بسم الله الرحمن الرحيم

مدينة الملك عبدالعزيز للعلوم والتقنية KACST

المملكة العربية السعودية

مدينة الملك عبدالعزيز للعلوم والتقنية

إن المشرف العام على مكتب البراءات السعودي، وبموجب أحكام نظام براءات الاختراع والتصميمات التخطيطية للدارات المتكاملة والأصناف النباتية والنماذج الصناعية الصادر بالمرسوم الملكي الكريم رقم م/٢٧ وتاريخ ١٤٢٥/٠٥/٢٩هـ، واستناداً لأحكام اللائحة التنفيذية له الصادرة بالقرار الإداري رقم ٣٦٠٧٣٢٩-٢-١٦١ وتاريخ ١٤٣٦/١٢/٣٠ هـ، يقرر منح:

بوريليس ايه جي

Borealis AG

براءة اختراع رقم ٥٧٨٦

بتاريخ ١٤٣٩/٠٦/١٨هـ الموافق ٢٠١٨/٠٣/٠٦ م

عن الاختراع المسمى/ بوليمر مشترك من الايثيلين متعدد الأنماط

Multimodal ethylene copolymer

ولمالك البراءة الحق في الانتفاع بكامل الحقوق التي يمنحها النظام في المملكة العربية السعودية.

المشرف العام على مكتب البراءات السعودي

م. صقر بن ناصر الفطيماني

مدينة الملك عبدالعزيز
للعلوم والتقنية KACST

[19] المملكة العربية السعودية SA
مدينة الملك عبدالعزيز للعلوم والتقنية

[11] رقم البراءة: ٥٧٨٦
[45] تاريخ المنح: ١٤٣٩/٠٦/١٨ هـ
الموافـــق: ٢٠١٨/٠٣/٠٦ م

[12] براءة اختراع

[72] اسم المخترع: يي ليو، جون جاميسون، جارمو كيلا، رافيندرا تيوب

[73] مالك البراءة: بوريليس ايه جي

عنوانه: اي زد دي تاور، واجراميرستراس ١٧ -١٩، ايه - ١٢٢٠ فيينا، النمسا

جنسيته: نمساوية

[74] الوكيل: مكتب عبدالعزيز عبدالله البصيلي للمحاماة والإستشارات القانونية

[21] رقم الطلب: ٥١٦٣٧١٣٠٠

[22] تاريخ دخول المرحلة الوطنية: ١٤٣٧/٠٩/٠٧ هـ
الموافق: ٢٠١٦/٠٦/١٢ م

تاريخ الإيداع للطلب الدولي: ٢٠١٤/١٢/١٢ م

[86] رقم الطلب الدولي: PCT/EP2014/077546

[87] رقم النشر الدولي: WO/2015/086812

تاريخ النشر الدولي: ٢٠١٥/٠٦/١٨ م

[30] بيانات الأسبقية:

EP	١٣١٩٧٠٣٩,٤	٢٠١٣/١٢/١٣م

[51] التصنيف الدولي (IPC^8) :
C08F 010/002, C08F 002/000, C08F 210/002

[56] المراجع:

EP	١٠٨١١٦٦	٢٠٠١/٠٣/٠٧م
EP	١٣٧٨٥٢٨	٢٠٠٤/٠١/٠٧م
EP	٢١٨٦٨٣٣	٢٠١٠/٠٥/١٩م

اسم الفاحص: عبدالله بن سعدالدويس

[54] اسم الاختراع: بوليمر مشترك من الايثيلين متعدد الأنماط

Multimodal ethylene copolymer

[57] الملخص: الاختراع الحالى هو عملية لإنتاج بوليمرات مشتركة من الايثيلين و الفا اولفينات بها من ٤ إلى ١٠ ذرات كربون فى ٣ مراحل بلمرة حيث ان البوليمر المشترك منخفض الوزن الجزيئى من الايثيلين ينتج فى مرحلتين و البوليمر المشترك عالى الوزن الجزيئى فى مرحلة واحدة . و البوليمرات المشتركة الناتجة لها محتوى منخفض من المادة القابلة للاستخلاص و يمكن ان تبثق إلى أغشية التى يمكن ان تستخدم لاستخدامات ملامس الطعام.

عدد عناصر الحماية (٧)

بوليمر مشترك من الايثيلين متعدد الأنماط

Multimodal ethylene copolymer

الوصف الكامل

خلفية الاختراع

يوجه الاختراع الحالى إلى طريقة لإنتاج بوليمرات ايثيلين . و بصفة خاصة يوجه الاختراع الحالى إلى طريقة صنع بوليمرات ايثيلين متعددة الأنماط حيث تشمل الطريقة بلمرة الايثيلين فى ٣ مراحل بلمرة . بالإضافة إلى ذلك ، يوجه الاختراع إلى بوليمرات مشتركة من الايثيلين متعددة الأنماط من البروبيلين ناتجة بالعملية و باستخدام هذه البوليمرات المشتركة لصنع الأغشية .

انه من المعروف إنتاج بوليمرات مشتركة من الايثيلين مناسبة لإنتاج أغشية بالبلمرة المشتركة للايثيلين فى مرحلتى بلمرة ، على سبيل المثال من البراءة الأوروبية ٦٩١٣٦٧ التى تصف بوليمرات مشتركة من الايثيلين ثنائية النمط ناتجة فى ٢ من مفاعلات الطبقة المسيلة. لا تصف الوثيقة مرحلة البلمرة الثالثة أو محتوى البوليمر القابل للذوبان فى الهبتان .

ايضا الطلب الدولى ٢٠٠٤٠٠٠٩٠٢ يصف راتنجات LLDPE ثنائية الأنماط. هذه الوثيقة لا تصف مرحلة بلمرة ثالثة أو محتوى البوليمر القابل للذوبان فى الهبتان .

تصف البراءة الأوروبية ٢٠٦٧٧٩٩ راتنجات LLDPE متعددة الأنماط التى نتجت فى مرحلتى بلمرة فى مفاعل اطارى و مفاعل وجه غازى فى وجود حفاز محور برابطة . هذه الوثيقة لا تصف مرحلة بلمرة ثالثة أو محتوى البوليمر القابل للذوبان فى الهبتان .

تصف البراءة الأوروبية ٢٢٤٦٣٦٩ LLDPE ناتجة فى وجود حفاز زيجلر ناتا Ziegler Natta مع DEAC كحفاز مساعد . فى حين ان المستند يشير باختصار إلى بلمرة من مرحلتين و أمثلته تجرى فى بلمرة من مرحلة واحدة . و علاوة على ذلك ، الوثيقة لا تصف مرحلة بلمرة ثالثة أو كمية البوليمر القابل للذوبان فى الهبتان .

تصف البراءة الأوروبية ٢٢٢٨٣٩٤ بوليمرات LLDPE ناتجة فى مرحلتى بلمرة باستخدام حفاز متعدد المكونات يحتوى مركبات تيتانيوم و فانيديوم . و تصف الوثيقة انه من الممكن ان تشمل مراحل بلمرة أخرى مثل مرحلة بلمرة ثالثة و رابعة التى يفضل ان تتم فى الوجه الغازى . و بالرغم من ذلك ، فإنها لم تصف طبيعة البوليمرات الناتجة فى هذه المراحل و أمثلتها فقط بلمرة من مرحلتين . علاوة على ذلك ، لا يصف المستند كمية البوليمر القابل للذوبان .

