

الأمثلة

يوضح المثال ١ تحضير مركب حديد (راجع الصيغة D أدناه)، كما يوضح المثال ٢ تحضير مركب منجنيز (راجع الصيغة J أدناه)، ويوضح المثال ٣ تحضير مركب كوبلت (راجع الصيغة K)، لتحضير محفز الاختراع الحالي. توضح الدورات ١ - ١ إلى ١ - ٦، و ٢ - ١ و ٣ - ١، و ٢ - ٣ استخدام هذه المركبات كمحفزات في بلمرة الإيثيلين بما يتوافق مع المحفز والعملية الخاصة بالاختراع الحالي.

في هذه الأمثلة تم إجراء جميع التعديلات للمواد الحساسة للهواء / الرطوبة في جو مفرغ خامل (من النيتروجين) باستخدام طريقة خط Schlenk، أو في صندوق قفازي به جو خامل.

المثال ١

تم تحضير المركب الوسيط A [٢، ٦ - داي أسيتيل بيريدين بيس (٢، ٦ - داي أيزو بروبيل أنيل] من خلال تفاعل المركب الوسيط B [٢، ٦ - داي أسيتيل بيريدين] والمركب الوسيط C [٢، ٦ - داي أيزو بروبيل أنيل]. تم بعد ذلك تفاعل المركب A كلوريد الحديدوز في بيوتانول لتوفير المركب الخاص بالصيغة D.

تحضير المركب الوسيط A

باستخدام الإجراء المعتمد على تحضير ذي صلة (E. C. Alyea and P. H. Merrell, Synth.)

React. Inorg. Metal-Org. Chem., 1974, 4, 535)، تمت إضافة ٢، ٦ - داي أيزو بروبيل

أنيلين (٣,٤٦ مل، ١٨,٤ مل مول) بالتقطيع إلى محلول من ٢، ٦ - داي أسيتيل بيريدين

(١,٥٠ جرام، ٩,٢ مل مول) في إيثانول مطلق (٢٥ مل) [٢، ٦ - داي أيزو بروبيل أنيلين و٢،

٦ - داي أسيتيل بيريدين تم الحصول عليهما من Aldrich حيث تم تقطير المركب الأول قبل

استخدامه]. تمت إضافة نقط قليلة من حمض الأسيتيك الجليدي وتم إرجاع المحلول لمدة ٤٨

ساعة. أدى تركيز المحلول إلى نصف حجمه وتبريده إلى - ٧٨ درجة مئوية إلى توفير المركب

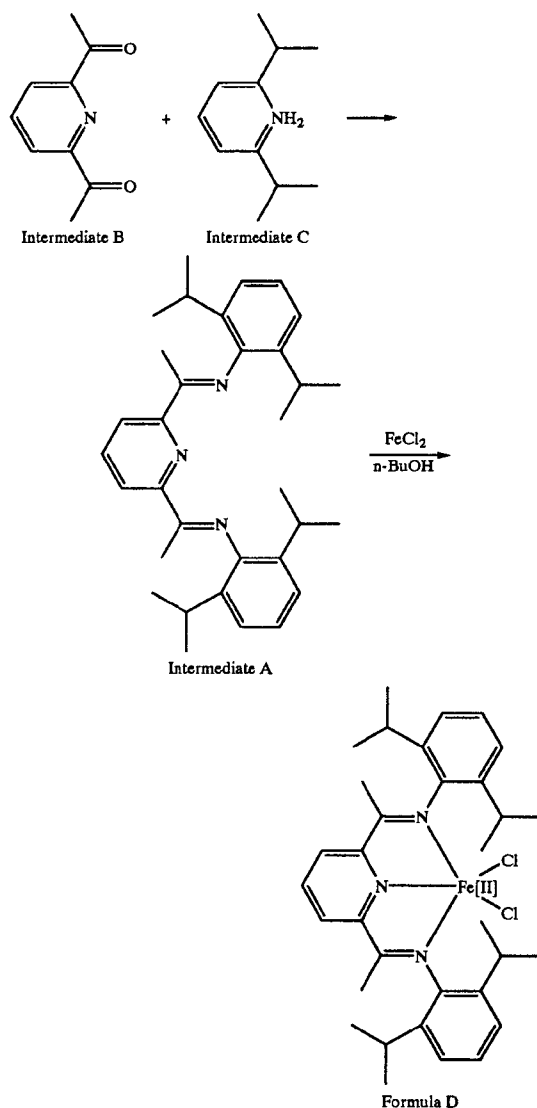
الوسيط A كبلورات صفراء شاحبة اللون (٨٠ %).

١٠ . FABMS: M+ %Calcd for C₃₃H₄₃N₃: c, 82.3; H 8.9; N, 8.7 ; Found: C, 81.9; H, 8.5; 8.7

(481). ²H NMR (CDCl₃): 8.6-7.9[m, 3H, C₅H₃N], 7.2-6.9[m, 6H, C₆(CHMe₂)H₃], 2.73[sept,

4H, CHMeJ, 2.26[s, 6H, C₅H₃N(CMeNAr)₂] and 1.16[m, 24H, CHMe₂

يعني FABMS طيف كتلة القذف السريع للذرة



تحضير مركب الصيغة D [٢، ٦ - داي أسيتيل بيريدين بيس (٢، ٦ - داي أيزو بروبيل أنيل)

$[\text{FeCl}_2]$.

تمت إذابة FeCl_2 (٠,٢٤ جرام؛ ١,٨٩ مل مول في n - بيوتانول ساخن (٢٠ مل) عند ٨٠

درجة مئوية. تمت إضافة معلق من ٢، ٦ - داي أسيتيل بيريدين بيس (٢، ٦ - داي أيزو

بروبيل أنيل) (٠,٩٢ جرام؛ ١,٨٩ مل مول) في n - بيوتانول بالتدريج عند ٨٠ درجة مئوية.

تحول خليط التفاعل إلى اللون الأزرق. وبعد التقليب عند ٨٠ درجة مئوية لمدة ١٥ دقيقة، تم

السماح للتفاعل بالتبريد إلى درجة حرارة الغرفة. تم خفض حجم التفاعل إلى بعض المليمترات

القليلة، كما تمت إضافة إيثر البترول (٤٠ / ٦٠) إلى المادة المترسبة لإنتاج (مسحوق أزرق)،
تم بعد ذلك غسله ثلاث مرات بـ ١٠ مل من إيثر البترول (٤٠ / ٦٠). كان الناتج ٠,٩٣ جرام
(٨١ %).

طيف الكتلة: m/z 607 [M]⁺, 572 [M-Cl]⁺, 482 [M-FeCl₂]⁺

٥ التحليل المحسوب: C₃₃H₄₃N₃FeCl₂: C, 65.14; H, 7.12; N, 6.91. Found: C, 64.19; H, 6.90; N, 6.70

6.70

الدورات ١ - ١ إلى ٦ - ١ اختبارات البلمرة

تم إجراء اختبارات البلمرة المذكورة في الدورات ١ - ١ إلى ٦ - ١ باستخدام الإجراء التالي.
تمت إضافة المحفز الخاص بالصيغة D والمحفز (ميثيل ألوموكسان - MAO) إلى أنبوب
Schlenk وإذابته في التولوين (٤٠ مل). تم بعد ذلك غسل الأنبوب بالإيثيلين وتم تقليب
المحتويات ميكانيكيا والحفاظ عليها في ضغط جوي مقداره ١ بار من الإيثيلين خلال فترة
البلمرة. بعد نصف ساعة تم إنهاء عملية البلمرة عن طريق إضافة كلوريد الهيدروجين المائي.
تم ترشيح البولي إيثيلين الصلب الناتج، وغسله بالميثانول وتجفيفه في حيز من الفراغ على ٥٠
درجة مئوية. وفي الدورة ١ - ١، تمت إزالة بعض البولي إيثيلين الذائب في تولوين من مادة
١٥ الترشيح بعد فصل طبقة التولوين، وتجفيفها على MgSO₄، وتبخير المذيب.

تم تلخيص نتائج اختبارات البلمرة في الجدول التالي.

من الملاحظ في الجدول أن محفز مركب الحديد أنتج نشاطا مرتفعا في بلمرة الإيثيلين باستخدام
ميثيل ألوموكسان كمحفز مشترك، إلا أن استخدام داي إيثيل ألومينيوم كلوريد كمحفز (الدورة ١
- ٤) أدى إلى نشاطا منخفضا. أدى استخدام المحفز المشترك المتكون من مركب بر فلورو

٢٠ فينيل بورون مع تراي أيزو بيو تيل ألومينيوم إلى توفير نشاطا مرتفعا إلى حد ما.

الجدول

	PE		المحفز المشترك/		
	(قابلية النوبان)		الكمية	المحفز	
المثال	مل مول	(ملاحظة ١)	المادة الصلبة PE	(الملاحظة ٢)	(النشاط) ٣
١-١	٠,٠٥	MAO/400	١٢,٠ جرام	٠,٧٨ g	٤٨٠
٢-١	٠,٠٢٥	MAO/400	٨,٠ جرام	nd	٦٤٠
٣-١	٠,٠٢٥	MAO/400	٩,٧ جرام	nd	٧٨٠
٤-١	٠,٠٢٥	DEAC/400	٠,٠١ جرام	٠	منخفض
٥-١	٠,٠٢٥	راجع الملاحظة ٤	٣,٥ جرام	٠	٢٨٠
٦-١	٠,٠١	MAO/100	٥,٧ جرام	nd	١١٣٠

بعض الملاحظات على الجدول

١ - MAO هي ميثيل ألوموكسان (المحفز المشترك). و DEAC هي داي إيثيل ألومنيوم كلوريد.

وحدات "الكمية" هي مكافئات الملي بناء على ذرات الألومنيوم. تم توفير MAO من خلال

٥ Aldrich فيما عدا في الدورة ١ - ٣ والتي تم فيها تحضير MAO بناء على الطريقة المذكورة

في Gianetti, E.; Nicoletti, G. M.; Mazzocchi, R. Journal of Polymer Science: Part A;

.Polymer Chemistry 1985, 23, 2117-2133

٢ - تم الحصول عليه من وسط تفاعل التولوين

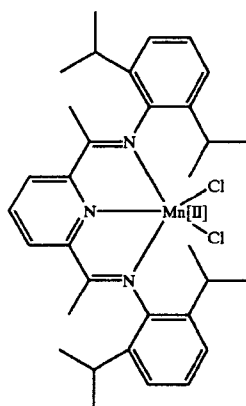
٣ - تم التعبير عن التفاعل كجرام مل مول^{-١} ساعة^{-١} بار^{-١} (جرام من البوليمر المنتج لكل

١٠ ملي مول من المحفز لكل ساعة لكل بار من الضغط للإيثيلين).

٤ - في الدورة ١ - ٥، تم وضع ١ مل مكافئ من المحفز المشترك تريس (برفلورو فينيل) بورون و ٢٠ مل مكافئ من ترائي أيزو بيوتيل ألومنيوم.

المثال ٢

تم تحضير مركب المنجنيز [II] الموضح في المخطط التالي واختبار فعالية المحفز به في بلمرة الإيثيلين.



تحضير مركب المنجنيز (II) بالصيغة J [(٢، ٦ - داي أسيتيل بيريدين (٢، ٦ - داي أيزو بروبيل أنيل) $[MnCl_2]$

تم إرجاع معلق من $MnCl_2 \cdot 4 H_2O$ (٠،٥٠ جرام، ٢،٥٣ مل مول) والمركب الوسيط A (١،٢٢ جرام، ٢،٥٣ مل مول) في أسيتونيتريل (٥٠ مل) لمدة ١٢ ساعة لتوفير محلول برتقالي اللون. عند التبريد إلى درجة حرارة الغرفة تم الحصول على البلورات البرتقالية من مركب Mn(II) من الصيغة J؛ الناتج ٥٩٪. دعمت بيانات التحليل الدقيق الصيغة العامة للصيغة J. أظهر طيف كتلة FAB أعلى قمة مناظرة لـ $M+Cl$ (٥٧١) أيون.

اختبار البلمرة - الدورة ٢،١

تمت إضافة ١،٨ مولار من محلول كلوريد داي إيثيل أمونيوم (DEAC) في تولوين (٠،٥٠ مل، ١٥ ٠،٩ مل مول، ٣٠ مكافئ) باستخدام محقن إلى معلق يتم تقليبها من مركب MnII من الصيغة J

(١٨ مجم، ٠,٠٣ مل مول) في تولوين (٤٠ مل). تم نزع الغاز من محلول المحفز الناتج تحت ضغط منخفض وملؤه مرة أخرى بجو من الإيثيلين. في أثناء وقت التجربة الذي بلغ ٢٠ ساعة تم ترك المحلول مفتوحاً لتوفير الإيثيلين عند واحد جو مع التقليب بشدة عند ٢٥ درجة مئوية. تم إنهاء عملية البلمرة عن طريق إضافة HCL مخفف (تقريباً ٤٠ مل) ثم تقليبه لمدة ٣٠ دقيقة لإذابة ما تبقى من ألكيل ألومنيوم. تم ترشيح البولي إيثيلين الصلب من التفاعل، وغسله بمحلول الميثانول الحمضي وتجفيفه في حيز من الفراغ عند ٤٠ درجة مئوية على مدار الليل. الناتج ٥ ٠,٠١١ جرام. كان النشاط ٠,٢ جرام مل مول^{-١} ساعة^{-١} بار^{-١}.

المثال ٣

٢, ٦ - داي أسيتيل بيريدين (٢, ٦ - داي أيزو بروبييل أنيل) CoCl₂ - الصيغة K
١٠ تمت إذابة كلوريد الكوبلت (CoCl₂ - ٠,٠٥٧ جرام، ٠,٤٤ مل مول) في n - بيوتانول ساخن (١٠ مل) عند ٨٠ درجة مئوية. تمت إضافة معلق من المركب الوسيط A [٢, ٦ - داي أسيتيل بيريدين بيس (٢, ٦ - داي أيزو بروبييل أنيل)] (٠,٢١ جرام، ٠,٤٤ مل مول) في n - بيوتانول بالتقطيط عند ٨٠ درجة مئوية. بعد التقليب عند ٨٠ درجة مئوية لمدة ١٥ دقيقة تم السماح لخليط التفاعل الناتج بالتبريد إلى درجة حرارة الغرفة. تم خفض حجم التفاعل إلى قليل من وحدات المللي وتمت إضافة إيثر البترول (٤٠ / ٦٠) لترسيب الناتج. تم غسل المادة المترسبة المسحوقة ذات اللون الأخضر الزيتوني ثلاث مرات بـ ١٠ مل من كميات متساوية من إيثر البترول (٤٠ / ٦٠). كان ناتج معقد الكوبلت (الصيغة K - انظر أدناه) ٠,١٨ جرام (٦٧ % من النظرية). أظهر طيف الكتلة + [M-2C1] 538 [M-Cff, 575 m/z - الدورات ٣ - ١

و ٢ - ٣

تم إجراء اختبارات البلمرة كما هو مذكور في المثال ١ فيما عدا أن المحفز كان مركب الصيغة K. أظهر MAO (الذي تم الحصول عليه من Aldrich رقم الكتالوج: ٤٠,٤٥٩-٤) ١٠ نسبة بالوزن محلول في تولوين.

من الملاحظ في الجدول أن محفز الصيغة K عند تنشيطه بـ MAO كان نشطا للغاية في بلمرة

الإيثيلين ٥

الجدول

النشاط (الملاحظة ٦)	المادة الصلبة PE	المحفز / الكمية	المحفز بالمل مول	المثال
		(الملاحظة ٥)		
٢٠٧	٥,٢ جرام	MAO/100	٠,٠٥	١-٣
٤٦٤	٢,٣ جرام	MAO/100	٠,٠١	٢-٣

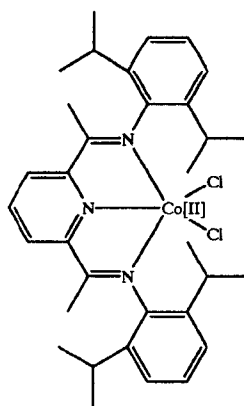
ملاحظات على الجدول:

٥ - وحدات "الكمية" بالملي مكافئ بناء على ذرات الألومنيوم

٦ - يتم التعبير عن النشاط كجرام مل مول^{-١} ساعة^{-١} بار^{-١} (جرام من البوليمر المنتج لكل

١٠ ملي مول من المحفز لكل ساعة لكل ضغط من الإيثيلين).

الصيغ K



الأمثلة من ٤ - ٩

تحضير معقدات الحديد

المثال ٤

٤ - ١) تحضير ٢، ٦ - داي أسيتيل بيريدين بيس (٢ - t - بيوتيلانيل)

٥ إلى محلول من ٢، ٦ - داي أسيتيل بيريدين (٠,٥٤ جرام، ٣,٣١ مل مول) في إيثانول مطلق (٢٠ مل) تمت إضافة ٢ - بيوتيلانيل ثلاثي (١,٢٣ جرام، ٢,٥ مكافئ). بعد إضافة قطرتين من حمض الأسيتيك (الجليدي) تم إرجاع المحلول على مدار الليل. عند التبريد إلى درجة حرارة الغرفة تبلر المنتج من الإيثانول. تم ترشيح المنتج، وغسله بالإيثانول البارد وتجفيفه في فرن مفرغ (٥٠ درجة مئوية) على مدار الليل. كان الناتج ١,٠٧ جرام (٧٦ %). التحليل ^1H NMR(CDC13): 8.43, 7.93, 7.44, 7.21, 7.09, 6.56 (m, 7H, ArH, pyrH), 2.43 (s, 6H, N=CCH₃), 1.39 (s, 18H, CCH₃)

٤ - ٢) تحضير ٢، ٦ - داي أسيتيل بيريدين بيس (٢ - t - بيوتيلانيل) FeCl_2

تمت إذابة FeCl_2 (٠,١٥ جرام، ١,١٨ مل مول) في n - بيوتانول (٢٠ مل) عند ٨٠ درجة مئوية. تمت إضافة معلق من ٢، ٦ - داي أسيتيل بيريدين بيس (٢ - t - بيوتيلانيل) (٠,٥ جرام؛ ١,١٨ مل مول) في n - بيوتانول بالتقطيط عند ٨٠ درجة مئوية. تحول خليط التفاعل إلى اللون الأزرق. بعد التقليب عند ٨٠ درجة مئوية لمدة ١٥ دقيقة تم السماح لخليط التفاعل بالتبريد إلى درجة حرارة الغرفة. تم تقليل حجم التفاعل إلى قليل من وحدات المللي وإضافة داي إيثيل إيثر لترسيب المادة الناتجة كمسحوق أزرق، تم غسله بعد ذلك ثلاث مرات بـ ١٠ مل من داي إيثيل إيثر. كان الناتج ٠,٥٥ جرام (٨٥ %). التحليل طيف الكتلة: m/z 551 [M]⁺, 516 [M-C1]⁺, 426 [M-FeCl₂]⁺

المثال ٥

٥ - ١) تحضير ٢، ٦ - داي أسيتيل بيريدين بيس (٢ - ميثيل أنيل)
الإجراء هو نفسه الإجراء المتبع في المثال ٤ - ١ فيما عدا أنه قد تم استخدام ٢ - ميثيل أنيلين
بدلا من ٢ - بيوتلانيلين ثلاثي. كان الناتج هو: ٠,٤٢ جرام (٣٣ %)

¹H NMR(CDC1₃): 8.48 (d, 2H, pyrH), 7.91 (t, 1H, pyrH), 7.28 (m, 4H, ArH), 7.10 (m, 2H, ArH), 6.75 (m, 2H, ArH), 2.42 (s, 6H, N=CCH₃), 2.20 (s, 6H, CH₃). ٥

٥ - ٢) تحضير ٢، ٦ - داي أسيتيل بيريدين بيس (٢، - ميثيل أنيل) FeCl₂
الإجراء هو نفسه الإجراء المتبع في المثال ٤ - ٢ فيما عدا استخدام ٢، ٦ - داي أسيتيل
بيريدين بيس (٢ - ميثيل أنيل) بدلا من ٢، ٦ - داي أسيتيل بيريدين بيس (٢ - t -
بيوتلانيل). كان الناتج ٧٧ % من النظري. ١٠

طيف الكتلة: m/z 467 [M] \ 432 [M-C1]+

المثال ٦

٦ - ١) تحضير ٢، ٦ - داي أسيتيل بيريدين بيس (٢، ٣ - داي ميثيل أنيلين)
الإجراء هو نفسه الإجراء المتبع في المثال ٤ - ١ فيما عدا أنه قد تم استخدام ٢، ٣ - داي
ميثيل أنيلين بدلا من ٢ - بيوتلانيلين ثلاثي. كان الناتج ٨٠ % من النظري. ١٥

¹H NMR(CDC1₃): 8.41, 7.89, 7.10, 6.94, 6.55, (m, 9H, ArH, pyrH), 2.33 (m, 6H, N=CCH₃, 6H, CCH-), 2.05 (s, 6H, CCH₃)

طيف الكتلة: m/z 369 [M]⁺

المثال ٦ - ٢) تحضير ٢، ٦ - داي أسيتيل بيريدين بيس (٢، ٣ - داي ميثيل أنيل) FeCl₂

الإجراء هو نفسه الإجراء المتبع في المثال ٤ - ٢ فيما عدا استخدام ٢، ٦ - داي أسيتيل بيريدين بيس (٢ - ٣ - داي ميثيل أنيل) بدلا من ٢، ٦ - داي أسيتيل بيريدين بيس (٢ - ٢ - بيوتيل أنيل). كان الناتج ٨٣ ٪ من النظري.

طيف الكتلة: 425 [M-C1]⁺, 461 [M]⁺, 496 m/z

المثال ٧

٧ - ١) تحضير ٢، ٦ - داي أسيتيل بيريدين بيس (٢، ٤ - داي ميثيل أنيل)

الإجراء هو نفسه الإجراء المتبع في المثال ٤ - ١ فيما عدا أنه قد تم استخدام ٢، ٤ - داي ميثيل أنيل بدلا من ٢ - بيوتيل أنيل ثلاثي. كان الناتج ٧٥ ٪ من النظري.

¹H NMR(CDCl₃): 8.41, 7.90, 7.05, 6.90, 6.55, (m, 9H, ArH, pyrH), 2.36 (m, 6H,

N=CCH₃, 6H, CCH₃), 2.13 (s, 6H, CCH₃)

طيف الكتلة: 369 [M]⁺ m/z

٧ - ٢) تحضير ٢، ٦ - داي أسيتيل بيريدين بيس (٢، ٤ - داي ميثيل أنيل) FeCl₂

الإجراء هو نفسه الإجراء المتبع في المثال ٤ - ٢ فيما عدا استخدام ٢، ٦ - داي أسيتيل

بيريدين بيس (٢، ٤ - داي ميثيل أنيل) بدلا من ٢، ٦ - داي أسيتيل بيريدين بيس (٢ - ٢ - بيوتيل أنيل).

١٥ كان الناتج ٧٥ ٪ من النظري.

طيف الكتلة: 425 [M-C1]⁺, 461 [M]⁺, 496 m/z [M - Cl]⁺

المثال ٨

٨ - ١) تحضير ٢، ٦ - داي أسيتيل بيريدين بيس (٢، ٦ - داي ميثيل أنيل)

الإجراء هو نفسه الإجراء المتبع في المثال ٤ - ١ فيما عدا أنه قد تم استخدام ٢، ٦ - داي

٢٠ ميثيل أنيل بدلا من ٢ - بيوتيل أنيل ثلاثي. كان الناتج ٧٨ ٪ من النظري.

$^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$: 8.48, 8.13, 7.98, 7.08, 6.65, (m, 9H, ArH, pyrH), 2.25 (s, 6H, N=CCH), 2.05 (m, 12H, CCH)

طيف الكتلة: m/z 369 $[\text{M}]^+$

٨ - ٢) تحضير ٦، ٢ - داي أسيتيل بيريدين بيس (٢، ٦ - داي ميثيل أنيل) FeCl
٥. الإجراء هو نفسه الإجراء المتبع في المثال ٤ - ٢ فيما عدا استخدام ٢، ٦ - داي أسيتيل بيريدين بيس (٢، ٦ - داي ميثيل أنيل) بدلا من ٢، ٦ - داي أسيتيل بيريدين بيس (٢ - t - بيوتيل أنيل). كان الناتج ٧٨ % من النظري.

طيف الكتلة: m/z 496 $[\text{M}]^+$, 461 $[\text{M}-\text{Cl}]^+$, 425 $[\text{M}-\text{Cl}]^+$

المثال ٩

١٠. ٩ - ١) تحضير ٦، ٢ - داي أسيتيل بيريدين بيس (٢، ٤، ٦ - تراي ميثيل أنيل)
الإجراء هو نفسه الإجراء المتبع في المثال ٤ - ١ فيما عدا أنه قد تم استخدام ٢، ٤، ٦ - تراي ميثيل أنيلين بدلا من ٢ - بيوتيل أنيلين ثلاثي. كان الناتج ٦٠ % من النظري.

$^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$: 8.50, 7.95, 6.94, (m, 7H, ArH, pyrH), 2.33 (s, 6H, N=CCH), 2.28 (s, 6H, CCH), 2.05 (s, 12H, CCH)

١٥. طيف الكتلة: m/z 397 $[\text{M}]^+$

٩ - ٢) تحضير ٦، ٢ - داي أسيتيل بيريدين بيس (٢، ٤، ٦ - تراي ميثيل أنيل) FeCl
الإجراء هو نفسه الإجراء المتبع في المثال ٤ - ٢ فيما عدا استخدام ٢، ٦ - داي أسيتيل بيريدين بيس (٢، ٤، ٦ - تراي ميثيل أنيل) بدلا من ٢، ٦ - داي أسيتيل بيريدين بيس (٢ - t - بيوتيل أنيل). كان الناتج ٦٤ % من النظري.

٢٠. طيف الكتلة: m/z 523 $[\text{M}]^+$, 488 $[\text{M}-\text{Cl}]^+$, 453 $[\text{M}-\text{Cl}]^+$

الأمثلة من ٤ إلى ٩

اختبارات البلمرة على معقدات الحديد

تم إجراء اختبارات البلمرة باستخدام الإجراء التالي. تمت إضافة المحفزات (معقدات الحديد)

المحضرة في أي من الأمثلة من ٤ إلى ٩ والمحفزات المشتركة (ميثيل ألوموكسان - MAO)

٥ إلى أنبوب Schienk وإذابته في التولوين (٤٠ مل). تم استخدام MAO كمحلول ١٠ ٪ بالوزن

في التولوين (مزود من شركة Aldrich رقم كتالوج: ٤٠,٤٥٩-٤). تم غسل الأنبوب بالإيثيلين

وتم تقليب المحتويات ميكانيكياً والحفاظ عليها في ضغط جوي مقداره ١ بار من الإيثيلين خلال

فترة البلمرة. تم إجراء اختبارات البلمرة جميعها في درجة حرارة الغرفة (٢٠ درجة مئوية) بعد

نصف ساعة تم إنهاء عملية البلمرة عن طريق إضافة كلوريد الهيدروجين المائي. تم ترشيح

١٠ البولي إيثيلين الصلب الناتج، وغسله بالميثانول وتجفيفه في حيز من الفراغ على ٥٠ درجة

مئوية. تم عزل جزء التولوين القابل للذوبان (محلول تولوين PE) من المادة المرشحة عن طريق

فصل طبقة التولوين من الطبقة المائية، وتجفيفها على MgSo، وإزالة التولوين بالتقطير. أظهر

تحليل GC/MS أن الجزء القابل للذوبان من التولوين يتكون من منتجات أوليجومرية.

تم تلخيص اختبارات البلمرة في الجدول ٣

المعقد من رقم المثال	المحفز بالمل مول	المحفز / المكافئات	PE صلب بالجرام	محلول التولوين PE بالجرام	النشاط جرام / مل مول بار
٢-٤	٠,٠١	MAO/100	٥,٠١	---	١٠٠٢
٢-٥	٠,٠١	MAO/100		٠,٣٢	٦٤
٢-٦	٠,٠٢	MAO/400	٠,٢٦	٢,٦٣	٢٨٩
٢-٧	٠,٠٢	MAO/400		١,٢٠	١٢٠
٢-٨	٠,٠٢	MAO/400	٥,٧		٥٦٦
٢-٩	٠,٠١	MAO/100	٦,٢		١٢٣٠

تحليل البولي إيثيلين الصلب

رقم المثال	Mn	Mw	PDI
٢-٤	٤١٠٠	٢٢٨٠٠٠	٥٥,٣
٢-٦	٦٢٠	٩١٠	١,٥
٢-٨	١٩٠٠	٢٩٠٠٠	١٥,٣
٢-٩	٤٤٠٠	٥٢٠٠٠	١١,٩

تحليل البولي إيثيلين الذائب في التولوين

رقم المثال	Mn	Mw	PDI
٢ - ٦	٣٠٠	٤١٠	٤-١

المثال ١٠

١٠ - ٠ تحضير ٢، ٦ - بيريدين داي كربوكسالات

٥ ٢، ٦ - داي ميثانول بيريدين (٥,٥٥ جرام، ٠,٠٤٠ مول - تم تقديمه من قبل Aldrich

Chemical Co) وثاني أكسيد السيلينيوم (٤,٤٢٥ جرام، ٠,٠٤٠ مول، ١ مكافئ) تمت إذابته في

١، ٤ - ديوكسان (١٠٠ مل) وارتجاعه (٤ ساعات). تم ترشيح الخليط الناتج لإنتاج محلول

برتقالي رائق. تمت إزالة المذيب في الفراغ وتمت إعادة تبلر المنتج من الكلوروفورم : إيثر

البترو (٤٠ / ٦٠ درجة مئوية) لإنتاج مسحوق أبيض (٧,٤٤ جرام، ٧٥ ٪)

١٠ التحليل - طيف الكتلة $[M+H]^+$ 136 (CI) $[M+NH_3]^+$ 153

^1H NMR (250 Hz, $CDCl_3$) 10.17 (2H, s), 8.19 (2H, d, $J=8.4$ Hz), 8.17 (1H, t, $J=8.4$

Hz)

١٠ - ١) تحضير ٢، ٦ - داي ألديمين بيريدين بيس (٢، ٦ - داي ميثيل أنيل)

إلى ٢، ٦ - بيريدين داي كربوكسالات (٠,٨٠ جرام، ٥,٩٣ مل مول)، الذي تم ذكر التحضير

١٥ الخاص به قبل ذلك، في إيثانول مطلق (٥٠ مل)، تمت إضافة ٢، ٦ - داي ميثيل أنيلين معاد

التقطير (٢,١ مكافئ، ١٢,٤٥ مل مول، ١,٥ مل) وحمض الأسيتيك الثلجي (محفز، ٣ قطرات) وتم إرجاع خليط التفاعل (٢٤ ساعة). أدى التبريد وإعادة التبلر (بالإيثانول المطلق) إلى إنتاج مسحوق أصفر (١,٦٥٤ جرام، ٨١ %). طيف الكتلة التحليلي: (CI) 342 [M+H]⁺

¹H NMR (250 Hz, CDC13) 8.43 (2H,s), 8.40(2H,d, T=7.6 Hz), 8.00 (1H,t,7.6J), 7.10 (4H,dJ=7.4 Hz), 6.99 (2H,t,J=7.4 Hz), 2.20 (12H,s)

¹³NMR (250 Hz, CDC13) 163.17,154.45,150.26,137.32, 128.16, 126.77, 124.39, 122.68, 18.31

١٠ - (٢ - تحضير ٢, ٦ - داي ألديمين بيريدين بيس (٢, ٦ - داي ميثيل أنيل) FeCl إلى (٠,١٢٧ جرام، ١,٠ مل مول) مذاب في n - بيوتانول جاف ساخن (٤٠ مل) عند ٨٠ درجة مئوية، تمت إضافة معلق من ٢, ٦ - داي ألديمين بيريدين بيس (٢, ٦ - داي ميثيل أنيل) (٠,٣٤١ جرام، ١,٠ مل مول، ١ مكافئ) في n بيوتانول ساخن وجاف (١٠ مل) بالتقطير عند ٨٠ درجة مئوية. تحول خليط التفاعل إلى اللون الأخضر. بعد التقلب لمدة ١٥ دقيقة عند ٨٠ درجة مئوية، تم السماح للخليط بالتبريد إلى درجة حرارة الغرفة مع التقلب لمدة ١٢ ساعة. تم تقليل حجم خليط التفاعل إلى ١ مل تقريبا وتم غسل خليط التفاعل بداي إيثيل إيثر (٣ X ٤٠ مل) لإنتاج مسحوق أخضر فاتح (٠,٢٧٩ جرام، ٦٠ %).

طيف الكتلة (FAB+) m/z: 467 [M]⁺, 432 [M-Cl]⁺

المثال ١١

١١ - (١ - تحضير ٢, ٦ - داي ألديمين بيريدين بيس (٢, ٦ - داي إيثيل أنيل) إلى ٢, ٦ - بيريدين داي كربوكسالاتهايد (٠,١٦٩ جرام، ١,٢٥ مل مول) تم تحضيره كما هو مذكور في المثال ١٠ - ٠ الساق، في إيثانول مطلق (٢٥ مل) تمت إضافة ٢, ٦ - داي إيثيل

أنيلين (٢,١ مكافئ، ٢,٦٣ مل مول، ٠,٣٦ مل) المعاد تقطيره وحمض الأسيتيك الثلجي (حفاز، نقطة واحدة). تم إرجاع الخليط الناتج (٢٤ ساعة). أدى التبريد وإعادة التبخر (في الإيثانول المطلق) إلى إنتاج مسحوق أصفر (٠,٣٧١ جرام، ٧٥ %). التحليل - طيف الكتلة

(CI) 398 [M+H]⁺ ¹H NMR (250 Hz, CDC13) 8.44 (2H,s), 8.40 (2H,d,J=7.6 Hz), 8.00

(1H,t,J=7.6 Hz), 7.25 (6H,M), 2.55 (8H,q,J=7.5 Hz), 1.61 (12H,t,J=7.5 Hz)

٥

(٢ - ١١) تحضير ٦,٢ - داي ألديمين بيريدين بيس (٢,٦ - داي إيثيل أنيل) FeCl

إلى FeCl (٠,٠٧٦ جرام، ٠,٦ مل مول) مذاب في n - بيوتانول ساخن جاف (٤٠ مل) عند

٨٠ درجة مئوية، تمت إضافة معلق من ٦,٢ - داي ألديمين بيريدين بيس (٢,٦ - داي إيثيل

أنيل) (٠,٢٤٠ جرام، ٠,٦ مل مول، ١ مكافئ) في n بيوتانول ساخن جاف (١٠ مل) بالتقطيع

عند ٨٠ درجة مئوية. يتحول خليط التفاعل إلى الأخضر الغامق. بعد التقليب لمدة ١٥ دقيقة عند

٨٠ درجة مئوية، تم السماح بتبريد الخليط إلى درجة حرارة الغرفة مع التقليب لمدة ١٢ ساعة

إضافية. تم تقليل حجم خليط التفاعل إلى ١ مل تقريبا وتم غسل خليط التفاعل بداي إيثيل إيثر (٣

X ٤٠ مل)، لإنتاج مسحوق أخضر غامق، (٠,٢٣٨ جرام، ٧٦ %). التحليل - طيف الكتلة

(FAB+) m/z: 523 [M]⁺, 488 [M-C1]⁺, 453 [M-C1]⁺, 398 [M-FeC12]⁺

المثال ١٢

١٥

١٢ - ١ - تحضير ٦,٢ - داي ألديمين بيريدين بيس (٢,٦ - داي أيزو بروبييل أنيل)

إلى ٦,٢ - بيريدين داي كربوكسالدهايد (٠,١٠١ جرام، ٠,٧٥ مل مول) تم تحضيرها كما هو

مذكور في المثال ١٠ - ٠ السابق، في إيثانول في تولوين مطلق (٢٠ مل) تمت إضافة ٦,٢ -

داي أيزو بروبييل أنيلين (٢,١ مكافئ، ١,٥٧ مل مول، ٠,٢٦ مل) معاد التقطير وحمض

الأسيتيك الثلجي (الحفاز، نقطة واحدة). تم إرجاع الخليط الناتج (٢٤ ساعة). أدى التبريد

٢٠

وإعادة التبخر (إيثانول مطلق) إلى إنتاج مسحوق أصفر (٠,٢٧٠ جرام، ٨٠ %). تحليل طيف

الكتلة - 454 [M+H]⁺ (CI)

¹H NMR (250 Hz, CDC13) 8.44 (2H,s), 8.40 (2H,d,J=7.6

Hz), 8.00 (1H,t,J=7.6 Hz), 7.23 (6H,M), 3.01 (4H,sept.,J

=6.9 Hz), 1.21 (24H,d,J =6.9 Hz)

¹³C NMR (250 Hz CDC13) 163 52 162 69 154 43 148.30 137.36 137.14

123.05 122.76 27\99, 23.44

١٢ - ٢) تحضير ٦، ٢ - داي ألديمين بيريدين بيس (٢، ٦ - داي أيزو بروبيل أنيل) FeCl

إلى FeCl (٠,٠٧٠ جرام، ٠,٥٥ مل مول) مذابا في n - بيوتانول ساخن جاف (٤٠ مل) عند

٨٠ درجة مئوية، تم إضافة معلق من ٦، ٢ - داي ألديمين بيريدين بيس (٢، ٦ - داي أيزو

بروبيل أنيل) (٠,٢٤٥ جرام، ٠,٥٥ مل مول، ١ مكافئ) في n - بيوتانول ساخن جاف (١٠

مل) بالتقليب عند ٨٠ درجة مئوية. تحول خليط التفاعل إلى اللون الأخضر الداكن. بعد التقليب

لمدة ١٥ دقيقة عند ٨٠ درجة مئوية، تم السماح بتبريد الخليط إلى درجة حرارة الغرفة مع

التقليب لمدة ١٢ ساعة أخرى. تم تقليل خليط التفاعل الذائب تقريبا إلى ١ مل وتم غسل خليط

التفاعل بداي إيثيل إيثر (٣ X ٤٠ مل)، لإنتاج مسحوق أخضر غامق (٠,٢٠٥ جرام، ٦٥ %).