تصف البراءة الأوروبية ٢١٨٦٨٣٣ -EP-A بلمرة من ٣ مراحل فى تتابع مفاعل متسلسل من ٢ من مفاعلات إطارية يليها مفاعل الوجه الغازى . فى المرحلة الأولى البوليمر يكون له MFR2 يفضل من ٢٠٠ إلى ١٠٠٠ جرام / ١٠ دقائق و كثافة يفضل من ٩٤٥ إلى ٩٧٨ كجم / م٣ . و البوليمر الناتج فى المرحلة الثانية له MFR2 يفضل من ٢٠٠ إلى ١٠٠٠ جرام / ١٠ دقائق و كثافة يفضل من ٩٤٥ إلى ٩٧٨ كجم / م٣ . و البوليمر النهائى له MFR21 يفضل من ٥ إلى ٣٠ جرام / ١٠ دقائق و كثافة يفضل من ٩٤٠ إلى ٩٧٠ كجم / م٣ . البوليمرات الناتجة فى المراحل الأولى و الثانية لها نفس MFR2 . و فى العملية الممثلة البوليمرات الناتجة فى المرحلتين الاوليتين كانا بوليمرات متماثلة و الراتنجات النهائية لها MFR5 من ٠,٢ إلى ٠,٤ جرام / ١٠ دقائق و كثافة ٩٥٥ كجم / م٣ . لا يصف المستند كمية البوليمر القابل للذوبان.

بالنسبة للفن السابق فانه مازال هناك مشكلة إنتاج بوليمرات LLDPE لها محتوى منخفض من البوليمر القابل للذوبان لكثافة معينة و معدل تدفق مصهور معين التى يمكن ان تبثق إلى أغشية لها خواص ميكانيكية جيدة عند إنتاج عالى . و بصفة خاصة ، محتوى البوليمر القابل للذوبان لابد ان يكون منخفض جدا بحيث ان الأغشية الناتجة من بوليمر LLDPE يمكن ان تستخدم بتلامس مع الطعام .

الوصف العام للاختراع

كما يتضح من احد مجالات الاختراع الحالى فانه يطرح عملية لإنتاج بوليمرات مشتركة من الايثيلين و على الأقل الفا اولفين به من ٤ إلى ١٠ ذرات كربون فى وجود حفاز بلمرة ، و البوليمر المشترك له كثافة من ٩٠٦ إلى ٩٢٥ كجم / م٣ و معدل تدفق مصهور MFR5 مقاس عند ١٩٠ 0 م تحت حمل ٥ كجم من ٠,٥ إلى ٥ جرام / ١٠ دقائق فى ٣ مراحل بلمرة تشمل

. البلمرة المشتركة للايثلين و الفا . اولفين أول به من ٤ إلى ١٠ ذرات كربون فى مرحلة البلمرة الأولى فى وجود حفاز بلمرة لإنتاج جزيئات البوليمر المشترك الأول من الايثيلين له كثافة من ٩٤٥ إلى ٩٥٥ كجم / م٣ و معدل تدفق مصهور MFR2 مقاس عند ١٩٠° م تحت حمل ٢,١٦ كجم من ١٥٠ إلى ١٠٠٠ جرام / ١٠ دقائق،

. البلمرة المشتركة للايثلين و الفا . اولفين أول فى مرحلة البلمرة الثانية فى وجود البوليمر المشترك الأول من الايثيلين لإنتاج خليط البوليمر المشترك الأول يحتوى البوليمر المشترك الأول من الايثيلين و البوليمر المشترك الثانى من الايثيلين ، خليط البوليمر المشترك الأول له كثافة من ٩٤٥ إلى ٩٥٥ كجم / م٣ و معدل تدفق مصهور MFR2 من ١٥٠ إلى ١٠٠٠ جرام / ١٠ دقائق،

. البلمرة المشتركة للايثلين و الفا . اولفين ثانى فى مرحلة البلمرة الثالثة فى وجود خليط البوليمر المشترك الأول لإنتاج خليط جزيئات البوليمر المشترك الثانى يحتوى خليط البوليمر المشترك الأول و البوليمر المشترك الثالث من الايثيلين ، خليط البوليمر المشترك الثانى له كثافة من ٩٠٦ إلى ٩٢٥ كجم / م٣ و معدل تدفق مصهور MFR5 من ٠,٥ إلى ٥ جرام / ١٠ دقائق ،

. الحصول على خليط البوليمر المشترك الثانى

كما يتضح من مجال أخر ، يطرح الاختراع الحالى أغشية تشمل تركيب بوليمر مشترك من الايثيلين متعدد الأنماط له

. كثافة p من ٩٠٦ إلى ٩٢٥ كجم / م٣ ،

. معدل تدفق مصهور MFR5 من ٠,٥ إلى ٥ جرام / ١٠ دقائق

. نسبة معدل تدفق FRR21/5 من ١٥ إلى ٣٥ .

. محتوى هبتان قابل للاستخلاص Xc7 ، كثافة p و معدل تدفق مصهور MFR5 للبوليمر المشترك من الايثيلين متعدد الأنماط يتوافق العلاقة :

$$XC7 \leq A + B \cdot MFR5 + C \cdot p \quad (\text{المعادلة } ١)$$

حيث $A = 217.2$ ، $B = 0.445$ و $C = -0.234$

كما يتضح من مجال أخر يطرح الاختراع غشاء يحتوى بوليمر مشترك من الايثيلين متعدد الأنماط كما هو معرف بعاليه .

الوصف التفصيلي:

بالرغم من أن الاختراع الحالى يتعلق بعملية من ثلاث مراحل لإنتا ج تراكيب بوليمر ايثيلين فانه لابد من فهم ان العملية يمكن ان تحتوى مراحل بلمرة إضافية إلى المراحل الثلاثة الموصوفة بعاليه . و انها يمكن ان تحتوى مراحل بلمرة إضافية مثل مرحلة البلمرة المسبقة ، طالما ان البوليمر الناتج فى هذه المراحل لا يؤثر تقريبا على خواص البوليمر.

علاوة على ذلك، أي واحدة من مراحل البلمرة الثلاثة الموصوفة هنا يمكن ان تتم كمرحلتين فرعيتين أو أكثر، حيث ان البوليمر الناتج فى كل مرحلة فرعية و كذلك خليطها تتفق مع وصف البوليمر للمرحلة المناظرة.

و مع ذلك، فانه من المفضل ان تتم كل واحدة من مرحلة البلمرة الأولى ، الثانية و الثالثة كمرحلة بلمرة فردية من اجل منع أن تكون العملية معقدة بدون داعى . و بالتالى ، فى التجسيد المفضل أكثر، عملية البلمرة تتكون من ٣ مراحل بلمرة التى يمكن ان تسبقها عملية ما قبل البلمرة أو البلمرة المسبقة .

بوليمر مشترك متعدد الأنماط يعنى بوليمر مشترك الذى يحتوى مكونات مميزة لها أوزان جزيئية مختلفة أو محتويات مختلفة من المونومر المشترك أو كلاهما. و البوليمر المشترك متعدد الأنماط

ينتج بالبلمرة المشتركة للايثيلين و المونومر المشترك فى مرحلتين أو أكثر من مرحل البلمرة حيث ان ظروف البلمرة المشتركة تكون مختلفة بدرجة كافية لتسمح بإنتاج بوليمرات مختلفة فى مراحل مختلفة . و بديلا لذلك ، البوليمر المشترك متعدد المراحل يمكن ان ينتج فى مرحلة بلمرة واحدة باستخدام ٢ أو أكثر من الحفازات أو باستخدام حفاز متعدد المكونات يحتوى مركبات لعلى الأقل ٢ من الفلزات الانتقالية المختلفة.