تحليل طيف الكتلة 1+ 454 FM-FeCl 544 TM-C11+ 576 [M]⁺ (FAB+)

المثال ١٣

١٣ - ١ تحضير ٦، ٢ - داي ألديمين بيريدين بيس (١ - نافثيل)

إلى ٦، ٢ - بيريدين داي كربوكسالاتهايد (٠,٦٥٨ جرام، ٤,٨١ مل مول) تم تحضيره كما هو

موضح في المثال ١٠ - ٠ السابق، في إيثانول مطلق (٤٠ مل)، تمت إضافة ١ - أمينونافثالين

(٢,١ مكافئ، ١٠,١٠ مل مول، ١,٤٤٨ جرام) وحمض الأسيتيك الثلجي (حفاز، نقطة واحدة).
تم إرجاع خليط التفاعل (٢٤ ساعة). أدى التبريد وإعادة التبلر (إيثانول مطلق) إلى إنتاج
مسحوق أصفر (١,٤٨ جرام، ٨٠ ٪). تحليل طيف الكتلة - 385 [M]⁺ (EI).

(١٣ - ٢) تحضير ٦, ٢ - داي ألديمين بيريدين بيس (١ - نافثيل) FeCl

٥ إلى FeCl (٠,٢٠ جرام، ١,٥٧ مل مول) مذابا في n - بيوتانول (٨٠ مل) ساخن جاف عند
٨٠ درجة مئوية، تمت إضافة معلق من ٦, ٢ - داي ألديمين بيريدين بيس (١ - نافثيل)
(٦١٠ جرام، ١,٥٧ مل مول، ١ مكافئ) في n بيوتانول ساخن جاف (٢٥ مل) بالتقريب عند ٨٠
درجة مئوية، تحول خليط التفاعل إلى اللون الأخضر. بعد التقليب لمدة ١٥ دقيقة عند ٨٠ درجة
مئوية، تم السماح للخليط بالتبريد إلى درجة حرارة الغرفة مع التقليب لمدة ١٢ ساعة إضافية. تم
١٠ تقليل حجم مذيب التفاعل إلى ١ مل تقريبا وتم غسل خليط التفاعل باستخدام داي إيثيل إيثر (٣
X ٤٠ مل) لإنتاج مسحوق أخضر، (٠,٥٧ جرام، ٧١ ٪). تحليل - طيف الكتلة

(FAB⁺) m/z: 511 [M]⁺, 476 [M-Cl]⁺, 441[M- Cl₂]⁺, 386 [M-FeCl₂]⁺

الأمثلة من ١٠ إلى ١٣

اختبارات البلمرة

١٥ تم اختبار معقدات الحديد التي تم تحضيرها في الأمثلة من ١٠ إلى ١٣ في بلمرة الإيثيلين فسي
الظروف القياسية التالية. إلى معقدات الحديد (٠,٠١ مل مول) المذابة في التولوين (٤٠ مل،
جاف) في أنبوب Schlenk. وإضافة المحفز المشترك (ميثيل ألومينوكسان - MAO) (٠,٠٦٥
مل، ١٠ نسبة بالوزن في التولوين، ١٠٠ مكافئ (Al : Fe - ١ : ١٠٠) لإنتاج محلول برتقالي.
تم وضع أنبوب Schlenk في حمام مائي، وتطهيره بالبولي إيثيلين وتقليب المحتويات مغناطيسيا
٢٠ والحفاظ عليه تحت ١ بار إيثيلين طوال فترة البلمرة. بعد ٣٠ دقيقة تم إنهاء عملية البلمرة عن
طريق إضافة كلوريد الهيدروجين المائي. تم الحصول على بولي إيثيلين صلب غير ذائب عن
١٥٦٠

طريق الترشيح، وغسله بالإيثانول (٥٠ مل) وتجفيفه (فرن مفرغ عند ٥٠ درجة مئوية). تم تجفيف محلول التولوين على $MgSO_4$ وإزالة المذيب في حيز فراغي لإنتاج بقايا المادة الشمعية. أظهر GC-MS لمحلول التولوين المادة الشمعية التي تتكون من α - تولوين (هيدروكربونات أوليغومرية منتهية بالفينيل). يتم عرض نتائج اختبارات البلمرة في الجدول التالي.

رقم مثال معقد الحديد	المحفز / المكافئ (ملاحظة ١)	بولي إيثيلين صلب / جرام (ملاحظة ٢)	بولي إيثيلين سائل (ملاحظة ٢)	MW بولي إيثيلين صلب	النشاط / جرام مل مول ^{-١} بار ^{-١} ساعة ^{-١}
١٠	MAO	٣,٦١٨	٠,٠٨٥	١٥٠٠٠	٧٤٠
١١	MAO	٢,٩٨٤	٠,٢٦١		٦٤٩
١٢	MAO	٤,٨٠٣	٠,٠٣٨	٣٣٠٠٠	٩٦٨
١٣	MAO	٠,٤٥	٠,٦٠١	٩٠٠	٢١٠

ملاحظات على الجدول

(١) تم الحصول على MAO من Aldrich Chemical Co

(٢) تم الحصول عليه من وسط التفاعل، في المثال ١٣ كان Mw من PE (البولي إيثيلين)

الذائب هو ٣٠٠

الأمثلة من ١٤ إلى ٢٥

١٠

تعتبر هذه الأمثلة سلسلة من الاختبارات تمت فيها بلمرة الإيثيلين / أو الإيثيلين / ١ - هكسين

تحت ١٠ بار من ضغط الإيثيلين باستخدام المحفزات الخاصة بالاختراع الحالي في ظروف

بلمرة (الملاط).

تحضير المحفز

كانت معقدات المعادن الانتقالية المستخدمة كمحفزات في الأمثلة من ١٤ إلى ٢٥ على النحو التالي:

في المثالين ١٤ و ١٥ كان المعقد ٢، ٦ - داي أسيتيل بيريدين بيس (٢، ٦ - داي أيزو بروبيل أنيل) FeCl تم تحضيره كما هو موضح في المثال ١ (مركب الصيغة D).

في الأمثلة من ١٦ إلى ٢٠ كان المعقد هو ٢، ٦ - داي أسيتيل بيريدين بيس (٢، ٦ - داي ميثيل أنيل) FeCl تم تحضيره كما هو موضح في المثال ٨.

في المثال ٢١ كان المعقد هو ٢، ٦ - داي أسيتيل بيريدين بيس (٢، ٤ - داي ميثيل أنيل) FeCl تم تحضيره كما هو موضح في المثال ٧.

في الأمثلة من ٢٢ إلى ٢٤ كان المعقد هو ٢، ٦ - داي أسيتيل بيريدين بيس (٢، ٤، ٦ - تراي ميثيلانيل) FeCl تم تحضيره كما هو موضح في المثال ٩.

في المثال ٢٥ كان المعقد هو ٢، ٦ - داي أسيتيل بيريدين بيس (٢، ٦ - داي أيزو بروبيل أنيل) CoCl تم تحضيره كما هو موضح في المثال ٣ (الصيغة k).

تنشيط المحفز

١٥ تمت إذابة معقد المعدن الانتقالي في التولوين (تم تجفيفه قبل ذلك على معدن الصوديوم) في جو

من النيتروجين وتمت إضافة محلول من المنشط (المحفز المشترك) في درجة الحرارة العادية.

تم تقليب الخليط في درجة حرارة الغرفة ثم تحويل الأجزاء المتساوية منه إلى وحدة حقن في

مفاعل البلمرة. يتم تحديد كميات المواد الكيميائية المستخدمة في تنشيط المحفز في الجدول

التالي. تم إجراء كافة العمليات في جو من النيتروجين إلا إذا تم تحديد غير ذلك. MAO هو

٢٠ عبارة عن ميثيل ألومينوكسان (١,٧٨ مولار في تولوين يتم توفيره من Witco). "MMAO" هو

ميثيل ألومينوكسان المعدل (١٠ ٪ وزن / وزن في هبتان، تم توفيره من Witco) وتم استخدامه كما تم شراؤه. تم توفير تري أيزو بيوتيل ألومنيوم $Al(iBu)_3$ كمحلول من مولار واحد في التولوين من شركة Aldrich.

الجدول

رقم المثال	معقد المعدن	[المعدن]	المحفز		[Al]		التولوين	مولارية المحلول
	(مجم)	(ميكرو مول)	النوع	(مل)	مل مول	[M]:[Al]	(مل)	(مولار)
١٤	٣	٥	MAO	٢,٧٨	٥	١٠٠٠ : ١	٢٠	٠,٠٠٢٥
١٥	٣	٥	MAO	٢,٧٨	٥	١٠٠٠ : ١	٢٠	٠,٠٠٢٥
١٦	١,٥	٣	MAO	١,٧	٥	١٠٠٠ : ١	١٠	٠,٠٠٢٥
١٧	١,٥	٣	MMAO	٣,٩٣	٣	١٠٠٠ : ١	١٠	٠,٠٠٢٥
١٨	١,٥	٣	MAO	١,٧	٣	١٠٠٠ : ١	٥٠	٠,٠٠٠٦
١٩	١,٥	٣	MAO	١,٧	٣	١٠٠٠ : ١	١٠	٠,٠٠٢٥
٢٠	١,٥	٣	MAO	٠,١٧	٣	١٠٠٠ : ١	١٠	٠,٠٠٢٥
٢١	١,٥	٣	MAO		٣	١٠٠٠ : ١	١٠	٠,٠٠٢٥
٢٢	٣	٦	MAO	٣,٢٢	٦	١٠٠٠ : ١	٢٠	٠,٠٠٣
٢٣	١,٥	٣	MAO	١,٦١	٣	١٠٠٠ : ١	١٠	٠,٠٠٣
٢٤	٣	٦	MAO	٠,٣٢	٠,٣	١٠٠ : ١	٢٠	٠,٠٠٣
٢٥	٣	٥	MAO	٢,٧٨	٥	١٠٠٠ : ١	٢٠	٠,٠٠٢٥

اختبارات البلمرة

كانت المواد الكيميائية المستخدمة في اختبارات البلمرة هي الإيثيلين الفئة ٣,٥ (الذي توفره Air Products)، والهكسان (الذي توفره Aldrich) مع تقطيره على الصوديوم / النيتروجين وتراي أيزو بيوتيل ألومنيوم (١ مولار في هكسانات، توفره شركة Aldrich).

٥ بلمرة الإيثيلين

تم تحميل مفاعل تبلغ سعته ١ لتر في تيار من النيتروجين لمدة ساعة واحدة على الأقل عند أقل من ٨٥ درجة مئوية. تم تبريد المفاعل إلى ٥٠ درجة مئوية. تمت بعد ذلك إضافة الأيزو بيوتان (٠,٥ لتر) وتراي أيزو بيوتيل ألومنيوم وتم وضع المفاعل في نيتروجين. تم السماح بتقنية ألكيل الألومنيوم من السميّات الموجودة في المفاعل لمدة ساعة. تم وضع الإيثيلين إلى المفاعل إلى الوصول إلى ضغط مرتفع تم تحديده قبل ذلك ثم تم إدخال محلول المحفز تحت النيتروجين. تم الحفاظ على ثبات ضغط المفاعل في أثناء دورة البلمرة من خلال إضافة كمية أخرى من الإيثيلين والتحكم في ذلك من خلال الكمبيوتر. بلغ وقت البلمرة ساعة. عند انتهاء دورة المفاعل تم عزل محتوياته، وغسلها بالميثانول الحمضي (٥٠ مل HCL / ٢,٥١ ميثانول) وماء / إيثانول (٤ : ١ حجم / حجم) وتجفيفه في حيز من الفراغ، عند ٤٠ درجة مئوية لمدة ١٥ ١٦ ساعة.

البلمرة المشتركة للإيثيلين / ١ - هكسين (المثال ١٩)

تم تحميل مفاعل تبلغ سعته ١ لتر في تيار من النيتروجين لمدة ساعة واحدة على الأقل عند أقل من ٨٥ درجة مئوية. تم تبريد المفاعل إلى ٥٠ درجة مئوية. تمت بعد ذلك إضافة الأيزو بيوتان (٠,٥ لتر) و ١ - هكسين وتراي أيزو بيوتيل ألومنيوم وتم وضع المفاعل في نيتروجين. تم السماح بتقنية ألكيل الألومنيوم من السميّات الموجودة في المفاعل لمدة ساعة. تم وضع

الإيثيلين إلى المفاعل إلى الوصول إلى ضغط مرتفع تم تحديده قبل ذلك ثم تم إدخال محلول المحفز تحت النيتروجين. تم الحفاظ على ثبات ضغط المفاعل في أثناء دورة البلمرة من خلال إضافة كمية أخرى من الإيثيلين والتحكم في ذلك من خلال الكمبيوتر. بلغ وقت البلمرة ٤٠ دقيقة. عند انتهاء دورة المفاعل تم عزل محتوياته، وغسلها بالميثانول الحمضي (٥٠ مل HCL / ٢,٥١ ميثانول) وماء / إيثانول (٤ : ١ حجم / حجم) وتجفيفه في حيز من الفراغ، عند ٤٠ درجة مئوية لمدة ١٦ ساعة.

يعرض الجدول التالي البيانات التي توفرت من اختبارات البلمرة:

الجدول

رقم المثال	[المعدن] (مول)	نسبة المعدن / ألومينوكسان	C H	Al(iBu) 3	درجة بلمرة	البوليمر (جم)	النشاط (جم / مل مول M/h/b)	جزء بالمليون
١٤	٠,٥	١ : ١٠٠٠	١٠	٣	٣٢٣	٢٦,٩	٥٤٣٠	١,٠٣
١٥	٠,٥	١ : ١٠٠٠	١٠	٣	٢٩٨	٤٥	٩٠٩٠	٠,٦١
١٦	٠,٦	١ : ١٠٠٠	١٠	٣	٣٢٣	٥٦,٥	٩٣٤٠	٠,٦
١٧	٠,٦	١ : ١٠٠٠	١٠	٣	٣٢٣	٥٧,٤	٩٥١٠	٠,٥٩
١٨	٠,١٢	١ : ١٠٠٠	١٠	٣	٣٢٣	٣,٣	٢٥٤٠	٢,٢
#١٩	٠,٦	١ : ١٠٠٠	#١٠	٣	٣٢٣	٦٧,٦	١٦٦٩٠	٠,٥
٢٠	٠,٦	١ : ١٠٠٠	١٠	٣	٣٢٣	٧٤,٥	١٢٣١٠	٠,٤٥
٢١	٠,٦	١ : ١٠٠٠	١٠	٣	٣٢٣	٧,٨	١٢٨٠	٤,٣٦
٢٢	٠,٦	١ : ١٠٠٠	١٠	٣	٣٢٣	٦٣,١	١١٠٢٠	٠,٥١
٢٣	٠,١٢	١ : ١٠٠٠	١٠	٣	٣٢٣	٥٥,٧	٤٨٦٩٠	٠,١١
٢٤	٠,٦	١ : ١٠٠	٢	٢	٣٢٣	١٨,٢١	١٥١٥٠	١٨,٤
٢٥	٠,٨	١ : ١٠٠٠	١٠	٣	٣٢٣	٣,٧	٤٥٠	١٣,١

ملاحظات على الجدول

المثال ١٩ الموضح للبلمرة المشتركة للإيثيلين مع ١ - هكسين. تم وضع ١ - هكسين (٥٠

مل) في البلمرة. كانت جميع الأمثلة الباقية عبارة عن بلمرة مثلها للإيثيلين.

pp يعرف على أنه جزء بالوزن من المعدن الانتقالي لكل أجزاء بالمليون بالوزن من البوليمر.

تم توضيح بيانات الوزن الجزيئي الخاص بالبوليمر التي تم الحصول عليها من الأمثلة ١٤ إلى

٢٥ في الجدول التالي.