يعنى بعملية العمل المستمر أو مرحلة العملية التى تغذى فيها المواد تدخل باستمرار أو بطريقة متقطعة و التى يسحب منها الناتج باستمرار أو بطريقة متقطعة. و الإضافة المستمرة أو السحب يعنى التيار الغير مضطرب يجرى أو يتدفق من العملية أو مرحلة العملية. و الإضافة المتقطعة أو السحب المتقطع يعنى ان خلال العملية عينات صغيرة من المادة الخام تضاف بثبات إلى أو الناتج يسحب بثبات من محلة العملية . و زمن الدورة بين هذه العينات يكون اصغر بالمقارنة لزمن البقاء المتوسط الكلى للعملية أو مرحلة العملية مثلا ما لا يتعدى ١٠ % من متوسط زمن البقاء الكلى.

و طبقاً للتجسيد الأكثر تفضيلا عملية البلمرة للاختراع الحالى تتم فى تتابع متسلسل يشمل ٢ من المفاعلات الاطارية يليها مفاعل وجه غازى.

الحفاز

تتم البلمرة فى وجود حفاز بلمرة اولفين . و الحفاز الذى يمكن ان يكون اى حفاز له القدرة على إنتاج بوليمر الايثيلين المطلوب. الحفازات المناسبة تكون ، من بين آخرين ، حفازات زيجلر ناتا Ziegler Natta معتمدة على الفلز الانتقالى، مثل حفازات تيتانيوم ، زيركونيوم و / أو فانيديوم . و تستخدم حفازات زيجلر ناتا Ziegler Natta حيث انها يمكن ان تنتج بوليمرات فى مدى واسع من الوزن الجزيئى مع إنتاجية عالية .

و حفازات زيجلر ناتا Ziegler Natta المناسبة يفضل ان تحتوى على مركب ماغنيسيوم ، ومركب الومنيوم و مركب تيتانيوم ، مدعم اختياريا على مدعم جزيئى .

و المدعم الجزيئى يمكن ان يكون اوكسيد غير عضوى ، مثل السليكا ، والالومينا، وتيتانيا ، وسليكا ـ الومينا و سليكا ـ تيتانيا . و يفضل ان يكون المدعم سليكا .

متوسط حجم الجزئ لمدعم السيكا من الأمثل ان يكون من ١٠ إلى ١٠٠ mμ و مع ذلك ، فانه وجد ان متوسطات محددة يمكن ان تنتج إذا كان المدعم له متوسط حجم جزئ من ٦ إلى ٤٠ mμ ، يفضل من ٦ إلى ٣٠ mμ .

مركب الماغنيسيوم هو ناتج تفاعل ثانى الكيل ماغنيسيوم و كحول . الكحول يكون كحول احادى اليفاتى متفرع أو خطى . و يفضل ان يكون الكحول له من ٦ إلى ١٦ ذرة كربون . و الكحولات المتفرعة هى المفضلة بصفة خاصة و ٢ ـ اثيل ـ ١ ـ هكسانول هو احد الأمثلة للكحولات المفضلة . و ثانى الكيل ماغنيسيوم يمكن ان يكون اى مركب من الماغنيسيوم مرتبط مع مجموعتين من الالكيل التى يمكن ان تكون متشابهة أو مختلفة . بيوتيل ـ اوكتيل ماغنيسيوم هى واحدة من الأمثلة لثانى الكيل ماغنيسيوم المفضلة .

مركب الالومنيوم هو الكيل الومنيوم يحتوى الكلور . و المفضل بصفة خاصة كمركبات هى كلوريدات الومنيوم الكيل و سيسكويكلوريدات الومنيوم الكيل .

مركب التيتانيوم هو مركب تيانيوم يحتوى الهالوجين ، يفضل مركب تيتانيوم يحتوى الكلور . و مركب التيتانيوم المفضل بصفة خاصة هو رابع كلوريد التيتانيوم .

يمكن ان يحضر الحفاز بالتلامس المتتابع للمادة الحاملة مع المركبات المذكورة بعاليه ، كما هو موصوف فى البراءة الأوروبية ٦٨٨٧٩٤ أو الطلب الدولى ٩٩/٥١٦٤٦ –WO–A. بديلا لذلك ، فانها يمكن ان تحضر بالتحضير الأول لمحلول من مكونات ثم تلامس المحلول مع مادة حاملة كما هو موصوف فى الطلب الدولى ٠١/٥٥٢٣٠.

مجموعة اخرى من حفازات زيجلر ناتا Ziegler Natta تحتوى مركب التيتانيوم مع مركب هاليد ماغنيسيوم تعمل كمدعم . و بالتالى ، يحتوى الحفاز مركب تيتانيوم و ثانى هاليد ماغنيسيوم ، مثل ثانى كلوريد ماغنيسيوم . و هذه الحفازات واردة ، على سبيل المثال ، فى الطلب الدولى ٢٠٠٥/١١٨٦٥٥ و البراءة الأوروبية ٨١٠٢٣٥ .

و مازال هناك نوع أخر من حفازات زيجلر ناتا Ziegler Natta محضرة بطريقة ، حيث يتكون مستحلب ، حيث ان المكونات الفعالة تكون مشتت اى وجه غير مستمر فى المستحلب لعلى الاقل وجهين سائلين . و الوجه المشتت يكون فى صورة قطرات ، تتصلب من المستحلب حيث يتكون

الحفاز الذى يكون فى صورة جزيئات مادة صلبة . و أساسيات تحضير هذه الأنواع من الحفازات مطروحة فى الطلب الدولى ٢٠٠٣/١٠٦٥١٠ من Borealis .

حفاز زيجلر ناتا Ziegler Natta يستخدم مع اى منشط . و المنشطات المناسبة هى مركبات الكيل فلز و خاصة مركبات الكيل الومنيوم . و تشمل هذه المركبات هاليدات الكيل الومنيوم مثل ثانى كلوريد اثيل الومنيوم ، كلوريد ثانى اثيل الومنيوم ، سيسكويكلوريد اثيل الومنيوم ، كلوريد ثانى مثيل الومنيوم و ما شابه . و تشمل ايضا مركبات ثالث الكيل الومنيوم مثل ثالث مثيل الومنيوم ، ثالث اثيل الومنيوم ، ثالث ايزوبيوتيل الومنيوم ، ثالث هكسيل الومنيوم و ثالث ـ n ـ اوكتيل الومنيوم . علاوة على ذلك إنها تشمل مركبات الكيل الومنيوم ـ اوكسى ، مثل مثيل الومنيوم اوكسان (MAO) ، سادس ايزوبيوتيل الومنيوم اوكسان (HIBAO) و رابع ايزوبيوتيل الومنيوم اوكسان (TIBAO) . و أيضاً مركبات الكيل الومنيوم أخرى ، مثل ايزوبيرينيل الومنيوم يمكن ان تستخدم . و المنشطات المفضلة بصفة خاصة هى ثالث الكيل الومنيوم و منها ثالث اثيل الومنيوم ، ثالث مثيل الومنيوم و ثالث ايزوبيوتيل الومنيوم هى المستخدمة بصفة خاصة .

كمية المنشط المستخدمة تعتمد على حفاز معين و منشط معين . و الأمثل أن يستخدم ثالث اثيل الومنيوم بهذه الكمية بحيث إن النسبة المولية من الومنيوم إلى الفلز الانتقالى مثل Ti / Al تكون من ١ إلى ١٠٠٠ و يفضل من ٣ إلى ١٠٠ و بصفة خاصة من حوالى ٥ إلى حوالى ٣٠ مول / مول .

البلمرة المسبقة

خطوات البلمرة يمكن أن يسبقها مرحلة ما قبل البلمرة أو البلمرة المسبقة . و الغرض من البلمرة المسبقة هو بلمرة كمية صغيرة من البوليمر على الحفاز عند درجة حرارة منخفضة و / أو تركيز مونومر منخفض . و بالبلمرة المسبقة فانه من الممكن تحسين فاعلية الحفاز فى الملاط و / أو تحوير خواص البوليمر النهائى . و تتم خطوة البلمرة المسبقة فى الملاط.

و بالتالى خطوة البلمرة المسبقة تتم فى مفاعل اطارى. و البلمرة المسبقة بالتالى يفضل أن تتم فى مخفف خامل ، الأمثل في مخفف هيدروكربوني مثل الميثان ، الإيثان ، البروبان ، n . البيوتان ، إيزوبيوتين ، بنتانات ، هكسانات ، هيبتانات ، أوكتانات إلخ ، أو الخلائط منها . يفضل أن يكون

المخفف هيدروكربون منخفض الغليان به من ١ إلى ٤ ذرات الكربون أو خليط من هذه المواد الهيدروكربونية .

درجة الحرارة في خطوة ما قبل البلمرة عادة تكون من صفر درجة مئوية إلى ٩٠ درجة مئوية ، و يفضل من ٢٠ درجة مئوية إلى ٨٠ درجة مئوية ، يفضل أكثر أن تكون من ٥٥ درجة مئوية إلى ٧٠ درجة مئوية .

الضغط غير محدد ، وهو عادة من ١ بار إلى ١٥٠ بار ، يفضل أن يكون من ٤٠ إلى ٨٠ بار .

كمية المونومر من الأمثل أن تكون من ٠,١ إلى ١٠٠٠ جرام من المونومر لكل جرام من مكون الحفاز الصلب يتبلمر فى خطوة البلمرة المسبقة . و حيث ان الملمين بالمجال يعرفون ان جزيئات الحفاز الناتجة من مفاعل بلمرة مسبقة مستمر لا تحتوى كلها على نفس الكمية من البوليمر المسبق . و بدلا من ذلك ، كل جزئ له كمية مخصصة له التى تعتمد على زمن البقاء لهذا الجزئ لمدة طويلة من الزمن نسبيا و بعضها لوقت قصير نسبيا ثم أيضا كمية من البوليمر المسبق على جزيئات مختلفة تكون مختلفة و بعض الجزيئات الفردية يمكن ان تحتوى كمية من البوليمر المسبق التى تكون خارج الحدود الواردة بعاليه . و مع ذلك ، متوسط كمية البوليمر المسبق على الحفاز من الأمثل أن تكون فى الحدود المحددة أعلاه .

الوزن الجزيئى للبوليمر المسبق يمكن التحكم فيه بالهيدروجين حيث انه معروف فى الفن . علاوة على ذلك ، الإضافات المضادة للاستاتيكية يمكن ان تستخدم لمنع الجزيئات من الالتصاق مع بعضها أو بجدران المفاعل كما هو موصوف فى الطلبات الدولية ٩٦/١٩٥٠٣ و ٩٦/٣٢٤٢٠ .WO-A-

و مكونات الحفاز يفضل ان تدخل كلها إلى خطوة البلمرة المسبقة عندما توجد خطوة البلمرة المسبقة . و مع ذلك ، حيث ان مكون الحفاز الصلب و الحفاز المساعد يمكن ان تغذى على حدة فانه من الممكن ان جزء فقط من الحفاز المساعد يدخل إلى خطوة البلمرة المسبقة و الجزء المتبقى إلى مراحل البلمرة تباعا . أيضا فى هذه الحالات فانه من المهم إدخال حفازات مساعدة إلى البلمرة المسبقة بحيث ينتج تفاعل بلمرة كافى فيها .

مرحلة البلمرة الأولى

فى مرحلة البلمرة الأولى ينتج بوليمر مشترك أول من الايثيلين و الفا ـ اولفين أول به من ٤ إلى ١٠ ذرات كربون. و يتم ذلك بإدخال حفاز بلمرة اختياريا خلال مرحلة بلمرة مسبقة كما وصف بعاليه إلى مرحلة البلمرة الأولى مع الايثيلين ، مونومر مشترك من الفا اولفين و هيدروجين .

البوليمر المشترك الأول من الايثيلين له معدل تدفق مصهور MFR2 من ١٥٠ إلى ١٠٠٠ جرام / ١٠ دقائق ، يفضل من ١٥٠ إلى ٧٥٠ جرام / ١٠ دقائق و يفضل أكثر من ٢٠٠ إلى ٦٠٠ جرام / ١٠ دقائق .

بالإضافة إلى ذلك ، البوليمر المشترك الأول له كثافة من ٩٤٥ إلى ٩٥٥ كجم / م٣ و يفضل من ٩٤٥ إلى ٩٥٣ كجم / م٣ الأكثر تفضيلا من ٩٤٨ إلى ٩٥٣ كجم / م٣ .

و يفضل ان تتم مرحلة البلمرة الأولى كبلمرة ملاط أو عجينة . و بلمرة الملاط تتم عادة فى مخفف خامل و عادة مخفف هيدروكربوني مثل الميثان ، الإيثان ، البروبان ، n ـ البيوتان ، إيزوبيوتين ، بنتانات ، هكسانات ، هيبتانات ، أوكتانات إلخ ، أو الخلائط منها . يفضل أن يكون المخفف هيدروكربون منخفض الغليان به من ١ إلى ٤ ذرات الكربون أو خليط من هذه المواد الهيدروكربونية . المخفف الأكثر تفضيلاً هو البروبان ، من الممكن ان يحتوى كمية ضئيلة من الميثان ، الإيثان و / أو البيوتان .

محتوى الايثيلين فى الوجه السائل للملاط يمكن ان يكون من ١ إلى حوالى ٥٠ % من المول و يفضل من ٢ إلى حوالى ٢٠ % من المول و خاصة من حوالى ٢ إلى حوالى ١٠ % من المول . و فائدة ان هناك تركيز ايثيلين عالى هو ازدياد إنتاجية الحفاز و لكن العيب أن يكون مطلوب ايثيلين أكثر ليعاد إدارته إذا كان التركيز منخفض .

درجة الحرارة في مرحلة البلمرة الأولى عادة تكون من ٦٠ درجة مئوية إلى ١٠٠ درجة مئوية ، و يفضل من ٧٠ درجة مئوية إلى ٩٠ درجة مئوية . و لابد من تجنب الحرارة العالية لمنع التحلل الجزئى للبوليمر فى المخفف و تلف المفاعل . الضغط يكون من ١ بار إلى ١٥٠ بار ، يفضل أن يكون من ٤٠ إلى ٨٠ بار .

بلمرة الملاط يمكن ان تتم باى مفاعل معروف مستخدم لبلمرة الملاط . و تشمل مثل هذه المفاعلات مفاعل خزان التقليب المستمر و مفاعل اطارى . و انه من المفضل بصفة خاصة ان تتم البلمرة فى مفاعل اطارى . و فى هذه المفاعلات يدور الملاط بسرعة عالية على مدى انبوبة مغلقة باستخدام مضخة دوران . المفاعلات الاطارية معروفة عامة فى المجال و الأمثلة مطروحة على سبيل المثال فى ، البراءة الأمريكية ٤،٥٨٢،٨١٦ –US–A ، البراءة الأمريكية ٣،٤٠٥،١٠٩ –US–A ، البراءة الأمريكية ٣،٣٢٤،٠٩٣ –US–A ، البراءة الأوروبية ٤٧٩١٨٦ –EP–Aو البراءة الأمريكية ٥،٣٩١،٦٥٤ –US–A. و انه بالتالى من المفضل ان تتم مرحلة البلمرة الأولى كبلمرة ملاط فى واحد أو أكثر من المفاعلات الاطارية و يفضل أكثر فى مفاعل اطارى واحد .