الجدول

رقم المثال	Mw	Mn	ذروة M	PD
١٤	٦١١٠٠٠	٦٤٠٠٠	٢٤٦٠٠٠	٩,٥
١٥	٨٥٧٠٠٠	٢١٢٠٠٠	٤٥١٠٠٠	٤
١٦	٢٤٢٠٠٠	٩٦٠٠	١٦٠٠٠	٢٥,٣
١٧	٢٧٨٠٠٠	٥٧٠٠	١٣٠٠	٤٨,٧
١٨	٣٦٦٠٠٠	٥٠٠٠٠	١٠٢٠٠٠	٧,٣
١٩	٣٧٧٠٠٠	٦٥٠٠	٤٣٠٠٠	٥٧,٧
٢١	٤٧٠	٣٦٠	٣٧٠	١,٣
٢٥	١٤٠٠٠	٤٢٠٠	١٢٠٠٠	٣,٣

المثالان ٢٦ و ٢٧

اختبارات بلمرة الطور الغازي مع المحفزات المحملة

يوضح المثالان ٢٦ و ٢٧ استخدام المحفزات الخاصة بالاختراع الحالي المحملة على مادة حمل

من السيليكا. يستخدم المثال ٢٦، ٢، ٦ - داي أسيتيل بيريدين بيس (٢، ٦ - داي أيزو بروبييل

٥ أنيل) $FeCl_3$ ، والمثال ٢٧ يستخدم ٢، ٦ - داي أسيتيل بيريدين بيس (٢، ٤، ٦ - تراي ميثيل

أنيل) $FeCl_3$ كمركب لمعقد معدن انتقالي.

المثال ٢٦

تحضير المحفز المحمول

تم تحضير ٢، ٦ - داي أسيتيل بيريدين بيس (٢، ٦ - داي أيزو بروبييل أنيل) $FeCl_3$ كما هو

١٠ موضح في المثال ١.

تم وضع السيليكا (١,٠٣ جرام، ES70، التي توفرها Crosfield)، التي تم تسخينها تحت تيار من

النيتروجين عند ٧٠٠ درجة مئوية، في أنبوب Schlenk، كما تمت إضافة التولوين (١٠ مل). تم

تسخين الخليط إلى ٥٠ درجة مئوية. وإلى محلول من ٢، ٦ - داي أسيتيل بيريدين بيس (٢، ٦

- داي أيزو بروبييل أنيل) $FeCl_3$ (٠,٠٣٦ جرام) في تولوين (١٠ مل) تمت إضافة ميثيل

١٥ ألومينو كسان (٥ مل، ١,٧٨ مولار في تولوين، تم تزويده من Witco). تم تسخين هذا الخليط

عند ٥٠ درجة مئوية، ثم تم نقله إلى خليط التولوين / السيليكا. تم الحفاظ على خليط السيليكا /

MAO / التولوين عند ٥٠ درجة مئوية، مع التقليب بانتظام، لمدة ساعة قبل إزالة التولوين عند

٦٥ درجة مئوية في جو فراغي لإنتاج مسحوق حر التدفق.

المثال ٢٧

تحضير المحفز المحمول

تم تحضير ٢، ٦ - داي أسيتيل بيريدين بيس (٢، ٤، ٦ - تراي ميثيل أنيل) $FeCl$ كما هو موضح في المثال ٩. تم وضع السيليكا (١,٣٨ جرام، ES70، التي توفرها Crosfield)، التي تم تسخينها تحت تيار من النيتروجين عند ٧٠٠ درجة مئوية، في أنبوب Schlenk، كما تمت إضافة ٥ التولوين (١٠ مل).

إلى محلول من ٢، ٦ - داي أسيتيل بيريدين بيس (٢، ٤، ٦ - تراي ميثيل أنيل) $FeCl$ (٠,٠٤١ جرام) في تولوين (١٠ مل) تمت إضافة ميثيل ألومينو كسان (١٣,٢ مل، ١,٧٨ مولار في تولوين، تم توفيره من شركة Witco). تم تسخين هذا الخليط عند ٤٠ درجة مئوية لمدة ٣٠ دقيقة حتى يستطيع إذابة أكبر قدر ممكن من معقد الحديد. تم بعد ذلك نقل المحلول إلى السيليكا / تولوين. تم الحفاظ على خليط السيليكا / MAO / تولوين عند ٤٠ درجة مئوية، مع التقليب المنتظم، لمدة ٣٠ دقيقة قبل إزالة التولوين عند ٤٠ درجة مئوية، في حيز من الفراغ لإنتاج مسحوق حر التدفق. أدى تحليل المادة الصلبة إلى توفير ١٦,٩٪ وزن / وزن من Al و ٠,١٤٤٪ وزن / وزن Fe.

١٥ اختبارات البلمرة - المثالان ٢٦ و ٢٧

كانت المواد الكيميائية التي تم استخدامها في اختبارات البلمرة الهيدروجين الدرجة ٦,٠ (التي توفرها شركة Air Product): وإيثيلين الدرجة ٣,٥ (الذي توفره شركة Air Product) : وهكسان (الذي توفره شركة Aldrich) المقطر على الصوديوم / النيتروجين: والبنتان الجاف (الذي توفره شركة Aldrich) : وميثيل ألومنيوم (٢ مولار في هكسانات، توفره شركة Aldrich) وتراي أيزو بيوتيل ألومنيوم (٢ مولار في هكسانات، توفره شركة Aldrich).

تم تحميل مفاعل بسعة ٣ لتر في نيتروجين متدفق لمدة ساعة على الأقل في درجة حرارة ٧٧ - ٨٥ درجة مئوية قبل إضافة كلوريد الصوديوم المسحوق (٣٠٠ جرام، تم تجفيفه في الفراغ، عند ١٦٠ درجة ، أكثر من ٤ ساعات). تم استخدام كلوريد الصوديوم كمسحوق تحميل للبدء يمكن تمهيجه وتقليبه للبلمرة الطور الغازي. تمت إضافة ترائي ميثيل ألومنيوم (٣ مل، ٢ مولار في هكسانات) إلى المفاعل وتم وضعه في النيتروجين. تم السماح لألكيل الألومنيوم بتنظيف المفاعل من السموم لفترة تتراوح بين نصف ساعة وساعة قبل إخراجها باستخدام ٤ x ٤ فتحات من النيتروجين. تركيبة الطور الغازي المراد استخدامها للبلمرة تم وضعها في المفاعل وتم تسخينها قبل ذلك إلى ٧٧ درجة قبل وضعها في تركيبة المحفز. تم وضع المحفز (٠,١٨ - ٠,٢٢ جرام) في جو من النيتروجين وتم تعديل درجة الحرارة إلى ٨٠ درجة مئوية. كانت نسبة الهكسان و / أو الهيدروجين إلى الإيثيلين في أثناء عملية البلمرة ثابتة من خلال مراقبة تركيبة الطور الغازي من خلال طيف الكتلة وتعديل التوازن كلما احتاج الأمر ذلك. تم السماح بإكمال اختبارات البلمرة لما يتراوح بين ساعة أو ساعتين قبل إنهاؤها من خلال تطهير المواد المتفاعلة من المفاعل بالنيتروجين وتقليل درجة الحرارة إلى أقل من ٣٠ درجة مئوية. تم غسل البوليمر الناتج بالماء لإزالة كلوريد الصوديوم ثم الميثانول الحمضي (٥٠ مل HCL / ٢,٥ لتر ميثانول) وفي النهاية بالماء / الإيثانول (٤ : ١ حجم / حجم). تم تجفيف البوليمر في حيز من الفراغ عند ٤٠ درجة مئوية لمدة ١٦ ساعة. تم إجراء العديد من الدورات باستخدام مجموعة من ظروف التشغيل مع كل محفزات الأمثلة ٢٦ و ٢٧. تم إجراء كل اختبارات البلمرة في درجة حرارة ٨٠ درجة مئوية وتحت ضغط إيثيلين ٨ بار. تم تحديد ظروف البلمرة في الجدول التالي:

الجدول

المثال / الدورة	المعدن (وزن / وزن %)	نسبة / MAO	محفز آخر / (مل مول)	هيدروجين (بار)	هكسان (بار)	بنتان (بار)	وقت التشغيل (دقيقة)	النشاط جرام / مول M b / h /
٢٦,١	٠,٢١	١٥٠	****	****	****	****	٧٥	٧٧
٢٦,٢	٠,٢١	١٥٠	****	****	٠,١٩٥	****	٩٠	٧٧
٢٦,٣	٠,٢١	١٥٠	TMA/6	****	****	****	٦٠	١٤٩
٢٦,٤	٠,٢١	١٥٠	TMA/6	٠,٧٥	****	****	٦٠	٣١٨
٢٧,١	٠,١٤٤	٣٠٠	****	****	****	****	٦٠	٦١١
٢٧,٢	٠,١٤٤	٣٠٠	TMA/6	٠,٥	****	****	٦٠	٨٣٢
٢٧,٣	٠,١٤٤	٣٠٠	TMA/6	٠,٥	٠,٢	****	٦٠	١٠٥٤
٢٧,٤	٠,١٤٤	٣٠٠	TMA/6	٠,٥	****	٢,٤	٦٠	١٨٠٠
٢٧,٥	٠,١٤٤	٣٠٠	TiBA/3	****	****	****	٦٠	٧١٣
٢٧,٦	٠,١٤٤	٣٠٠	****	٣	****	****	٦٠	٥٠١
٢٧,٧	٠,١٤٤	٣٠٠	****	****	٠,٨٦	****	٦٠	٤١٨

يوضح الجدول التالي بيانات الوزن الجزيئي لمنتجات البوليمر

الدورة	المحفز	Mw	Mn	Mpeak	تشتيت البوليمر
٢٦ - ٢	المثال ٢٦	٨٩٢٠٠٠	١٠٦٠٠٠	٣٣٢٠٠٠	٨,٤
٢٦ - ٣	المثال ٢٦	٢٧٨٠٠٠	٨٤٠٠	٩٥٠٠٠	٣٣
٢٦ - ٤	المثال ٢٦	١٩٥٠٠٠	٧٢٠٠	٤٣٠٠٠	٢٧
٢٧ - ١	المثال ٢٧	٣٢٤٠٠٠	٩٣٠٠	١٣٤٠٠٠	٣٤,٦
٢٧ - ٢	المثال ٢٧	٢٢٣٠٠٠	١٨٠٠٠	٤٢٠٠٠	١٢,٣
٢٧ - ٣	المثال ٢٧	٧٧٠٠٠	٦٠٠٠	٢١٠٠٠	١٢,٨
٢٧ - ٤	المثال ٢٧	١٥٤٠٠٠	٥٧٠٠	٢٨٠٠٠	٢٦,٩
٢٧ - ٥	المثال ٢٧	٢٠٧٠٠٠	١٤٨٠	٨٦٠٠٠	٤٣,١
٢٧ - ٦	المثال ٢٧	٦٩٠٠٠	٥٤٠٠	١٤٠٠٠	١٢,٧
٢٧ - ٧	المثال ٢٧	١٢٧٠٠٠	١٤٠٠٠	٥١٠٠٠	٩,٣

البوليمر الذي تم الحصول عليه من المثال ٢٧ - ٧ احتوى على تفرعه سلسلة صغيرة SCB

تناظر تقريعات ١ - ٦ - n - بيوتيل / ١٠٠٠ درجة.

المثال ٢٨

٥ - ٢٨ - تحضير ٢، ٦ - داي ألديمين بيريدين بيس (٢، ٤، ٦ - تراي ميثيلاميل)

٢، ٦ - داي ميثانول بيريدين (٦,٥٣ جرام، ٠,٠٤٨ مول) في إيثانول مطلق (٥٠ مل)، ٢، ٤،

٦ - تراي ميثيل أنيلين (٢,٥ مكافئات، ١٧,٠ مل، ٠,١٢ مول) وحمض أسيتيك ثلجي (٣)

قطرات) تم خلطه وإرجاعه لمدة ٢٤ ساعة. عند تبريد الخليط تم فصل بلورات صفراء ٢، ٦ -

داي ألديمين بيريدين بيس (٢، ٤، ٦ - تراي ميثيل أنيل) (ناتج ١٤,٢٨ جرام، ٨٠ %).

١٠ - أنتج تحليل البلورات

¹H NMR: (250 Hz) 8.42(s, 2H), 8.40 (s, 2H), 8.0(t, ³J(H) 8, JH), 7.0(s, 4H), 2.33(s, 6H),

2.19(s, 12H).

طيف الكتلة: m/z 36 [M]*

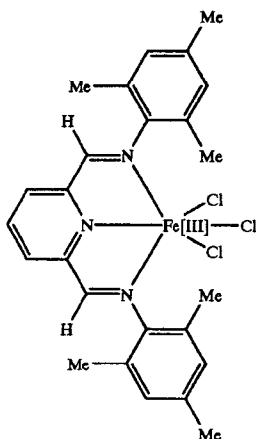
٢٨ - ١) تحضير ٦، ٢ - داي ألديمين بيريدين بيس (٢، ٤، ٦ - تراي ميثيل أنيلين $FeCl_3$ (الصيغة G) راجع أدناه

تمت إذابة $FeCl_3$ (٠،١٠ جرام، ٠،٦١٥ مل مول) في MeCN (٢٥ مل) في درجة حرارة الغرفة و٦، ٢ - داي ألديمين بيريدين بيس (٢، ٤، ٦ - تراي ميثيل أنيل) (٠،٢٢٧ جرام، ٠،٦١٥ مل مول). بعد ٢٤ ساعة من التقليب في درجة حرارة الغرفة تم الحصول على مادة مترسبة حمراء اللون من ٦، ٢ - داي ألديمين بيريدين بيس (٢، ٤، ٦ - تراي ميثيل أنيل) $FeCl_3$ (٠،١٩٢ جرام، ٦٠ %) وتجفيفها. تحليل الناتج: طيف الكتلة: m/z 31 [M] ، 6 [MCl] ، 6 [M] Cl]

٢٨ - ٢ اختبار البلورة ١٠

تمت إذابة ٦، ٢ - داي ألديمين بيريدين بيس (٢، ٤، ٦ - تراي ميثيل أنيل) $FeCl_3$ (٠،٠٢ مل مول) كما هو مذكور قبل ذلك في تولوين (٤٠ مل) في أنبوب Schlenk، لتوفير محلول أحمر مع وضع محفز مشترك (ميثيل ألوموكسان)، MAO (٨،٠ مل مول، ٤٠٠ مكافئ) (تمت ملاحظة تكون محلول برتقالي). تم الحصول على MAO من Aldrich (رقم الكتالوج: ٤٠٩، ٤٠، ٤-٤). تم غسل الأنبوب بالإيثيلين وتقليب المحتوى تحت ١ بار من الإيثيلين أثناء فترة البلورة. تم إيقاف الدورة بعد نصف ساعة عن طريق إضافة محلول HCl مائي. تم تجميع البولي إيثيلين الصلب (١،٥ جرام) بالترشيح، وغسله بالميثانول وتجفيفه في فرن فراغي عند ٥٠ درجة مئوية. تم عزل البولي إيثيلين المذاب في التولوين من المادة المرشحة عن طريق فصل طبقة التولوين من الطبقة المائية، والتجفيف على $MgSO_4$ وإزالة التولوين بالتقطير. كان وزن البولي

إيثيلين الذائب في التولوين الذي تم الحصول عليه ٢,٤٦ جرام. كان نشاط المحفز (بناء على إجمالي وزن البولي إيثيلين الذي تم الحصول عليه) ٣٩٦ جرام مل مول^{-١} ساعة^{-١} بار^{-١}.



المثال ٢٩

- ٥ تحضير المحفز من ٢، ٦ - داي أسيتيل بيريدين بيس (٢، ٤، ٦ - تراي ميثيل أنيل FeCl
- تمت إضافة ٢، ٦ - داي أسيتيل بيريدين بيس (٢، ٤، ٦ - تراي ميثيل أنيل) FeCl تم
- تحضيره كما هو مذكور في المثال ٩٦ إلى ٢، ٦ - داي أسيتيل بيريدين بيس (٢، ٤، ٦ -
- تراي ميثيل أنيل) FeCl (١٧ مجم، ٠,٠٣ مل مول) مذابا في Et O. تم تقليب المحلول لمدة ١٠
- دقائق ثم السماح له بالتدفئة إلى صفر درجة مئوية، مع التقليب لمدة ٥ دقائق أخرى. تمت إزالة
- مذيب التفاعل في ضغط منخفض. إلى معقد الحديد تمت إضافة تراي تيلنترا (بنثا فلورو فينيل) ١٠
- بورات (١٥١ مجم، ٠,١٦٤ مل مول) وتولوين (٢٠ مل، مجفف) الناتج في محلول أحمر. تم
- غسل أنبوب Schlenk بالإيثيلين وتقليب المحتويات مغناطيسيا والحفاظ عليها تحت ١ بار من
- الإيثيلين أثناء فترة البلمرة. بعد ٦٠ دقيقة، تم إنهاء البلمرة عن طريق إضافة ميثانول حمضي
- (٥٠ مل HCL / ٢,٥ لتر من الميثانول). تم الحصول على البولي إيثيلين الصلب القابل للذوبان
- بالترشيح، وغسله بالميثانول / ماء (١ : ٤ حجم / حجم) وتجفيفه (فرن فراغي عند ٤٠ درجة ١٥

مئوية). كان ناتج البولي إيثيلين الصلب ٠,٩٠ جرام، وكان نشاط البلمرة ٢٨ جرام مل مول^{-١} بار^{-١} ساعة^{-١}.

كانت الكواشف المستخدمة في المثال ٢٩ على النحو التالي:

تراي ميثيل سيليل ميثيل مغنيسيوم كلوريد (تم شراؤه من شركة Aldrich كمحلول من ١ مولار في Et O) ٥

تراي تيلنترا (بنثا فلورو فينيل) بورات (تم شراؤه من Boulder)

داي إيثيل إيثر (تم شراؤه من Aldrich، وتجفيفه على الصوديوم)

وتولوين (تم شراؤه من Aldrich وتجفيفه على الصوديوم).

المثالان ٣٠ و ٣١

١٠ في هذه الأمثلة، تم تخليق معقدات الحديد (II) التي تشتمل على مجموعات ربط ترائي دينتات

بيريدين هيدرازون بما يتفق مع الاختراع الحالي واختبارها كمحفزات بلمرة أولفينية.

٣٠ - ١) تحضير ٢، ٦ - بيس (١ - ميثيل، ١ - فينيل هيدرازون) بيريدين

٢، ٦ - داي أسيتيل بيريدين (٥,٠ جرام، ٣٠,٦ مل مول) [Aldrich Chemicals] و ١ - ميثيل،

١ - فينيل هيدرازين (٧,٢١ مل، ٦١,٣ مل مول) [Aldrich Chemicals] في إيثانول مطلق تم

١٥ تقليبها مع بعضها البعض وتسخينها لمدة ١٢ ساعة. عند تقليل حجم المحلول عن طريق تبخير

بعض من الإيثانول وتبريده إلى - ٢٠ درجة، ظهرت إير صفراء من ٢، ٦ - بيس (١ -

ميثيل، ١ - فينيل هيدرازون) بيريدين تم ترشيحها. كان الناتج تقريبا ٩٠ %. طيف الكتلة: m/z.

NT372 التحليل:

¹ NMR (300 MHz, CDC13, 298K) 8:2.52 (s, 6H, CH3C=N), 3.32 (s, 6H, CH3—N),

6.95-8.31 (multiplets, 13H, aryls)

٢٠

٣٠ - ٢) تحضير معقد ٢، ٦ - بيس (١ - ميثيل، ١ - فينيل هيدرازون) بيريدين FeCl
 تم تقليب FeCl ٤ ماء (٠,٢١ جرام، ١,٠٦ مل مول) و ٢، ٦ - بيس (١ - ميثيل، ١ - فينيل هيدرازون) بيريدين (٠,٣٩ جرام، ١,٠٦ مل مول) مع n - بيوتانول لا مائي (١٠ مل) مع التسخين إلى ٨٠ درجة مئوية لمدة ساعتين. تم بعد ذلك ترك المحلول ليبرد إلى درجة حرارة الغرفة. أدت إزالة المواد الطيارة في حيز الفراغ، والاستخلاص في MeCN الدافئ (٣٠ مل) والتبريد (-٢٠ درجة مئوية) إلى توفير معقد الحديد المطلوب (الصيغة L أدناه) كإبر بنية كبيرة. كان الناتج تقريبا ٨٥ %.

٣١ - ١) تحضير ٢، ٦ - بيس (١، ١ - داي فينيل هيدرازون) بيريدين
 تم تحضير هذا المركب بنفس الطريقة الموضحة في المثال ٣٠-١ باستخدام ٢، ٦ - داي أسيتيل بيريدين (١,٠ جرام، ٦,١٣ مل مول) و ١، ١ - داي فينيل هيدرازين هيدروكلوريد (٢,٧ جرام، ١٢,٣ مل مول) [Aldrich Chemicals]. بلغ الناتج تقريبا ٨٥ % التحليل

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, 298K) 6:2.12 (s, 6H, CH₃C=N), 7.09-8.35 (multiplets, 23H, aryls)

٣١ - ٢) تحضير معقد ٢، ٦ - بيس (١، ١ - داي فينيل هيدرازون) بيريدين FeCl
 تم تحضير هذا المعقد بطريقة مشابهة لتلك الموضحة في المثال ٣٠,٢ من FeCl ٤ ماء (٠,٥ جرام، ٢,٥١ مل مول)، و ٢، ٦ - بيس (١، ١ - داي فينيل هيدرازون) بيريدين (١,١٩ جرام، ٢,٥٢ مل مول). بلغ الناتج تقريبا ٧٠ %. طيف الكتلة: M⁺-C1 586.

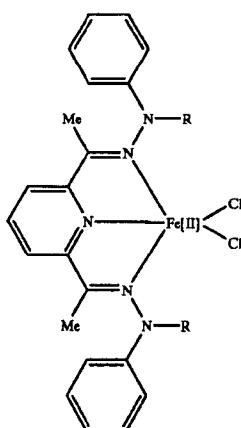
٣٠ - ٣ و ٣٠ - ٤ اختبارات البلمرة

تم اختبار معقدات الحديد التي تم تحضيرها في المثالين ٣٠ - ٢ و ٣١ - ٢ في بلمرة الإيثيلين في الظروف القياسية. إلى معقد الحديد، الذائب في التولوين (٤٠ مل، والمجفف على سلك

صوديوم) في أنبوب Schlenk، تمت إضافة المحفز المشترك (ميثيل ألومينوكسان MAO). تم شراء MAO من Witco كمحلول ١,٧٨ مولار في تولوين تم غسل أنبوب Schlenk بالإيثيلين وتم تقليب المحتويات مغناطيسيا والحفاظ عليها عند ١ بار إيثيلين طوال فترة البلمرة. بعد ٦٠ دقيقة تم إنهاء البلمرة عن طريق إضافة ميثانول حمضي (٥٠ مل HCL / ٢,٥ لتر ميثانول). تم الحصول على البولي إيثيلين الصلب غير القابل للذوبان بالترشيح، وغسله بالميثانول/ ماء (١ : ٤ حجم / حجم) وتجفيفه (فرن فراغي عند ٥٠ درجة مئوية). بالنسبة للمثال ٣٠ تم تجفيف محلول البولي إيثيلين المنتج على MgSO و تمت إزالة المذيب في حيز من الفراغ لإنتاج بواقي المادة الشمعية. تم عرض نتائج اختبارات البلمرة في الجدول التالي.

الجدول

المثال	المحفز/مل مول	المحفز المشترك/مل مول	نسبة Fe : Al	بولي إيثيلين صلب / جرام	بولي إيثيلين صلب	النشاط/جم مول ^{-١} بار ^{-١} ساعة ^{-١}
٣٠	٠,٠٢	٨	٤٠٠ : ١	---	٠,٠٤	٢
٣١	٠,٠٠٨	٣,٢	٤٠٠ : ١	١,٠١	---	١٣٠



الصيغة I

R = ميثيل

الصيغة M

R = فينيل

المثال ٣٢

٣٢ - ١ تحضير مكون محفز زيجلر المحمول

تم عمل ملاط من السيليكا (٢٠ كجم)، الفئة ES 70 الذي توفره Crosfield تم تجفيفه عند ٨٠٠ درجة مئوية لمدة ٥ ساعات في نيتروجين متدفق، وتم عمل ملاط منه في هكسان (١١٠ لتر) وهكسا ميثيل داي سيلازان (٣٠ مول)، تم التوريد به من شركة Fluka، وتمت إضافته مع التقليل عند ٥٠ درجة مئوية. تمت إضافة هكسان جاف (١٢٠ لتر) مع التقليل تم السماح للمادة الصلبة بالترسب، وتمت إزالة السائل الطافي عن طريق سكب ثم تمت إضافة المزيد من الهكسان الجاف (١٣٠ لتر مع التقليل. تم تكرار غسل الهكسان ٣ مرات أخرى. تمت إضافة داي بيتيل منجنيز (٣٠ مول)، الذي توفره شركة FMC، وتمت إضافته مع التقليل لمدة ساعة عند ٥٠ درجة مئوية. تمت إضافة كلوريد البيوتيل الثلاثي (٦٠ مول) مع التقليل لمدة ساعة عند ٥٠ درجة مئوية. ولهذا الملاط تمت إضافة خليط متكافئ المولاريه من تترا كلوريد التيتانيوم (٣ مول)، وتترا - n - بروبو كسيد التيتانيوم (٣ مول) مع التقليل عند ٥٠ درجة مئوية لمدة ساعتين، ثم تبع ذلك إجراء ٥ عمليات غسل باستخدام الهكسان الجاف (١٣٠ لتر). تم تجفيف الملاط في تيار من النيتروجين المتدفق لتوفير مكون محفز زيجلر محمل على السيليكا.

٣٢ - ٢ تحضير المحفز المشترك المحتوي على مكون زيجلر ومركب معدن انتقالي وارد في هذا الاختراع .

تمت إضافة محلو من ميثيل ألومينو كسان (MAO، ١٠,٢ مل مول) كمحلول ١٠ ٪ نسبة بالوزن من التولوين، تقدمه شركة Witco، إلى معلق من ٢، ٦ - دا ياسيتيل بيريدين بيس (٢، ٤، ٦ - تراي ميثيل أنيل) FeCl (٠,٠٧ مل مول في ٥ مل من التولوين الجاف)، الذي تم تحضيره كما جاء في المثال ٩، وتم هز الخليط لمدة ٥ دقائق. تم بعد ذلك إضافة هذا المحلول

إلى ٢,٠ جرام من السيليكا المحمولة على محفز زيغلر المحضر على النحو المذكور آنفاً (المثال ٣٢ - ١)، وتم رج هذا الخليط لمدة ساعتين عند ٢٠ درجة مئوية، ثم تمت إزالة المذيب تحت ضغط منخفض عند ٢٠ درجة مئوية لإنتاج المحفز المشترك كمسحوق حر التدفق.

٣٢ - ٣ بلمرة خليط الإيثيلين / الهكسان باستخدام المحفز المخلوط

- ٥ تم تسخين مفاعل سعته ٣ لتر مزود بمقلب حلزوني إلى ٩٥ درجة مئوية لمدة ساعة مع تدفق النيتروجين الجاف إليه. تم خفض درجة الحرارة إلى ٥٠ درجة مئوية، وتم بعد ذلك إضافة كلوريد الصوديوم الجاف إليه (٣٠٠ جرام) مع محلول تري ميثيل ألومنيوم TMA (٢ مل من ٢ مولار TMA في هكسان) كما تم تسخين المفاعل إلى ٨٥ درجة مئوية لمدة ساعتين. تم غسل المفاعل بالنيتروجين، وتبريده إلى ٥٠ درجة مئوية، وإضافة محلول TMA (٣ مل من ٢ مولار TMA في هكسان). تم رفع درجة الحرارة إلى ٧٧ درجة مئوية وتمت إضافة الهيدروجين (٠,٥ بار) والإيثيلين (٨ بار) قبل إضافة ١ - هكسين (٢,٦ مل). تم بدء التفاعل من خلال وضع محفز مخلوط (٠,٢٠ جرام) كما تم تحديده قبل ذلك في المفاعل. تم الحفاظ على درجة الحرارة عند ٨٠ درجة مئوية وإضافة الإيثيلين للحفاظ على ثبات الضغط. تمت مراقبة الطور الغازي من خلال مقياس طيف الكتلة والهيدروجين وتمت إضافة ١ - هكسين عند الضرورة للحفاظ على تركيزات الطور الغازي الخاص بهذه المكونات. تم تنفيذ عملية البلمرة لمدة ٩٠ دقيقة. تم غسل البوليمر بالماء لإزالة كلوريد الصوديوم، ثم بالميثانول الحمضي (٥٠ مل HCL / ٢,٥ لتر من الميثانول) وفي النهاية بالماء / الإيثانول (٤ : ١ حجم / حجم). تم تجفيف البوليمر في حيز من الفراغ عند ٤٠ درجة مئوية لمدة ١٦ ساعة. تم وضع ١١١ جرام من البوليمر الجاف. كان للبوليمر توزيع وزن جزيئي عام كما هو موضح من خلال كروماتوجراف تخلل الهلام. بلغ انتشار البوليمر (Mw / Mn) ٢٨,٥.
- ٢٠

المثال ٣٣

٣٣ - ١ النقع المسبق لمادة الحمل مع المركب المنشط

جميع العمليات التالية تم إجراؤها في جو من النيتروجين إلا إذا تم ذكر غير ذلك. تم تسخين السيليكا (تم الحصول عليها من شركة Crosfield بدرجة ES70X) في نيتروجين متدفق عند ٢٥٠ درجة مئوية لمدة ١٦ ساعة. تم وضع عينة من هذه السيليكا في أنبوب Schlenk وكان بها ١٢,١ مل من ١,٧٨ مولار من ميثيل ألومينوكسان، وتمت إضافة MAO (الذي تم الحصول عليه من شركة Witco) إليه لتكوين ملاط. تم تسخين الملاط لمدة ٤ ساعات عند ٥٠ درجة مئوية قبل تركه ليبرد لمدة ١٠ أيام في درجة حرارة الغرفة. تمت إزالة السائل الطافي الموجود أعلى السيليكا وتم غسل السيليكا / MAO ثلاث مرات باستخدام التولوين (٣ X ١٠ مل) في درجة حرارة الغرفة، مع إزالة المحلول الطافي في كل مرة). ١٠

٣٣ - ٢ تحميل المحفز

تم عمل ملاط من (٢، ٦ - داي أسيتيل بيريدين بيس (٢، ٤، ٦ - تراي ميثيل أنيل) حديد داي كلوريد (٠,١٠١ جرام) (تم تحضيره كما هو مذكور في المثال ٩) في تولوين (٢٠ مل) في درجة حرارة الغرفة، وتمت إضافته إلى السيليكا / MAO. تم رج الخليط كما تم غسل السيليكا MAO / Fe وغسله بالتولوين حتى أصبحت المادة المرشحة لا لون لها. تم تجفيف المادة الصلبة في حيز من الفراغ عند ٥٠ درجة مئوية. ١٥

٣٣ - ٣ بلمرة الطور الغازي للإيثيلين

تم تحميل مفاعل بسعة ٣ لتر في تيار من النيتروجين المتدفق لمدة ساعة على الأقل عند ٧٧ درجة مئوية، قبل إضافة كلوريد الصوديوم (٣٠٠ جرام، بجزئيات يبلغ قطرها أقل من ١ ملم، تم تجفيفه مسبقاً في حيز من الفراغ في درجة حرارة ١٦٠ درجة مئوية، لفترة أكثر من ٤ ٢٠

ساعات). تم استخدام كلوريد الصوديوم فقط كمعيار (مسحوق تحميل) لمفاعل بلمرة الطور الغازي. تمت إضافة ترائي ميثيل ألومنيوم (٣ مل، ٢ مولار في هكسانات، تم الحصول عليه من ألدريش) إلى المفاعل الذي تم غلقه بعد ذلك. تم السماح للألكيل ألومنيوم بتنظيف المفاعل من السموم لمدة نصف ساعة قبل إخراجها من الضغط المتتابع وتم تنظيف المفاعل بـ ٤ بار من النيتروجين. تمت إضافة الإيثيلين (الدرجة ٣,٥ تم الحصول عليه من Air Products) إلى المفاعل لتوفير ضغط مقداره ٨ بار، عند ٧٧ درجة مئوية قبل وضع المحفز. تم وضع المحفز المحمل (٠,٢١٥ جرام) الذي تم تحضيره في المثال ٣٣ - ٢ تم وضعه في المفاعل تحت النيتروجين ثم تم تعديل درجة الحرارة عندها إلى ٨٠ درجة مئوية. تم السماح باستمرار عملية البلمرة لفترة ٥ ساعات أخرى قبل إنهاؤها من خلال شطف الإيثيلين من المفاعل باستخدام النيتروجين وتقليل درجة الحرارة إلى أقل من ٣٠ درجة مئوية. تم غسل البوليمر بالماء لإزالة كلوريد الصوديوم، ثم بميثانول حمضي (٥٠ مل HCL ٢,٥ لتر ميثانول) وفي النهاية بالماء / الإيثانول (٤ : ١ حجم / حجم). تم تجفيف البوليمر في حيز من الفراغ عند ٤٠ درجة مئوية، لمدة ١٦ ساعة، مما أنتج ١٦١ جرام من البوليمر الجاف.

المثال ٣٤

١٥ محفز البلمرة المعدل بقاعدة لويس المتعادلة

تم اختبار معقد ٢، ٦ - داي أسيتيل بيريدين بيس (٢، ٦ - داي أيزو بروبيل أنيل) $FeCl_3$ الذي تم تحضيره في المثال ١ في بلمرة الإيثيلين في الظروف التالية. تمت إضافة محلول من N,N - داي ميثيل أنيلين في تولوين (١٠ مل) إلى معقد الحديد (٨ ميكرو مول) مذابا في تولوين جاف (١٠ مل) في أنبوب Schlenk ثم تمت إضافة المحفز (ميثيل ألومينوكسان "MAO"، ٨ مل مول ٢٠ من ١,٧٨ مولار من محلول MAO في تولوين، تم الحصول عليه من Witco ومرجعه AL

5100 / 10 T). تم تقليب محتويات Schlenk مغناطيسيا والحفاظ عليها تحت ١ بار من الإيثيلين لفترة البلمرة. بعد ٦٠ دقيقة تم غسل البوليمر الناتج بميثانول حمضي (٥٠ مل HCL / ٢,٥ لتر من الميثانول) وفي النهاية بالماء / إيثانول (٤ : ١ حجم / حجم). تم تجفيف البوليمر في ضغط منخفض، عند ٤٠ درجة مئوية لمدة ١٦ ساعة. تم تنفيذ عدة دورات، باستخدام مجموعة من

٥ ظروف التشغيل، وقد تم تحديد ظروف البلمرة في الجدول التالي.

Mw/Mn	Mn	Mw	النشاط	نسبة Fe/DMA	DMA	
					الدورة	ميكرو مول
١,٢	٦٦٠	٧٩٠	٨٩٠	١	٨	١-٣٤
١,٤	٧٢٠	١٠٠٠	٦١٧	١٠	٨٠	٢-٣٤
٢٠,٧	٤٨٢٥	٦٣٠٠٠	٨٩٢	١٠٠	٨٠٠	٣-٣٤
٧٧,٨	١١٠٠	٨٩٠٠٠	١٠٣٠	—	—	C

ملاحظات على الجدول

DMA هي N,N داي ميثيل أنيلين

يتم التعبير عن النشاط كبوليمر لمعدن انتقالي G مل مول^{-١} ساعة^{-١} بار^{-١}

C = اختبار مقارن بدون استخدام DMA

١٠ الأمثلة من ٣٥ إلى ٣٨

توضح هذه الأمثلة تحضير المحفزات الداعمة بما يتفق مع الاختراع الحالي واستخدامها في

بلمرة الإيثيلين في ظروف بلمرة "الملاط".