و يمكن سحب الملاط من مفاعل وجه الملاط اما باستمرار أو بطريقة متقطعة . و طريقة مفضلة للسحب المتقطع هى استخدام ارجل ترسيب حيث يترك الملاط ليتركز قبل سحب تشغيلة من الملاط المركز من المفاعل . و استخدام ارجل الترسيب مطروح ، من بين آخرين فى البراءة الأمريكية US–A–3.374.211، البراءة الأمريكية ٣،٢٤٢،١٥٠ –US–A، البراءة الأوروبية ٢٩٥ ٣١٠ ١ . و السحب المستمر مطروح ، من بين آخرين فى البراءة الأوروبية ٩٩٠ ٨٩١ ، البراءة الأوروبية ٩٩٩ ٤١٥ ١ –EP–A، البراءة الأوروبية ٤٦٠ ٥٩١ ١

–EP–A، و الطلب الدولى ٢٠٠٧/٠٢٥٦٤٠ –WO–A. و السحب المستمر من المميز ان يجمع مع طريقة تركيز مناسبة كما هو وارد فى البراءة الأوروبية ٣١٠٢٩٥ ١ و البراءة الأوروبية ٤٦٠ ٥٩١ ١ –EP–A. و انه من المفضل ان يسحب الملاط من مرحلة البلمرة الأولى باستمرار .

يدخل الهيدروجين إلى مرحلة البلمرة الأولى للتحكم فى MFR2 للبوليمر المشترك الأول . و كمية الهيدروجين المطلوبة للوصول إلى MFR المطلوب تعتمد على الحفاز المستخدم و ظروف البلمرة . خواص البوليمر المطلوبة نتجت فى بلمرة الملاط فى المفاعل الاطارى مع نسبة مولية من الهيدروجين إلى الايثيلين من ١٠٠ إلى ١٠٠٠ مول / كيلو مول (أو مول / ١٠٠٠ مول) و يفضل من ٢٠٠ إلى ٨٠٠ مول / كيلو مول .

المونومر المشترك الأول من الفا اولفين يدخل إلى مرحل البلمرة الأولى للتحكم فى كثافة البوليمر المشترك الأول . و كمية المونومر المشترك المطلوبة للوصول إلى الكثافة المطلوبة تعتمد على نوع المونومر المشترك ، الحفاز المستخدم و ظروف البلمرة . و خواص البوليمر المطلوبة يتم الحصول عليها فى بلمرة الملاط فى مفاعل اطارى مع نسبة مولية من المونومر المشترك إلى الايثيلين من ١٠٠ إلى ١٠٠٠ مول / كيلو مول (أو مول / ١٠٠٠ مول) و يفضل من ٢٠٠ إلى ٨٠٠ مول / كيلو مول .

متوسط زمن البقاء فى مرحلة البلمرة الأولى يكون من الأمثل من ٢٠ إلى ١٢٠ دقيقة ، يفضل من ٣٠ إلى ٨٠ دقيقة . و سيكون معروف فى المجال ان متوسط زمن البقاء τ يمكن ان يحسب من

$$\tau = \frac{V_R}{Q_o}$$

(المعادلة ٢)

حيث VR هو حجم فراغ التفاعل (فى حالة المفاعل الاطارى ، حجم المفاعل ، فى حالة مفاعل الطبقة المسيلة ، حجم الطبقة المسيلة) و Qo هو معدل التدفق الحجمى لتيار الناتج (يشمل ناتج البوليمر و خليط التفاعل السائل) .

مرحلة البلمرة الثانية

فى مرحلة البلمرة الثانية يتكون خليط بوليمر مشترك أول يحتوى بوليمر مشترك أول من الايثيلين و بوليمر مشترك ثانى من الايثيلين . و يتم ذلك بإدخال جزيئات بوليمر مشترك أول ، يحتوى حفاز نشط مشتت فيه مع ايثيلين اضافى إلى مرحلة البلمرة الثانية . و يدخل الهيدروجين و المونومر المشترك من الفا اولفين الأول للتحكم فى الوزن الجزيئى و الكثافة على التوالى كما هو موصوف بعاليه لمرحلة البلمرة الأولى . و هذا يجعل البوليمر المشترك الثاني يتكون على جزيئات تحتوى البوليمر المشترك الأول .

معدل تدفق مصهور MFR2 لخليط البوليمر المشترك الأول يكون من ١٥٠ إلى ١٠٠٠ جرام / ١٠ دقائق ، يفضل من ١٥٠ إلى ٧٥٠ جرام / ١٠ دقائق و يفضل أكثر من ٢٠٠ إلى ٦٠٠ جرام

/ ١٠ دقائق . بالإضافة إلى ذلك ، كثافة البوليمر المشترك الأول تكون من٩٤٥ إلى ٩٥٥ كجم / م٣ و يفضل من ٩٤٥ إلى ٩٥٣ كجم / م٣ الأكثر تفضيلا من ٩٤٨ إلى ٩٥٣ كجم / م٣ .

كثافة البوليمر المشترك الثاني لا يمكن قياسها لان البوليمر المشترك الثاني لا يمكن عزله عن خليط البوليمر المشترك الأول . و مع ذلك كثافة البوليمر المشترك الثاني يمكن استنباطها من الكثافات لخليط البوليمر المشترك الأول و البوليمر المشترك الأول باستخدام المعادلة

$$\rho_b = w_1 \cdot \rho_1 + w_2 \cdot \rho_2$$

(المعادلة ٣)

حيث p هى الكثافة فى كجم / م٣ ، w هى جزء الوزن للمكون فى الخليط ، و الرمز أو الرقم المكتوب تحت الحرف b ، ١ و ٢ تشير إلى الخليط الكلى b (= خليط البوليمر المشترك الأول) ، المكون ١ (= البوليمر المشترك الأول) و المكون ٢ (= البوليمر المشترك الثانى) على التوالى.

البلمرة فى مرحلة البلمرة الثانية من المميز ان تتم كبلمرة الملاط كما هو موصوف بعاليه لمرحلة البلمرة الأولى . و يمكن ان تختار الظروف لتكون قريبة من تلك التى لمرحلة البلمرة الأولى درجة الحرارة في مرحلة البلمرة الأولى من المناسب أن تكون من ٦٠ درجة مئوية إلى ١٠٠ درجة مئوية ، و يفضل من ٧٠ درجة مئوية إلى ٩٠ درجة مئوية . الضغط من المناسب ان يكون من ١ بار إلى ١٥٠ بار ، يفضل أن يكون من ٤٠ إلى ٨٠ بار. و يفضل أن تتم مرحلة البلمرة الثانية فى مفاعل واحد او أكثر من المفاعلات الاطارية و يفضل أكثر فى مفاعل اطارى واحد .

يتم ضبط تغذية الهيدروجين للوصول إلى معدل تدفق المصهور المطلوب (أو الوزن الجزيئى) لخليط البوليمر المشترك الأول . و من المناسب ان تغذية الهيدروجين يتم التحكم فيها لحفظ نسبة مولية من الهيدروجين إلى الايثيلين ثابتة فى خليط التفاعل . و تعتمد النسبة الحقيقية على الحفاز و كذلك نوع البلمرة . و خواص البوليمر المطلوبة قد نتجت فى بلمرة الملاط فى المفاعل الاطارى بحفظ النسبة فى النطاق من ٢٠٠ إلى ١٠٠٠ مول / كيلو مول و يفضل من ٢٠٠ إلى ٨٠٠ مول / كيلو مول .