المثال ٣٥

٣٥ - ١ تحضير ٢، ٦ - داي أسيتيل بيريدين بيس (٢، ٤، ٦ - تراي ميثيل أنيل) حديد كلوريد

١٥ محمول على MAO / سيليكات

تم تسخين مادة تحميل السيليكا (الدرجة ES70 X تم الحصول عليها من Crsofield) في جو من النيتروجين المتدفق عند ٢٥٠ درجة مئوية لمدة ١٦ ساعة. تم وضع عينه من هذه السيليكا في أنبوب Schlenk وتمت إضافة ١,٧٨ مولار من ميثيل ألومينو كسان (MAO) تم الحصول عليه من شركة Witco) إليه لتكوين ملاط. تم تسخين الملاط لمدة ٤ ساعات عند ٥٠ درجة مئوية قبل تركه لمدة ١٠ أيام في درجة حرارة الغرفة. تم بعد ذلك إزالة المادة الطافية الموجودة أعلى السيليكا كما تم غسل السيليكا / MAO ٣ مرات بالتولوين (١٠ مل) في درجة حرارة الغرفة، مع إزالة المحلول الطافي في كل مرة. تم عمل ملاط من معقد ٢، ٦ - داي أسيتيل بيريدين بيس (٢، ٤، ٦ - تراي ميثيل أنيل) حديد كلوريد (٠,١٠١ جرام) في تولوين (٢٠ مل) في درجة حرارة الغرفة، وتمت إضافته إلى السيليكا / MAO. تم رج الخليط من وقت لآخر لأكثر من ساعة. تمت إزالة المحلول الطافي كما تم غسل معقد MAO / Fe الناتج المحمول على السيليكا بالتولوين إلى مرات الغسيل الأولية، والتي كان لونها يميل إلى البرتقالي الخفيف، ثم أصبحت لا لون لها. تم تجفيف المحفز الصلب المحمول على السيليكا وتجفيفه في حيز من الفراغ عند ٥٠ درجة مئوية.

٣٥ - ٢ بلمرة الإيثيلين

- ١٥ تم تسخين مفاعل سعته لتر واحد في نيتروجين متدفق (٢ لتر/ دقيقة) لمدة ساعة عند ٩٥ درجة مئوية. تم تبريد المفاعل إلى ٤٠ درجة مئوية وإضافة ٥٠٠ مل من أيزو بيوتان. تمت زيادة درجة حرارة المفاعل إلى ٨٠ درجة مئوية، وتم السماح للإيثيلين بالدخول إلى المفاعل لتوفير ضغط جزئي مقداره ١٠ بار. تم وضع المحفز المحمول المحضر في المثال ٣٥ - ١ السابق (٠,٢٠١ جرام، على هيئة ملاط في ١٠ مل من التولوين) في جو من النيتروجين مع الأخذ في الاعتبار زيادة ضغط المفاعل عند التحكم في ضغط المفاعل في أثناء اختبار البلمرة. تم إنهاء
- ٢٠

الاختبار بعد ساعة واحدة كما تم تجفيف البوليمر في حيز من الفراغ عند ٤٠ درجة مئوية. تم الحصول على ٥,٩ جرام من البوليمر. أشار تحليل البوليمر بـ GPC إلى أن M_n و M_w هي ١٢٤٠٠٠ و ١٥٠٠٠ على الترتيب.

٣٥ - ٣ بلمرة الإيثيلين

٥ تم تسخين مفاعل بسعة لتر واحد في نيتروجين متدفق لمدة ٣ ساعات عند ٨٠ درجة مئوية. تم تبريد المفاعل إلى أقل من ٣٠ درجة مئوية ثم إضافة ٥٠٠ مل من أيزوبيوتان. تمت إضافة تراي ميثيل ألومنيوم (٣ مل من ٢ مولار في هكسانات) إلى المفاعل وتم تسخين ذلك إلى ٨٠ درجة مئوية. زاد الضغط في المفاعل إلى ١٣,٨ بار ثم تم إدخال الإيثيلين لتوفير ضغط إجمالي يبلغ ٢٣,٨ بار. تم إدخال المحفز المحمول المحضر في المثال ٣٥ - ١ السابق (٠,٢٠١ جرام من ملاط مادة المحفز المحمول الصلبة في التولوين) إلى المحول تحت النيتروجين مما يؤدي إلى زيادة ضغط المفاعل إلى ٢٥,٤ بار. كان نشاط المحفز زائداً إلى حد عند مدخل تدفق الإيثيلين للاحتفاظ بالضغط ثابت ولهذا تم السماح له بالانخفاض إلى ٢٣,٢ بار. تم تقييم ضغط الإيثيلين الموجود في المفاعل لأغلبية البلمرة بأنه ٧,٨ بار. تم إنهاء الاختبار بعد ١,٧٥ ساعة كم اتم غسل البوليمر بالميثانول / HCL (٢,٥ لتر / ٥٠ مل)، ثم بالماء / إيثانول (٤ : ١ حجم / حجم) وتجفيفه في حيز من الفراغ عند ٤٠ درجة مئوية. تم الحصول على ١٦٦ جرام من البوليمر الجاف. أشار تحليل البوليمر بـ GPC إلى أن M_n و M_w هو ١٨٢٠٠٠ و ١١٠٠٠ على الترتيب.

المثال ٣٦

٣٦ - ١ تحضير ٢, ٦ - داي أسيتيل بيريدين بيس (٢, ٤, ٦ تراي ميثيل أنيل) حديد كلوريد

٢٠ محمول على MAO / سيليكات

تم غسل جزء (تقريباً ١ - ١,٥ جرام) من المحفز المحمول المحضر في المثال ٣٥ - ١ ب ٥ X ١٠ مل من أجزاء متساوية من التولوين عند ١٠٠ درجة مئوية. كان للغسولات المبدئية لون برتقالي غامق ثم أصبح هذا اللون أقل وفاتح اللون. تم تجفيف المادة الصلبة في حيز من الفراغ عند ١٠٠ درجة مئوية لتوفير محفز محمول كمادة صلبة حرة التدفق.

٥ ٣٦ - ٢ بلمرة الإيثيلين

تم تسخين مفاعل سعته ١ لتر في جو من النيتروجين المتدفق لمدة ساعة واحدة عند ٧٥ درجة مئوية. تمت إضافة تراي ميثيل ألومنيوم (٣ مل من ٢ مولار من الهكسانات) إلى المفاعل الذي تم تبريده بعد ذلك إلى ٥٠ درجة مئوية. تمت إضافة الأيزو بيوتان (٥٠٠ مل) إلى المفاعل مع زيادة درجة الحرارة إلى ٧٦ درجة مئوية. زاد ضغط المفاعل بحيث أصبح بإجمالي ٢١ بار (٨ بار إيثيلين). تم وضع المحفز المحمول المحضر في المثال ٢٦ - ١ السابق (ملاط من ٠,١١ جرام في تولوين) إلى المفاعل مع الأخذ في الاعتبار زيادة الضغط في أثناء التحكم في ضغط المفاعل عند إجراء الاختبار. تمت زيادة الضغط إلى ٨٠ درجة مئوية. وبعد ساعة واحدة، تم وضع جزء آخر من نفس المحفز (ملاط من ٠,٢٢ جرام في هكسان) مع استمرار الاختبار لمدة ٣,٥ ساعة أخرى. تم الحصول على ٢٥ جرام من البوليمر. أشار تحليل البوليمر من خلال GPC إلى أن Mw و Mn هما ٣٤٣٠٠٠ و ٣٥٠٠٠ على الترتيب.

المثال ٣٧

٣٧ - ١ تحضير ٢, ٦ - داي أسيتيل بيريدين بيس (٢, ٤, ٦ تراي ميثيل أنيل) حديد داي

كلوريد محمول على MAO / سيليكات

تمت إضافة ميثيل ألومينوكسان (٢٤ مل من ١,٧٨ مولار في تولوين، محمول على Witco) إلى السيليكات (٥ جرام من الدرجة ES 70X تم الحصول عليه من شركة Crosfield) تم تسخينه تحت

نيتروجين متدفق عند ٢٥٠ درجة مئوية. م تسخين السيليكا / MAO عند ٨٠ درجة مئوية لمدة ساعة قبل غسله بالتولوين (٥ X ١٠ مل بأجزاء متساوية) تم استخدام نصف ملاط السيليكا / MAO الناتج، بعد تبريده إلى درجة حرارة الغرفة، للمرحلة التالية من تحضير المحفز (تم وضع النصف الآخر جانبا لاستخدامه في المثال ٣٨). تم عمل ملاط من ٢، ٦ - داي أسيتيل بيردين بيس (٢، ٤، ٦ تراي ميثيل أنيل) حديد داي كلوريد (٧٣ مجم) في تولوين مع نقل نصف جزء السيليكا / MAO / تولوين وتركه للتفاعل لمدة ساعتين مع تقلبيه من حين لآخر. تم غسل معقد سيليكا / MAO / الحديد بالتولوين (٣ X ١٠ مل بأجزاء متساوية) في درجة حرارة الغرفة ثم بالهكسان (٢ X ١٠ مل بأجزاء متساوية) في درجة حرارة الغرفة أيضا لإزالة التولوين قبل غسله في النهاية بالهكسان عند ٨٠ درجة مئوية (٣ X ١٠ مل بأجزاء متساوية). تم تجفيف المادة الصلبة المحفزة المحمولة في حيز من الفراغ في درجة حرارة الغرفة. احتوت المادة الصلبة على ٠,١٠٧ نسبة بالوزن من الحديد.

٣٧ - ٢ بلمرة الإيثيلين

تم تسخين مفاعل سعته ١ لتر في نيتروجين متدفق لمدة ساعة واحدة عند ٨٠ درجة مئوية. تم تبريد المفاعل إلى أقل من ٣٠ درجة، ثم تمت إضافة ٥٠٠ مل من أيزو بيو تان. تم تسخين المفاعل إلى ٧٧ درجة مئوية وتمت زيادة الضغط إلى ١٣,٨ بار. تمت إضافة الإيثيلين لتوفير ضغط إجمالي مقداره ٢١,٨ بار (٨ بار إيثيلين). تمت إضافة تراي أيزو بيو تيل ألومنيوم (٥ مل من ١ مولار في هكسانات) إلى المفاعل وبعد ٢٠ دقيقة تم وضع المحفز المحمول المحضر في المثال ٣٧ - ١ السابق (٠,١٤ جرام في ملاط الهكسان) إلى المفاعل مع الأخذ في الاعتبار زيادة الضغط عند التحكم في ضغط المفاعل في أثناء الاختبار. تمت زيادة درجة الحرارة إلى ٨٠ درجة مئوية. بعد ٥ ساعات تم إنهاء عملية البلمرة، وتم الحصول على ١٣٨ جرام من

البوليمر. أشار تحليل البوليمر من خلال GPC إلى أن Mw و Mn هما ٥٦٧٠٠٠ و ٥٣٠٠٠٠ على الترتيب. احتوى البوليمر الناتج على ١,٠٢ جزء بالمليون من الحديد الناتج من المحفز.

٣٧ - ٣ بلمرة الإيثيلين

٥ تم تسخين مفاعل سعته ١ لتر في جو من النيتروجين المتدفق لمدة ساعة واحدة عند ٧٨ درجة مئوية. ثم تم تبريده إلى أقل من ٣٠ درجة مئوية. تمت إضافة الأيزو بيوتان (٥٠٠ مل). تمت إضافة تراي أيزو بيوتيل ألومنيوم (٣ مل من ١ مولار في هكسانات) إلى المفاعل الذي تم تسخينه إلى ٧٨ درجة مئوية، زاد الضغط إلى ١٢,١ بار. تمت إضافة الإيثيلين لتوفير إجمالي ضغط مقداره ٣٢,٠ بار (١٩,٩ بار إيثيلين). تم وضع المحفز المدعوم المحضر في المثال ٣٧ - ١ السابق (٠,٠٩٢٥ جرام، ملاط في هكسان) في المفاعل وتم التحكم في إجمالي الضغط بحيث يصبح ٣١,٢ بار. تم تقييم ضغط الإيثيلين في أثناء البلمرة بحيث أصبح ١٩,١ بار. تم السماح باستمرار البلمرة لمدة ٨٠ دقيقة. تم الحصول على ١٨١ جرام من البوليمر. أشار تحليل البوليمر بـ GPC أن Mw و Mn هما ٥٩٥٠٠٠ و ٤٤٠٠٠٠ على الترتيب. احتوى البوليمر ٠,٥١ جزء بالمليون من الحديد الناتج من المحفز.

٣٧ - ٤ بلمرة الإيثيلين

١٥ تم تسخين ١ لتر من المفاعل في نيتروجين متدفق لمدة ساعة عند ٨٠ درجة مئوية قبل تبريده إلى أقل من ٣٠ درجة مئوية. تمت إضافة تراي أيزو بيوتيل ألومنيوم (٣ مل من ١ مولار في هكسانات) إلى المفاعل ثم تبع ذلك إضافة ٥٠٠ مل من أيزو بيوتان. تم تسخين المفاعل إلى ٧٨ درجة مئوية وزيادة الضغط إلى ١٣,٥ بار. تمت إضافة الإيثيلين لتوفير إجمالي ضغط مقداره ١٧,٦ بار (٤,١ بار إيثيلين). تم وضع المحفز المحمول المحضر في المثال ٣٧ - ١ السابق (٠,١٥ جرام، وملاط في هكسان) إلى المفاعل. تم تقييم ضغط الإيثيلين في أثناء البلمرة بحيث

يصبح تقريبا ٤,٧ بار. تم السماح باستمرار البلمرة لمدة ٨٠ دقيقة. تم الحصول على ٢١ جرام من البوليمر. أشار تحليل البوليمر بـ GPC إلى أن Mw و Mn هما ٣٤٧٠٠٠ و ٢٦٠٠٠ على الترتيب.

المثال ٣٨

٥ ٣٨ - ١ تحضير ٢، ٦ - داي أسيتيل بيريدين بيس (٢، ٦ - داي أيزو بروبيل أنيل) كوبلت داي كلوريد محمول على MAO / سيليكات

تم تجفيف النصف الثاني من السيليكات / MAO الذي تم عمله في المثال ٣٧ - ١ في حيز من الفراغ. تم وضع كمية متساوية من السيليكات / MAO الجافة (١ جرام) في أنبوب Schlenk مع إضافة ٢، ٦ - داي أسيتيل بيريدين بيس (٢، ٦ - داي أيزو بروبيل أنيل) كوبلت داي كلوريد (٤٠ مجم) كمسحوق جاف. تمت بعد ذلك إضافة الهكسان (١٠ مل) إلى أنبوب Schlenk وعمل ملاط من معقد الكوبلت والسيليكات لمدة ساعة في درجة حرارة الغرفة. تم تجفيف الخليط في حيز من الفراغ لترك المحفز المحمول الناتج كمادة جافة، وكمسحوق حر التدفق.

٣٨ - ٢ بلمرة الإيثيلين

١٥ تم تسخين مفاعل سعته ١ لتر في نيتروجين متدفق لمدة ساعة عند ٨٠ درجة مئوية قبل تبريده إلى ٣٠ درجة مئوية. تمت إضافة الهكسان (٢٥٠ مل) وتراي أيزو بيوتيل ألومنيوم (٣ مل من ١ مولار في هكسانات) و ٢٥٠ مل من أيزو بيوتان إلى المفاعل. تم تسخين المفاعل إلى ٨٠ درجة مئوية، مع زيادة الضغط إلى ٧,١ بار. تمت إضافة الإيثيلين لتوفير ضغط إجمالي ١٩,٢ بار (١٢,١ بار إيثيلين). تم وضع المحفز المحمول الذي تم تحضيره قبل ذلك (٠,٢٤٥ جرام، في ملاط مع الهكسان) في المفاعل مع الأخذ في الاعتبار زيادة الضغط عند التحكم في ضغط

المفاعل أثناء الاختبار. تم السماح باستمرار البلمرة لمدة ٣٣٠ دقيقة، تم الحصول على ٣,٣ جرام من البوليمر. أظهر تحليل البوليمر بـ GPC أن $M_w = ٥٣٠٠$ و $M_n = ١٥٠٠$.

المثال ٣٩

بلمرة الإيثيلين في طور الملاط باستخدام المحفز المحمول

٥ تم تنفيذ سلسلة من اختبارات البلمرة باستخدام المحفز المعتمد على ٢، ٦ - داي أسيتيل بيريدين بيس (٢، ٤، ٦ - تراي ميثيل أنيل) حديد داي كلوريد.

المثال ٣٩ - ١

١٠ تم تسخين مفاعل سعته ١ لتر في نيتروجين متدفق لمدة ساعة عند ٨٠ درجة مئوية قبل تبريده إلى ٣٠ درجة مئوية. تمت إضافة أيزو بيوتان (٥٠٠ مل) ثم تراي أيزو بيوتيل ألومنيوم (٣ مل من ١ مولار في هكسانات) إلى المفاعل. تم تسخين المفاعل إلى ٧٨ درجة مئوية، مع زيادة الضغط إلى ١٣,٢ بار. تمت إضافة الإيثيلين لتوفير ضغط إجمالي قدره ٢٦,٢ بار. تم وضع المحفز المذكور في المثال ٣٧ - ١ (٠,٠٩٧ جرام، في ملاط مع الهكسان) مع التحكم في ضغط المفاعل عند ٢٦,٠ بار أثناء الاختبار (قدر ضغط الإيثيلين تقريبا بـ ١٢,٨ بار) مع ضبط درجة الحرارة عند ٨٠ درجة مئوية. تم السماح باستمرار البلمرة لمدة ٦٠ دقيقة، تم الحصول على ٧٨ جرام من البوليمر. أظهر تحليل البوليمر بـ GPC أن M_w و M_n كانا ٥٢٨٠٠٠ و ٤٠٠٠٠ على الترتيب.

المثال ٣٩ - ٢

٢٠ تم تسخين مفاعل سعته ١ لتر في نيتروجين متدفق لمدة ساعة عند ٨٠ درجة مئوية قبل تبريده إلى ٣٠ درجة مئوية. تمت إضافة أيزو بيوتان (٥٠٠ مل) ثم تراي أيزو بيوتيل ألومنيوم (٣ مل من ١ مولار في هكسانات) إلى المفاعل. تم تسخين المفاعل إلى ٧٨ درجة مئوية، مع زيادة

الضغط إلى ١٣,٤ بار. تمت إضافة الإيثيلين لتوفير إجمالي ضغط ٢١,٢ بار. تم وضع المحفز المذكور في المثال ٣٧ - ١ (٠,١٢٤ جرام، في ملاط مع الهكسان) في المفاعل. قدر ضغط الإيثيلين تقريبا ٨,١ بار أثناء عملية البلمرة مع ضبط درجة الحرارة عند ٨٠ درجة مئوية. تم السماح باستمرار البلمرة لمدة ٦٠ دقيقة، تم الحصول على ٤٧ جرام من البوليمر. أظهر تحليل البوليمر بـ GPC أن M_n و M_w كانا ٣٧٦٠٠٠ و ٤٠٠٠٠ على الترتيب.