المونومر المشترك الأول من الفا . اولفين يدخل إلى مرحلة البلمرة الثانية للتحكم فى كثافة خليط البوليمر المشترك الأول . و كمية المونومر المشترك المطلوبة للوصول إلى الكثافة المطلوبة اعتمادا على نوع المونومر المشترك ، الحفاز المستخدم و ظروف البلمرة . و خواص البوليمر المطلوب نتجت فى بلمرة الملاط مع ١ . بيوتين كمونومر مشترك فى مفاعل اطارى مع نسبة مولية من المونومر المشترك إلى الايثيلين من ١٠٠ إلى ١٠٠٠ مول / كيلو مول (أو مول / ١٠٠٠ مول) و يفضل من ٢٠٠ إلى ٨٠٠ مول / كيلو مول .

متوسط زمن البقاء فى مرحلة البلمرة الثانية يكون من الأمثل من ٢٠ إلى ١٢٠ دقيقة ، يفضل من ٣٠ إلى ٨٠ دقيقة .

خليط البوليمر الأول يشمل من ٢٥ إلى ٥٠ % من وزن البوليمر المشترك الأول و من ٥٠ إلى ٧٥ % من وزن البوليمر المشترك الثانى . و يفضل ان خليط البوليمر المشترك الأول يشمل من ٣٠ إلى ٥٠ % من وزن البوليمر المشترك الأول و من ٥٠ إلى ٧٠ % من وزن البوليمر المشترك الثانى .

الأمثل ان على الأقل جزء من خليط التفاعل يوجد فى مرحلة البلمرة الثانية يزال من البوليمر . و هذا يجعل من الممكن ان يكون هناك اختلاف كافيا بين الأوزان الجزيئية للبوليمرات الناتجة فى مرحلة البلمرة الثانية و مرحلة البلمرة الثالثة . ثم يوجه خليط البوليمر الأول إلى مرحلة البلمرة الثالثة حيث أن خليط التفاعل السائل يمكن أن يوجه إلى جزء إنتاج أو بديلا لذلك ، خليط التفاعل السائل المزال يمكن ان يرد كليا أو جزئيا إلى مرحلة البلمرة الأولى أو الثانية . و فى جزء الإنتاج مكونات خليط التفاعل يتم فصلها لإنتاج ، على سبيل المثال ، تيارات ناتجة من المونومر المشترك من الايثيلين و مخفف . و التيارات الناتجة يمكن ان يعاد استخدامها بعد ذلك فى عملية البلمرة . و إزالة خليط التفاعل السائل من البوليمر يمكن ان يتم بوسائل معروفة فى الفن ، مثلا بالتدفق أو الاستخلاص . التدفق هو المفضل عادة لانه عملية بسيطة و فعالة . على سبيل المثال البراءة الأوروبية ١٤١٥٩٩٩ تصف طريقة مناسبة لنقل البوليمر من مرحلة البلمرة الثانية إلى مرحلة البلمرة الثالثة.

مرحلة البلمرة الثالثة

فى مرحلة البلمرة الثالثة يتكون خليط بوليمر مشترك ثانى يحتوى البوليمر المشترك الأول و البوليمر المشترك الثالث من الايثيلين . و يتم ذلك بإدخال جزيئات خليط البوليمر المشترك الأول ، المحتوية جزيئات الحفاز مشتتة فيه ، مع ايثيلين اضافى و مونومر مشترك ثانى من الفا . اولفين إلى مرحلة البلمرة الثالثة . يمكن ان يدخل الهيدروجين للتحكم فى الوزن الجزيئى . و هذا يسبب ان البوليمر المشترك الثالث يتكون على الجزيئات التى تحتوى خليط البوليمر المشترك الأول .

و معامل المصهور MFR5 لخليط البوليمر المشترك الثانى يكون من ٠,٠٥ إلى ٥ جرام / ١٠ دقائق و يفضل ٠,٨ إلى ٤ جرام / ١٠ دقائق . و يفضل ان خليط البوليمر المشترك الثانى يكون له MFR21 من ٢٠ إلى ١٥٠ جرام / ١٠ دقائق ، يفضل من ٢٥ إلى ١٠٠ جرام / ١٠ دقائق . علاوة على ذلك ، فانه من المفضل ان يكون له نسبة معدل تدفق FRR21/2 من ١٥ إلى ٤٠ و يفضل ١٨ إلى ٢٥ .

المونومر المشترك الثانى من الفا - اولفين يختار من الفا . اولفينات تحتوى ٤ إلى ١٠ ذرات كربون .

المونومر المشترك الثانى من الفا اولفين يمكن ان يكون متشابه أو مختلف عن المونومر المشترك الأول من الفا اولفين. فى احد التجسيدات المفضلة للاختراع المونومر المشترك الأول من الفا اولفين و المونومر المشترك الثانى من الفا اولفين يكونا متشابهين ، مثل ١ . بيوتين أو ١ . هكسين و يفضل أكثر ١ . بيوتين . فى تجسيد مفضل اخر المونومر المشترك الأول من الفا اولفين يختلف عن المونومر المشترك الثانى من الفا اولفين . و بالتالى المونومر المشترك الأول من الفا اولفين يكون ١ . بيوتين و المونومر المشترك الثانى من الفا اولفين يكون ١ . هكسين أو ١ . اوكتينو يفضل أكثر ١ . هكسين . محتوى المونومر المشترك الثانى من الفا اولفين يكونا متشابهين ، مثل ١ . بيوتين أو ١ . هكسين يتم التحكم فيه للحصول على الكثافة المطلوبة لخليط البوليمر المشترك الثانى . الأمثل ان خليط البوليمر المشترك الثانى له كثافة من ٩٠٦ إلى ٩٢٥ كجم / م٣ و يفضل من ٩١٠ إلى ٩٢٥ كجم / م٣ و يفضل أكثر من ٩١٣ إلى ٩٢٣ كجم / م٣ .

كما تم الشرح بعاليه لخليط البوليمر المشترك الأول ، MFR21 للبوليمر المشترك الثالث من الايثيلين لا يمكن قياسه مباشرة لان البوليمر المشترك الثالث لا يمكن عزله من خليط البوليمر المشترك الثانى . و مع ذلك ، من الممكن حساب معامل المصهور MFR21 للبوليمر المشترك الثالث من الايثيلين باستخدام ما يسمى بمعادلة Hagström

(Hagström, The Polymer ProcessingSociety, Europe/Africa Region Meeting, Gothenburg, Sweden, August 19-21. 1997).

$$MI_b = \left(w \cdot MI_1^{\frac{w^{-b}}{a}} + (1-w) \cdot MI_2^{\frac{w^{-b}}{a}} \right)^{-a \cdot w^b}$$

(المعادلة ٤)

كما اقترح Hagström ، a = ١٠,٤ و b = ٠,٥ لـ MFR21 . علاوة على ذلك ، إلا إذا توفرت معلومات تجريبية اخرى ، MFR21/MFR2 لمكون بوليمر واحد يمكن ان يكون ٣٠ . علاوة على ذلك ، w هى جزء الوزن للمكون الذى له MFR اعلى . خليط البوليمر المشترك الأول يمكن بالتالى ان يؤخذ كالمكون ١ و البوليمر المشترك الثالث كالمكون ٢ . MFR21 للبوليمر المشترك الثالث (MI2) يمكن ان يحل بعد ذلك من المعادلة ٤ عندما MFR21 لخليط البوليمر المشترك الأول (MI1) و خليط البوليمر المشترك الثانى (MIb) تكون معروفة .

كثافة البوليمر المشترك الثالث لا يمكن قياسها مباشرة . و مع ذلك ، باستخدام قاعدة الخلط القياسية للمعادلة ٣ بعاليه فإنها يمكن ان تحسب من كثافات خليط البوليمر المشترك الثانى و خليط البوليمر المشترك الأول . و الرمز أو الرقم المكتوب تحت الحرف b ، ١ و ٢ تشير إلى الخليط الكلى b (= خليط البوليمر المشترك الثانى) ، المكون ١ (= خليط البوليمر المشترك الأول) و المكون ٢ (= البوليمر المشترك الثالث) على التوالى .