المثال ٣٩ - ٣

تم تسخين مفاعل سعته ١ لتر في نيتروجين متدفق لمدة ساعة عند ٨٠ درجة مئوية قبل تبريده إلى ٣٠ درجة مئوية. تراهي أيزو بيوتيل ألومنيوم (٣ مل من ١ مولار في هكسانات) إلى المفاعل ثم تمت إضافة أيزو بيوتان (٥٠٠ مل). تم تسخين المفاعل إلى ٧٨ درجة مئوية، مع زيادة الضغط إلى ١٣,٠ بار. تمت إضافة الإيثيلين لتوفير إجمالي ضغط ٢٦,٠ بار. تم وضع المحفز المذكور في المثال ٣٧ - ١ (٠,٠٩٦٦ جرام، في ملاط مع الهكسان و ٠,٢٥ مل من NN داي ميثيل انيلين لمدة ٢٠ دقيقة) في المفاعل. تم السماح لضغط المفاعل بالانخفاض إلى ٢٢,٥ بار لتقليل نشاط المحفز. بلغ ضغط الإيثيلين في المفاعل في أغلب الوقت أثناء عملية البلمرة ٩,٠ بار. تم السماح باستمرار البلمرة لمدة ٦٠ دقيقة، تم الحصول على ٨٨ جرام من البوليمر. أظهر تحليل البوليمر بـ GPC أن M_n و M_w كانا ٤٣٠٠٠٠ و ٣٥٠٠٠٠ على الترتيب.

المثال ٣٩ - ٤

تم تسخين مفاعل سعته ١ لتر في نيتروجين متدفق لمدة ساعة عند ٨٠ درجة مئوية قبل تبريده إلى ٣٠ درجة مئوية. تراهي أيزو بيوتيل ألومنيوم (٣ مل من ١ مولار في هكسانات) إلى المفاعل ثم تمت إضافة أيزو بيوتان (٥٠٠ مل). تم تسخين المفاعل إلى ٧٨ درجة مئوية، مع

زيادة الضغط إلى ١٢,٧ بار. تمت إضافة الإيثيلين لتوفير إجمالي ضغط ١٤,٧ بار. تم وضع المحفز المذكور في المثال ٣٧ - ١ (٠,١٠٤ جرام، في ملاط مع الهكسان) في المفاعل. بلغ ضغط الإيثيلين في المفاعل في أثناء عملية البلمرة ٢,٢ بار. تم السماح باستمرار البلمرة لمدة ٦٠ دقيقة، تم الحصول على ٤,٨ جرام من البوليمر. أظهر تحليل البوليمر — GPC أن Mw و Mn كانا ٣٤٠٠٠٠ و ٣٦٠٠٠٠ على الترتيب.

المثال ٤٠

٤٠ - ١ تحضير ٢, ٦ - داي أسيتيل بيريدين بيس (تراي فينيل ميثيل أمين) إلى محلول من ٢, ٦ - داي أسيتيل بيريدين (٠,٣٤ جرام، ٢,١ مل مول) في تولوين (٧٥ مل) تمت إضافة تراي فينيل ميثيل أمين (١,٢٠ جرام، ٤,٦ مل مول). وبعد إضافة مونو هيدرات حمض السلفونيك تولوين (٠,٠٥ جرام) تم إرجاع المحلول على مدار الليل عبر جهاز Dean - Stark. عند التبريد إلى درجة حرارة الغرفة تمت إزالة المكونات الطيارة الخاصة بخليط التفاعل في حيز من الفراغ وتبلر الانتج من الميثانول. تم ترشيح المنتج، وغسله بالميثانول البارد وتجفيفه في فرن فراغي (٣٠ درجة مئوية) على مدار الليل. كان الناتج ١,٠٢ جرام (٣٣ %).

٤٠ - ٢ تحضير ٢, ٦ - داي أسيتيل بيريدين بيس (تراي فينيل ميثيل إيمين) FeBr

١٥ تمت إذابة FeBr (٠,١٨٢ جرام، ٠,٨٤ مل مول) في n - بيوتانول ساخن (٣٠ مل) عند ٨٠ درجة مئوية وتمت إضافة ٢, ٦ - داي أسيتيل بيريدين بيس (تراي فينيل ميثيل أمين) (٠,٦٠ جرام، ٠,٩٣ مل مول) على عدة أجزاء. تحول خليط التفاعل إلى اللون الأرجواني. بعد التقليب عند ٨٠ درجة مئوية لمدة ٦٠ دقيقة، تم السماح بتبريد المحلول إلى درجة حرارة الغرفة. تم استمرار التقليب لمدة ٢٥ ساعة. تمت إزالة المكونات المتطايرة من المحلول تحت ضغط

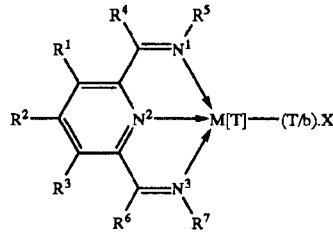
منخفض كما تم غسل المادة الأرجوانية الناتجة بالبنتان (٢ X ٢٠ سم^٢) وتجفيفها في حيز من الفراغ. كان الناتج ٠,٣٦٢ جرام (٦٤ ٪ من النظري).

٤٠ - ٣ اختبار البلمرة

- تم تنفيذ اختبار بلمرة باستخدام الإجراء التالي. تمت إضافة محفز ٢، ٦ - داي أسيتيل بيريدين بيس (تراي فينيل ميثيل أمين) FeBr (٠,٠٠٨ ملي مول) إلى أنبوب Schlenk، وتعليقه في التولوين (١٥ مل) والمحفز المشترك ميثيل ألوموكسان (MAO) لتوفير نسبة مولارية من Fe : MAO بمقدار ١ : ١٠٠٠. تم شطف الأنبوب بالإيثيلين وتم تقليب المحتويات ميكانيكياً والحفاظ عليها تحت ١ بار من الإيثيلين على مدار فترة البلمرة. بعد ٩٠ دقيقة تم إنهاء البلمرة من خلال إضافة كلوريد الهيدروجين المائي. تم ترشيح البولي إيثيلين الصلب الناتج، وغسله بالميثانول وتجفيفه في فرن فراغي عند ٥٠ درجة مئوية. كان ناتج البولي إيثيلين ٠,١٨٥ جرام. ١٠ توافق ذلك مع نشاط محفز مقدراه ١٦ جرام مل مول^{-١} ساعة^{-١} بار^{-١}. لم يتم إجراء أية محاولات لقياس كمية أي بوليمر ذائب يمكن أن يكون قد نتج في هذا المثال.

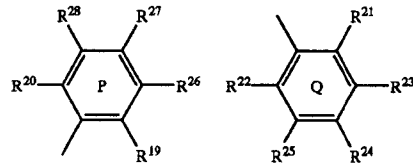
عناصر الحماية

- ١ - عملية لإجراء بلمرة مشتركة لمونمرات قابلة للبلمرة تشتمل على ملامسة اثنين أو
- ٢ أكثر من المونمرات القابلة للبلمرة التي يتم اختيارها من المجموعة التي تتكون من
- ٣ إيثيلين، وبروبيلين و ١ - بيوتين، و ١ - هكسين، و ٤ - ميثيل بنتين - ١، وأوكتين،
- ٤ وميثيل ميثاكريلات، وميثيل أكريلات وبيوتيل أكريلات، وأكريلونيتريل، وأسيئات
- ٥ الفينيل وستيرين في ظروف بلمرة باستخدام محفز بلمرة تشتمل على:
- ٦ (٣) مركب من معدن انتقالي يحتوي على النيتروجين وله الصيغة B التالية
- ٧ (٤) كمية نشطة من مركب منشط يتم اختياره من مركبات عضوية تحتوي
- ٨ على الألومنيوم ومركبات الهيدروكربيل بورون
- ٩ الصيغة B



- ١١ حيث M[T] هي واحدة من Fe [III] أو Fe [II] أو Co [I] أو Co [II] أو Co [III] أو
- ١٢ Ru [III] أو Ru [IV] أو Mn [I] أو Mn [II] أو Mn [III] أو Mn [IV]. و
- ١٣ X تمثل ذرة أو مجموعة مرتبطة من ناحية التكافؤ أو الأيونات مع المعدن الانتقالي
- ١٤ M، و T هي الحالة المؤكسدة من المعدن الانتقالي M، و b هي تكافؤ الذرة أو المجموعة
- ١٥ X، وكل من R¹ و R³ و R و R⁶ يتم اختيارها بشكل مستقل من الهيدروجين، أو

- ١٦ الهالوجين أو الهيدروكربيل، أو هيدروكربيل به استبدال، أو هيدروكربيل غير
١٧ متجانس أو هيدروكربيل غير متجانس به استبدال؛
١٨ وبذلك (١):
١٩ عندما تكون M هي Fe أو Co أو Ru فإن R و R يتم اختيارهما بشكل مستقل من
٢٠ الهيدروجين أو الهالوجين أو الهيدروكربيل أو هيدروكربيل به استبدال أو هيدروكربيل
٢١ غير متجانس أو هيدروكربيل غير متجانس به استبدال، وعندما يكون أي اثنين أو أكثر
٢٢ من $R^1 - R$ هما هيدروكربيل، أو هيدروكربيل به استبدال، أو هيدروكربيل غير
٢٣ متجانس أو هيدروكربيل غير متجانس به استبدال، فإنها يمكن أن ترتبط لتكوين واحدة
٢٤ أو أكثر من مجموعات الاستبدال الحلقية،
٢٥ أو بذلك (٢)
٢٦ عندما تكون M هي Fe أو Co أو Mn أو Ru فإن R تتمثل في المجموعة "P" و R
٢٧ تتمثل في المجموعة Q على النحو التالي:



٢٨

- ٢٩ حيث R^1 إلى R يتم اختيارها بشكل مستقل من الهيدروجين، أو الهالوجين أو
٣٠ الهيدروكربيل أو هيدروكربيل به استبدال أو هيدروكربيل غير متجانس أو
٣١ هيدروكربيل غير متجانس به استبدال، حيث يكون أي اثنين أو أكثر من R^1 إلى R ،
٣٢ R^6 و R^1 إلى R هيدروكربيل أو هيدروكربيل به استبدال أو هيدروكربيل غير
٣٣ متجانس أو هيدروكربيل غير متجانس به استبدال، حيث يكون هذان الاثنان المذكوران
٣٤ أو أكثر مرتبطين لتكوين واحدة أو أكثر من مجموعات الاستبدال الحلقية، شريطة أن

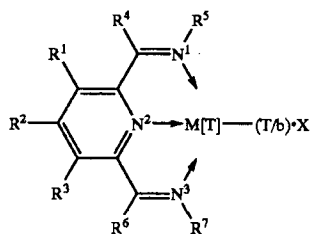
- ٣٥ تكون واحدة على الأقل من R^1 و R^0 و R^1 و R هي الهيدروكربيل أو هيدروكربيل
- ٣٦ به استبدال أو هيدروكربيل غير متجانس أو هيدروكربيل غير متجانس به استبدال
- ٣٧ عندما لا يكون أي من النظامين الحلقيين P أو Q يشكل جزءا من نظام حلقي مندمج
- ٣٨ متعدد المجموعات العطرية،
- ٣٩ أو بذلك (٣):
- ٤٠ عندما تكون M هي Fe أو Co أو Mn أو Ru فإن R تكون مجموعة لها الصيغة
- ٤١ $NR^{29}R^{30}$ و R هي مجموعة لها الصيغة $NR^{31}R^{32}$ حيث R إلى R^3 يتم اختيارها
- ٤٢ بشكل مستقل من الهيدروجين أو الهالوجين أو الهيدروكربيل، أو هيدروكربيل به
- ٤٣ استبدال، أو هيدروكربيل غير متجانس أو هيدروكربيل غير متجانس به استبدال؛
- ٤٤ عندما يكون أي اثنين أو أكثر من R^1 إلى R ، R^6 و R إلى R^3 هي الهيدروكربيل
- ٤٥ أو هيدروكربيل به استبدال أو هيدروكربيل غير متجانس أو هيدروكربيل غير متجانس
- ٤٦ به استبدال، حيث يكون هذان الاثنان المذكوران أو أكثر مرتبطين لتكوين واحدة أو
- ٤٧ أكثر من مجموعات الاستبدال الحلقية.

- ١ ٢ - عملية طبقا لعنصر الحماية ١، حيث يكون مركب الصيغة M[T] B هو Ru[II]
- ٢ أو Ru[III] أو Ru[IV] أو Mn[I] أو Mn[II] أو Mn[III] أو Mn[IV].

- ١ ٣ - عملية طبقا لعنصري الحماية ١ أو ٢، حيث يشتمل المركب المنشط على تراي
- ٢ ألكيل ألومنيوم، أو ألوموكسان أو داي ميثيل فينيل أمونيوم تترا (فينيل) بورات، أو
- ٣ تراي ثلثا (فينيل) بورات، أو تراي فينيل بورون، أو داي ميثيل فينيل أمونيوم تترا
- ٤ (بنتافلوروفينيل) بورات، أو صوديوم تتراكسيس [(بيس - ٣، ٥ - تراي فلورو ميثيل)
- ٥ فينيل] بورات، أو تراي ثلثا (بنتافلورو فينيل) بورات أو تريس (بنتافلورو فينيل)
- ٦ بورون.

- ١ ٤ - عملية طبقاً لعنصر الحماية ١ حيث يتم إجراء بلمرة مشتركة للإيثيلين مع ١ -
- ٢ أولفين آخر يتم اختياره من البروبيلين، و ١ - بيوتين، و ١ - هكسين، و ٤ - ميثيل
- ٣ بنتين - ١ وأوكتين.
- ١ ٥ - عملية طبقاً لعنصر الحماية ١ حيث تتم إضافة غاز الهيدروجين إلى البلمرة
- ٢ للتحكم في متوسط الوزن المولاري للبوليمر الذي تم إنتاجه.
- ١ ٦ - عملية طبقاً لعنصر الحماية ١ حيث تكون درجة حرارة البلمرة في مدى من ٥٠
- ٢ إلى ١٢٠ درجة مئوية، ويتراوح الضغط في مدى من ١٠ إلى ٥٠ بار.
- ١ ٧ - عملية طبقاً لعنصر الحماية ١ حيث تكون ظروف البلمرة هي طور المحلول، أو
- ٢ طور الملائط أو الطور الغازي.
- ١ ٨ - عملية لإجراء بلمرة لمركبات ١ - أولفين، تشتمل على ملامسة أولفين مونومري
- ٢ في ظروف بلمرة مع محفز بلمرة تشتمل على:
- ٣ (٣) مركب من معدن انتقالي يحتوي على النيتروجين وله الصيغة B التالية
- ٤ (٤) كمية نشطة من مركب منشط يتم اختياره من مركبات عضوية تحتوي
- ٥ على الألومنيوم ومركبات الهيدروكربيل بورون

٦ الصيغة B



٧

٨ حيث $M[T]$ هي واحدة من $Fe [III]$ أو $Fe [II]$ أو $Co [I]$ أو $Co [III]$ أو $Co [III]$ أو

٩ $Ru [II]$ أو $Ru [III]$ أو $Ru [IV]$ أو $Mn [I]$ أو $Mn [II]$ أو $Mn [III]$ أو $Mn [IV]$.