يتم ضبط تغذية الهيدروجين للوصول إلى معدل تدفق المصهور المطلوب (أو الوزن الجزيئى) لخليط البوليمر المشترك الثانى . و من المناسب ان تغذية الهيدروجين يتم التحكم فيها لحفظ نسبة مولية من الهيدروجين إلى الايثيلين ثابتة فى خليط التفاعل . و تعتمد النسبة الحقيقية على الحفاز و كذلك نوع البلمرة . و خواص البوليمر المطلوبة قد نتجت فى بلمرة الوجه الغازى فى مفاعل طبقة

مسيلة بحفظ النسبة فى النطاق من ١ إلى ٢٠ مول / كيلو مول و يفضل من ١ إلى ١٠ مول / كيلو مول .

المونومر المشترك الثانى من الفا . اولفين من الأمثل أن يدخل لحفظ نسبة مولية من المونومر المشترك إلى الايثيلين فى خليط التفاعل . نسبة المونومر المشترك إلى الايثيلين المطلوبة لإنتاج بوليمر له الكثافة المطلوبة تعتمد على ، من بين آخرين ، على نوع المونومر المشترك و نوع الحفاز . مع ١ . هكسين كمونومر مشترك خواص البوليمر المطلوبة قد نتجت فى بلمرة الوجه الغازى فى مفاعل وسادة مسيلة مع نسبة مولية من ١ . بيوتين إلى ايثيلين يكون من ٥٠٠ إلى ١٠٠٠ مول / كيلو مول و يفضل من ٦٠٠ إلى ٩٥٠ مول / كيلو مول و خاصة ٦٥٠ إلى ٩٥٠ مول / كيلو مول.

و يفضل أن مرحلة البلمرة الثالثة تتم كبلمرة طبقة مسيلة لوجه غازى . فى مفاعل طبقة مسيلة لوجه غازى يتبلمر اولفين فى وجود حفاز بلمرة فى حركة لأعلى لتيار الغاز. و من الأمثل ان يحتوى المفاعل طبقة مسيلة تشمل نمو جزيئات البوليمر المحتوية الحفاز النشط الموجود اعلى شبكة التسييل.

تسيل طبقة البوليمر بمساعدة غاز التسييل يحتوى مونومر اولفين ، المونومرات المشتركة المحتملة ، متحكمات نمو السلسلة المحتملة أو عوامل نقل السلسلة مثل الهيدروجين ، الغاز الخامل المحتمل . و يدخل الغاز المسيل إلى غرفة الدخول عند قاع المفاعل . للتأكد من ان تدفق الغاز موزع بتجانس على مساحة السطح الكلية المتصالبة لغرفة الدخول فان أنبوبة الدخول يمكن ان تركب مع عنصر تقسيم التدفق كما هو معروف فى الفن ، مثلا ، فى البراءة الأمريكية US- ٤٩٣٣١٤٩ -Aو البراءة الأوروبية EP-A- ٦٨٤٨٧١. واحد أو أكثر من المكونات المذكورة بعاليه يمكن ان تضاف باستمرار إلى غاز التسييل لتعويض الفقد الناتج ، من بين آخرين ، عن سحب التفاعل أو المنتج .

من غرفة الدخول يمرر تدفق الغاز لأعلى خلال شبكة تسييل إلى الطبقة المسيلة . و غرض شبكة التسييل هو تقسيم تدفق الغاز بالتساوى خلال مساحة القطاع العرضى للوسادة . بعض الأحيان شبكة التسييل يمكن ان ترتب لإيجاد تيار غاز لمسح جدران المفاعل ، كما هو موصوف فى

الطلب الدولى ٢٠٠٥/٠٨٧٣٦١ -WO-A. و أنواع أخرى من شبكات التسييل واردة ، من بين آخرين فى البراءة الأمريكية ٤٥٧٨٨٧٩ -US-A و البراءة الأوروبية ٦٠٠٤١٤ EP و البراءة الأوروبية ٧٢١٧٩٨ -EP-A. و نظرة عامة مطروحة فى

Geldart and Bayens: The Design of Distributors for Gas-fluidized Beds, Powder Technology, Vol. 42. 1985.

يمر غاز التسييل خلال طبقة مسيلة . و السرعة السطحية لغاز التسييل لابد ان تكون اعلى من اقل سرعة تسييل للجزيئات الموجود فى الطبقة المسيلة حيث غير ذلك لن يحدث تسييل . و من ناحية اخرى سرعة الغاز لابد ان تكون اقل من سرعة البداية للنقل الهوائى حيث غير ذلك الوسادة كلها يمكن ان تدخل فى غاز التسييل . اقل سرعة تسييل و سرعة البداية للنقل الهوائى يمكن حسابها عندما كانت خواص الجزئ معروفة باستخدام تطبيق هندسى معروف . و نظرة على ذلك مطروحة فى

Geldart: Gas Fluidization Technology, J.Wiley & Sons, 1986.

عندما يتلامس غاز التسييل مع طبقة تحتوى الحفاز النشط فان المركبات المتفاعلة للغاز ، مثل المونومرات ، المونومرات المشتركة و عوامل نقل السلسلة ، تتفاعل فى وجود الحفاز لإنتاج ناتج البوليمر . و فى نفس الوقت يسخن الغاز بحرارة التفاعل .

غاز التسييل الغير متفاعل يزال من قمة المفاعل و يبرد فى مبدل حرارى لازالة الحرارة من التفاعل . و يبرد الغاز إلى درجة حرارة التى تكون اقل من تلك التى للطبقة لمنع الوسادة من التسخين بسبب التفاعل . و انه من الممكن تبريد الغاز إلى درجة حرارة حيث يتكاثف جزء منه . عندما تدخل قطرات السائل منطقة التفاعل فانها تتبخر . و حرارة التبخير تؤدى بعد ذلك لإزالة حرارة التفاعل . هذا النوع من العملية يسمى الطريقة المكثفة و اختلافاتها موصوفة ، من بين آخرين ، فى الطلب الدولى ٢٠٠٧/٠٢٥٦٤٠ -WO-A، البراءة الأمريكية ٤٥٤٣٣٩٩ -US-A، البراءة الأوروبية ٦٩٩٢١٣و الطلب الدولى ٩٤/٢٥٤٩٥ . انه من الممكن ايضا إضافة عوامل تكثيف فى تيار الغاز الدوار كما هو وارد فى البراءة الأوروبية ٦٩٦٢٩٣ -EP-A. و عوامل التكثيف

هى مكونات غير قابلة للتبلمر مثل n . بنتان ، ايزوبنتان ، n . بيوتان أو ايزوبيوتان الذى يكثف جزئيا على الاقل فى مبرد .

ثم يضغط الغاز و يعاد إدارته إلى غرفة الدخول من المفاعل . قبل الدخول إلى مفاعل المواد المتفاعلة الحديثة تدخل إلى تيار غاز التسييل لتعويض الفقد الذى يسببه بالتفاعل و سحب الناتج . و عامة معروف ان تحليل التركيب لغاز التسييل و إدخال مكونات الغاز لحفظ التركيب ثابت . و التركيب الحقيقي يحدد بالخواص المطلوبة للناتج و الحفاز المستخدم فى البلمرة .