١٠ و X تمثل ذرة أو مجموعة مرتبطة من ناحية التكافؤ أو الأيونات مع المعدن الانتقالي

١١ M ، و T هي الحالة المؤكسدة من المعدن الانتقالي M ، و b هي تكافؤ الذرة أو المجموعة

١٢ X ، وكل من R^1 و R و R^3 و R و R^6 يتم اختيارها بشكل مستقل من الهيدروجين، أو

١٣ الهالوجين أو الهيدروكربيل، أو هيدروكربيل به استبدال، أو هيدروكربيل غير

١٤ متجانس أو هيدروكربيل غير متجانس به استبدال؛

١٥ وبذلك (١):

١٦ عندما تكون M هي Fe أو Co أو Ru فإن R و R يتم اختيارهما بشكل مستقل من

١٧ الهيدروجين أو الهالوجين أو الهيدروكربيل أو هيدروكربيل به استبدال أو هيدروكربيل

١٨ غير متجانس أو هيدروكربيل غير متجانس به استبدال، وعندما يكون أي اثنين أو أكثر

١٩ من $R^1 - R$ هما هيدروكربيل، أو هيدروكربيل به استبدال، أو هيدروكربيل غير

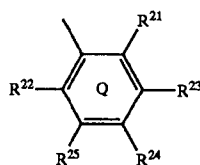
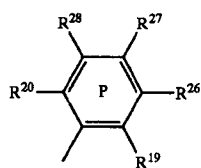
٢٠ متجانس أو هيدروكربيل غير متجانس به استبدال، فإنها يمكن أن ترتبط لتكوين واحدة

٢١ أو أكثر من مجموعات الاستبدال الحلقية،

٢٢ أو بذلك (٢):

٢٣ عندما تكون M هي Fe أو Co أو Mn أو Ru فإن R تتمثل في المجموعة "P" و R

٢٤ تتمثل في المجموعة Q على النحو التالي:



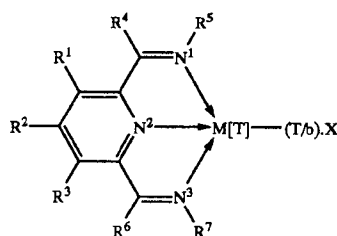
٢٥

- ٢٦ حيث R^1 إلى R يتم اختيارها بشكل مستقل من الهيدروجين، أو الهالوجين أو
- ٢٧ الهيدروكربيل أو هيدروكربيل به استبدال أو هيدروكربيل غير متجانس أو
- ٢٨ هيدروكربيل غير متجانس به استبدال، حيث يكون أي اثنين أو أكثر من R^1 إلى R ،
- ٢٩ R^6 و R^1 إلى R هيدروكربيل أو هيدروكربيل به استبدال أو هيدروكربيل غير
- ٣٠ متجانس أو هيدروكربيل غير متجانس به استبدال، حيث يكون هذان الاثنان المذكوران
- ٣١ أو أكثر مرتبطين لتكوين واحدة أو أكثر من مجموعات الاستبدال الحلقية، شريطة أن
- ٣٢ تكون واحدة على الأقل من R^1 و R^0 و R^1 و R هي الهيدروكربيل أو هيدروكربيل
- ٣٤ به استبدال أو هيدروكربيل غير متجانس أو هيدروكربيل غير متجانس به استبدال
- ٣٥ عندما لا يكون أي من النظامين الحلقيين P أو Q يشكل جزءا من نظام حلقي مندمج
- ٣٦ متعدد المجموعات العطرية،
- ٣٧ أو بذلك (٣):
- ٣٨ عندما تكون M هي Fe أو Co أو Mn أو Ru فإن R تكون مجموعة لها الصيغة
- ٣٩ $NR^{29}R^{30}$ و R هي مجموعة لها الصيغة $NR^{31}R^{32}$ حيث R إلى R^3 يتم اختيارها
- ٤٠ بشكل مستقل من الهيدروجين أو الهالوجين أو الهيدروكربيل، أو هيدروكربيل به
- ٤١ استبدال، أو هيدروكربيل غير متجانس أو هيدروكربيل غير متجانس به استبدال؛
- ٤٢ عندما يكون أي اثنين أو أكثر من R^1 إلى R ، R^6 و R إلى R^3 هي الهيدروكربيل
- ٤٣ أو هيدروكربيل به استبدال أو هيدروكربيل غير متجانس أو هيدروكربيل غير متجانس
- ٤٤ به استبدال، حيث يكون هذان الاثنان المذكوران أو أكثر مرتبطين لتكوين واحدة أو

- ٤٥ أكثر من مجموعات الاستبدال الحلقية.
- ٤٦ حيث تتميز بأن شروط البلمرة هي شروط بلمرة الطور الغازي، وحيث يكون المحفز
- ٤٧ أو واحد أو أكثر من المكونات المستخدمة لتكوين المحفز يتم وضعها في منطقة تفاعل
- ٤٨ البلمرة في صورة سائلة، مع رش السائل المحتوي على المكون (أو المكونات)
- ٤٩ كقطرات دقيقة في منطقة البلمرة.
- ١ ٩ - عملية طبقاً لعنصر الحماية ١، حيث يتم إجراء عملية البلمرة في ظروف الطبقة
- ٢ المائعية للطور الغازي.
- ١ ١٠ - عملية طبقاً لعنصر الحماية ٩، حيث تتم تغذية الطبقة المائعية بالسائل المتطاير
- ٢ في ظروف تسمح بتبخر السائل في الطبقة ومن ثم يؤدي ذلك إلى امتصاص مزيد من
- ٣ حرارة البلمرة من الطبقة.
- ١ ١١ - عملية طبقاً لعنصر الحماية ١٠، حيث يتم تكثيف السائل المتطاير في مبادل
- ٢ حراري.
- ١ ١٢ - عملية طبقاً لعنصر الحماية ١١، حيث يتم فصل السائل المتطاير المذكور من
- ٢ الغاز المعاد تدويره.
- ١ ١٣ - عملية طبقاً لعنصر الحماية ١٢، حيث يتم رش السائل المتطاير المذكور على
- ٢ الطبقة.

- ١ ١٤ - عملية طبقاً لعنصر الحماية ١١، حيث تتم إعادة تدوير السائل المتطاير المذكور
- ٢ إلى الطبقة مع الغاز المعاد تدويره.
- ١ ١٥ - عملية طبقاً لعنصر الحماية ٩، حيث يحتوي الغاز المتميع الخاص بالطبقة
- ٢ المتميعة على غاز خامل.
- ١ ١٦ - عملية طبقاً لعنصر الحماية ١٥، حيث يشتمل الغاز الخامل على النيتروجين أو
- ٢ البنثان.
- ١ ١٧ - عملية طبقاً لعنصر الحماية ٩، حيث يتم وضع المحفز أو واحد أو أكثر من
- ٢ المكونات المستخدمة لتكوين المحفز، في منطقة مفاعل البلمرة في صورة سائلة، كما
- ٣ يتم رش السائل المحتوي على المكون (أو المكونات) كقطرات دقيقة على منطقة
- ٤ البلمرة.
- ١ ١٨ - عملية لبلمرة مونمرات يمكن بلمرتها، تشتمل على ملاسة مونمر في ظروف
- ٢ بلمرة مع محفز بلمرة تشتمل على:
- ٣ (١) مركب من معدن انتقالي يحتوي على النيتروجين وله الصيغة B التالية،
- ٤ (٢) كمية نشطة من مركب منشط يتم اختياره من مركبات عضوية تحتوي
- ٥ على الألومنيوم ومركبات الهيدروكربيل بورون.

٦ الصيغة B



٧

٨ حيث M[T] هي واحدة من Ru [II] أو Ru [III] أو Ru [IV] أو Mn [I] أو Mn [II]

٩ أو Mn [III] أو Mn [IV]. و X تمثل ذرة أو مجموعة مرتبطة من ناحية التكافؤ أو

١٠ الأيونات مع المعدن الانتقالي M، و T هي الحالة المؤكسدة من المعدن الانتقالي M، و b

١١ هي تكافؤ الذرة أو المجموعة X، وكل من R¹ و R² و R³ و R⁴ و R⁵ و R⁶ يتم اختيارها

١٢ بشكل مستقل من الهيدروجين، أو الهالوجين أو الهيدروكربيل، أو هيدروكربيل به

١٣ استبدال، أو هيدروكربيل غير متجانس أو هيدروكربيل غير متجانس به استبدال؛

١٤ وبذلك (١):

١٥ عندما تكون M هي Ru فإن R و R يتم اختيارهما بشكل مستقل من الهيدروجين أو

١٦ الهالوجين أو الهيدروكربيل أو هيدروكربيل به استبدال أو هيدروكربيل غير متجانس

١٧ أو هيدروكربيل غير متجانس به استبدال، وعندما يكون أي اثنين أو أكثر من R¹ -

١٨ R هما هيدروكربيل، أو هيدروكربيل به استبدال، أو هيدروكربيل غير متجانس أو

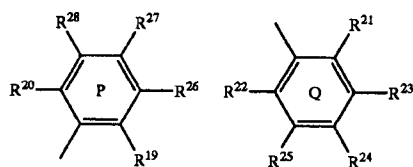
١٩ هيدروكربيل غير متجانس به استبدال، فإنها يمكن أن ترتبط لتكوين واحدة أو أكثر من

٢٠ مجموعات الاستبدال الحلقية،

٢١ أو بذلك (٢):

٢٢ عندما تكون M هي Mn أو Ru فإن R تتمثل في المجموعة "P" و R تتمثل في

٢٣ المجموعة Q على النحو التالي:

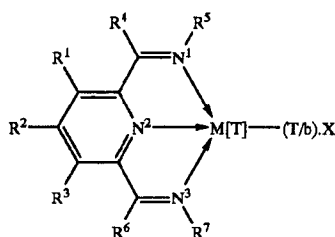


٢٤

- ٢٥ حيث R^1 إلى R يتم اختيارها بشكل مستقل من الهيدروجين، أو الهالوجين أو
- ٢٦ الهيدروكربيل أو هيدروكربيل به استبدال أو هيدروكربيل غير متجانس أو
- ٢٧ هيدروكربيل غير متجانس به استبدال، حيث يكون أي اثنين أو أكثر من R^1 إلى R ،
- ٢٨ R^6 و R^1 إلى R هيدروكربيل أو هيدروكربيل به استبدال أو هيدروكربيل غير
- ٢٩ متجانس أو هيدروكربيل غير متجانس به استبدال، حيث يكون هذان الاثنان المذكوران
- ٣٠ أو أكثر مرتبطين لتكوين واحدة أو أكثر من مجموعات الاستبدال الحلقية، شريطة أن
- ٣١ تكون واحدة على الأقل من R^1 و R^0 و R^1 و R هي الهيدروكربيل أو هيدروكربيل
- ٣٢ به استبدال أو هيدروكربيل غير متجانس أو هيدروكربيل غير متجانس به استبدال
- ٣٣ عندما لا يكون أي من النظامين الحلقيين P أو Q يشكل جزءا من نظام حلقي مندمج
- ٣٤ متعدد المجموعات العطرية،
- ٣٥ أو بذلك (٣):
- ٣٦ عندما تكون M هي Mn أو Ru فإن R تكون مجموعة لها الصيغة $NR^{39}R^{30}$ و R
- ٣٧ هي مجموعة لها الصيغة $NR^{31}R^{32}$ حيث R إلى R^3 يتم اختيارها بشكل مستقل
- ٣٨ من الهيدروجين أو الهالوجين أو الهيدروكربيل، أو هيدروكربيل به استبدال، أو
- ٣٩ هيدروكربيل غير متجانس أو هيدروكربيل غير متجانس به استبدال؛ عندما يكون أي
- ٤٠ اثنين أو أكثر من R^1 إلى R ، R^6 و R إلى R^3 هما هيدروكربيل أو هيدروكربيل به
- ٤١ استبدال أو هيدروكربيل غير متجانس أو هيدروكربيل غير متجانس به استبدال، حيث
- ٤٢ يكون هذان الاثنان المذكوران أو أكثر مرتبطين لتكوين واحدة أو أكثر من مجموعات
- ٤٣ الاستبدال الحلقية.

- ١ ١٩ - عملية طبقاً لعنصر الحماية ١٨، حيث يكون المونمر هو الإيثيلين، أو البروبيلين
- ٢ أو البيوتين أو الهكسين أو الميثيل أو ميثاكريلات، أو ميثيل أكريلات، أو بيوتيل
- ٣ أكريلات، أو أكريلو نيتريل، أو أسيتات الفينيل أو الاستيرين.
- ١ ٢٠ - عملية طبقاً لعنصر الحماية ١٨، حيث تتم إضافة غاز الهيدروجين إلى البلمرة
- ٢ للتحكم في متوسط الوزن الجزيئي للبوليمر الناتج.
- ١ ٢١ - عملية طبقاً لعنصر الحماية ١٨، حيث تكون درجة حرارة البلمرة تتراوح في
- ٢ مدى من ٥٠ إلى ١٢٠ درجة مئوية، ويتراوح الضغط من ١٠ إلى ٥٠ بار.
- ١ ٢٢ - عملية طبقاً لعنصر الحماية ١٨، حيث تكون ظروف البلمرة هي الطور السائل،
- ٢ أو الطور الملاطي أو الطور الغازي.
- ١ ٢٣ - عملية لإجراء بلمرة لمركبات ١ - أولفين، تشتمل على ملاسة أولفين مونمري
- ٢ في ظروف بلمرة الطبقة المائية للطور الغازي مع محفز بلمرة تشتمل على:
- ٣ (١) مركب من معدن انتقالي يحتوي على النيتروجين وله الصيغة B التالية،
- ٤ (٢) كمية نشطة من مركب منشط يتم اختياره من مركبات عضوية تحتوي
- ٥ على الألومنيوم ومركبات الهيدروكربيل بورون

٦ الصيغة B



٧

٨ حيث M[T] هي واحدة من Fe [II] أو Fe [III] أو Co [I] أو Co [II] أو Co [III]

٩ Ru [II] أو Ru [III] أو Ru [IV] أو Mn [I] أو Mn [II] أو Mn [III] أو Mn [IV].

١٠ و X تمثل ذرة أو مجموعة مرتبطة من ناحية التكافؤ أو الأيونات مع المعدن الانتقالي

١١ M، و T هي الحالة المؤكسدة من المعدن الانتقالي M، و b هي تكافؤ الذرة أو المجموعة

١٢ X، وكل من R¹ و R و R³ و R و R⁶ يتم اختيارها بشكل مستقل من الهيدروجين، أو

١٣ الهالوجين أو الهيدروكربيل، أو هيدروكربيل به استبدال، أو هيدروكربيل غير

١٤ متجانس أو هيدروكربيل غير متجانس به استبدال؛

١٥ وبذلك (١):

١٦ عندما تكون M هي Fe أو Co أو Ru فإن R و R يتم اختيارهما بشكل مستقل من

١٧ الهيدروجين أو الهالوجين أو الهيدروكربيل أو هيدروكربيل به استبدال أو هيدروكربيل

١٨ غير متجانس أو هيدروكربيل غير متجانس به استبدال، وعندما يكون أي اثنين أو أكثر

١٩ من R¹ - R هما هيدروكربيل، أو هيدروكربيل به استبدال، أو هيدروكربيل غير

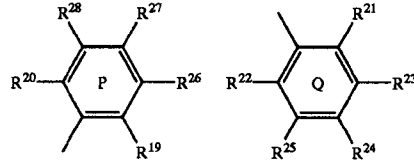
٢٠ متجانس أو هيدروكربيل غير متجانس به استبدال، فإنها يمكن أن ترتبط لتكوين واحدة

٢١ أو أكثر من مجموعات الاستبدال الحلقية،

٢٢ أو بذلك (٢):

٢٣ عندما تكون M هي Fe أو Co أو Mn أو Ru فإن R تتمثل في المجموعة "P" و R

٢٤ تتمثل في المجموعة Q على النحو التالي:



٢٥

٢٦ حيث R¹ إلى R يتم اختيارها بشكل مستقل من الهيدروجين، أو الهالوجين أو

٢٧ الهيدروكربيل أو هيدروكربيل به استبدال أو هيدروكربيل غير متجانس أو

٢٨ هيدروكربيل غير متجانس به استبدال، حيث يكون أي اثنين أو أكثر من R¹ إلى R ،

٢٩ R⁶ و R¹ إلى R هيدروكربيل أو هيدروكربيل به استبدال أو هيدروكربيل غير

٣٠ متجانس أو هيدروكربيل غير متجانس به استبدال، حيث يكون هذان الاثنان المذكوران

٣١ أو أكثر مرتبطين لتكوين واحدة أو أكثر من مجموعات الاستبدال الحلقية، شريطة أن

٣٢ تكون واحدة على الأقل من R¹ و R⁰ و R¹ و R هي الهيدروكربيل أو هيدروكربيل

٣٣ به استبدال أو هيدروكربيل غير متجانس أو هيدروكربيل غير متجانس به استبدال

٣٤ عندما لا يكون أي من النظامين الحلقين P أو Q يشكل جزءا من نظام حلقى مندمج

٣٥ متعدد المجموعات العطرية،

٣٦ أو بذلك (٣):

٣٧ عندما تكون M هي Fe أو Co أو Mn أو Ru فإن R تكون مجموعة لها الصيغة

٣٨ R و NR²⁹R³⁰ هي مجموعة لها الصيغة —NR³¹R³² حيث R إلى R³ يتم اختيارها

٣٩ بشكل مستقل من الهيدروجين أو الهالوجين أو الهيدروكربيل، أو هيدروكربيل به

٤٠ استبدال، أو هيدروكربيل غير متجانس أو هيدروكربيل غير متجانس به استبدال؛

٤١ عندما يكون أي اثنين أو أكثر من R¹ إلى R ، R⁶ و R إلى R³ هي الهيدروكربيل

- ٤٢ أو هيدروكربيل به استبدال أو هيدروكربيل غير متجانس أو هيدروكربيل غير متجانس
- ٤٣ به استبدال، حيث يكون هذان الاثنان المذكوران أو أكثر مرتبطين لتكوين واحدة أو
- ٤٤ أكثر من مجموعات الاستبدال الحلقية،
- ٤٥ حيث تتم إضافة غاز الهيدروجين إلى البلمرة للتحكم في متوسط الوزن الجزيئي
- ٤٦ للبولىمر المنتج.

- ١ ٢٤ - عملية طبقاً لعنصر الحماية ٢٣، حيث تتراوح درجة حرارة البلمرة من ٥٠ إلى
- ٢ ١٢٠ درجة مئوية، ويتراوح الضغط من ١٠ إلى ٥٠ بار.
- ١ ٢٥ - عملية طبقاً لعنصر الحماية ٢٣، حيث تتم التغذية بالسائل المتطاير إلى الطبقة
- ٢ المتميعة في ظروف تؤدي إلى تبخر السائل في الطبقة ومن ثم امتصاص حرارة
- ٣ البلمرة الزائدة من الطبقة.
- ١ ٢٦ - عملية طبقاً لعنصر الحماية ٢٥، حيث يتم تكثيف السائل المتطاير في مبادل
- ٢ حراري.
- ١ ٢٧ - عملية طبقاً لعنصر الحماية ٢٦، حيث يتم فصل السائل المتطاير المذكور من
- ٢ الغاز المعاد تدويره.
- ١ ٢٨ - عملية طبقاً لعنصر الحماية ٢٧، حيث يتم رش السائل المتطاير المذكور على
- ٢ الطبقة.

- ١ ٢٩ - عملية طبقا لعنصر الحماية ٢٦، حيث يتم رش السائل المتطاير المذكور على
- ٢ الطبقة مع غاز إعادة التدوير.
- ١ ٣٠ - عملية طبقا لعنصر الحماية ٢٣، حيث يحتوي الغاز المتميع الخاص بالطبقة
- ٢ المتميعة على غاز خامل.
- ١ ٣١ - عملية طبقا لعنصر الحماية ٣٠، حيث يشتمل الغاز الخامل على النيتروجين أو
- ٢ البننتان.
- ١ ٣٢ - عملية طبقا لعنصر الحماية ٢٣، حيث يتم وضع المحفز أو واحد أو أكثر من
- ٢ المكونات المستخدمة لتكوين المحفز، في منطقة مفاعل البلمرة في صورة سائلة، كما
- ٣ يتم رش السائل المحتوي على المكون (أو المكونات) كقطرات دقيقة على منطقة
- ٤ البلمرة.
- ١ ٣٣ - عملية طبقا لأي من عناصر الحماية ١ أو ١٨ أو ٢٣ حيث يتم تحميل المحفز
- ٢ على مادة حمل.
- ١ ٣٤ - العملية طبقا لعنصر الحماية ٣٣، حيث تكون مادة الحمل هي السيليكا أو
- ٢ الألومينا أو الزركونيا أو بوليمر أو بريبوليمر.