يمكن ان يدخل الحفاز إلى المفاعل بطرق مختلفة ، اما باستمرار أو بطريقة متقطعة . من بين آخرين ، الطلب الدولى ٠١/٠٥٨٤٥ ، البراءة الأوروبية ٤٩٩٧٥٩ -EP-A تصف هذه الطرق . عندما يكون مفاعل الوجه الغازى هو جزء من تسلسل المفاعل فان الحفاز عادة يشتت فى جزيئات البوليمر من مرحلة البلمرة السابقة . و جزيئات البوليمر يمكن ان تدخل إلى مفاعل الوجه الغازى كما هو موصوف فى البراءة الأوروبية ١٤١٥٩٩٩ و الطلب الدولى ٠٠/٢٦٢٥٨ -WO .A-

ناتج البوليمر يمكن ان يسحب من مفاعل الوجه الغازى اما باستمرار أو بطريقة متقطعة . خلائط من هذه الطرق يمكن ان يستخدم أيضا . و السحب المستمر موصوف ، من بين آخرين ، فى الطلب الدولى ٠٠/٢٩٤٥٢ . و السحب المتقطع موصوف ، ، من بين آخرين ، فى البراءة الأمريكية ٤٦٢١٩٥٢ -US-A، البراءات الأوروبية ١٨٨١٢٥ -EP-A، ٢٥٠١٦٩ و ٥٧٩٤٢٦ -EP-A.

و الجزء العلوى من مفاعل الوجه الغازى يمكن ان يشمل ما يسمى منطقة الفصل . و فى هذه المنطقة قطر المفاعل يزداد لتقليل سرعة الغاز و يسمح للجزيئات ان تحمل من وسادة مع غاز التسييل لترسب على الطبقة.

مستوى الطبقة يمكن ان ينتج بتقنيات مختلفة معروفة فى الفن . مثلا ، اختلاف الضغط بين قاع المفاعل و ارتفاع محدد للطبقة يمكن تسجل على الطول كله للمفاعل و مستوى الطبقة يمكن ان يحسب اعتمادا على قيم اختلاف الضغط . هذه الحسابات تنتج مستوى متوسط للزمن . و انه من الممكن أيضا استخدام حساسات فوق صوتية أو حساسات نشطة إشعاعيا . مع هذه الطرق يمكن

ان تنتج مستويات فورية ، التى بالطبع يمكن ان يؤخذ متوسطها بالنسبة للزمن للحصول على مستوى الطبقة بمتوسط الزمن .

أيضا العامل المضاد للاستاتيكية يمكن ان يدخل إلى مفاعل الوجه الغازى اذا لزم الامر. و العوامل المضادة للاستاتيكية المناسبة و طرق استخدامها واردة ايضا من بين آخرين فى البراءة الأمريكية US-A- ٥,٠٢٦,٧٩٥ ، البراءة الأمريكية US-A- ٤،٨٠٣،٢٥١، US-A- ٤،٥٣٢،٣١١، US-A- البراءة الأمريكية US-A- ٤،٨٥٥،٣٧٠ و البراءة الأوروبية EP-A- ٥٦٠ ٠٣٥ . و هى عادة مركبات قطبية و تشمل من بين آخرين الماء ، الكيتونات ، الدهيدات و كحولات .

و يمكن ان يشمل المفاعل جهاز رج ميكانيكى لتسهيل أكثر الخلط فى وسادة التسييل . و مثال لتصميم جهاز الرج المناسب مطروح فى البراءة الأوروبية ٥١٣ ٧٠٧ .

الأمثل ان مفاعل بلمرة الطبقة المسيلة يعمل عند درجة الحرارة فى النطاق من ٥٠ إلى ١٠٠° م ، و يفضل من ٦٥ إلى ٩٠° م . و الضغط من الأمثل ان يكون من ١٠ إلى ٤٠ بار و يفضل من ١٥ إلى ٣٠ بار.

و متوسط زمن البقاء فى مرحلة البلمرة الثالثة من الأمثل ان يكون من ٤٠ إلى ٢٤٠ دقيقة و يفضل من ٦٠ إلى ١٨٠ دقيقة .

كما تمت المناقشة بعاليه ، فانه من المفضل ان تتم مرحلة البلمرة الثالثة فى الوجه الغازى فى واحد أو أكثر من مفاعلات الوجه الغازى ، و يفضل أكثر فى مفاعل الطبقة المسيلة .

خليط البوليمر المشترك الثانى من الأمثل ان يشمل من ٣٥ إلى ٥٧ % من الوزن من خليط بوليمر مشترك أول و من ٤٣ إلى ٦٥ % من الوزن من بوليمر مشترك ثالث .

البثق

عند إزالة البوليمر من مفاعل البلمرة فانه يدخل إلى خطوات عملية لإزالة الهيدروكربونات المتبقية من البوليمر . هذه العمليات معروفة جيدا فى الفن و يمكن ان تشمل خطوات نقص الضغط ، خطوات تطهير ، خطوات توزيع ، خطوات استخلاص و ما إلى ذلك . أيضاً مجموعات من الخطوات المختلفة تكون ممكنة .

طبقاً لعملية مفضلة جزء من الهيدروكربونات يتم إزالته من مسحوق البوليمر بتخفيض الضغط . ثم يتلامس المسحوق مع بخار عند درجة حرارة من ٩٠ إلى ١١٠ ° م لمدة من ١٠ دقائق إلى ٣ ساعات . ثم بعد ذلك المسحوق يطهر بغاز خامل مثل النيتروجين ، على مدة من ١ إلى ٦٠ دقيقة عند درجة حرارة من ٢٠ إلى ٨٠ ° م.

طبقاً لعملية أخرى مفضلة يدخل مسحوق البوليمر إلى انخفاض ضغط كما وصف بعاليه. و يطهر بعد ذلك بغاز خامل مثل النيتروجين على مدى من ٢٠ دقيقة إلى ٥ ساعات عند درجة حرارة من ٥٠ إلى ٩٠ 0 م . و الغاز الخامل يمكن ان يحتوى من ٠,٠٠٠١ إلى ٥ % و يفضل من ٠,٠٠١ إلى ١ % من الوزن من مكونات لتثبيط الحفاز الموجود فى البوليمر مثل البخار .

خطوات التطهير يفضل ان تتم باستمرار فى طبقة متحركة بثبات . و يتحرك البوليمر فى اتجاه الأسفل كتدفق الوسادة و الغاز المطهر ، الذى يدخل إلى قاع الطبقة و يتدفق لأعلى .

العملية المناسبة لإزالة الهيدروكربونات من البوليمر موصوفة فى الطلب الدولى ٠٢/٠٨٨١٩٤ ، البراءات الأوروبية ٦٨٣١٧٦ -EP-A، ٣٧٢٢٣٩ -EP-A، ٤٧٠٧٧ و البراءة البريطانية ١٢٧٢٧٧٨ -GB-A.

بعد إزالة الهيدروكربونات المتبقية يفضل ان البوليمر يخلط مع مواد إضافية حيث انه معروف جيدا فى الفن . هذه الإضافات تشمل مضادات الأكسدة ، مثبتات العملية ، مواد معادلة ، عوامل تشحيم ، عوامل تنوية ، عوامل مضادة للاستاتيكية ، عوامل انزلاق ، عوامل مضادة للتكتل ، صبغات و ما إلى ذلك .

جزيئات البوليمر يتم خلطها مع مواد إضافية و تبثق إلى كريات حيث انه معروف فى الفن . و يفضل جهاز البثق مزدوج اللولب الدوار عكسيا يستخدم لخطوة البثق . مثل هذه الأجهزة للبثق تم تصنيعها ، مثلا ، من قبل Kobe and Japan Steel Works . و مثال لمثل هذه الأجهزة للبثق موصوفة فى البراءة الأوروبية ١٦٠٠٢٧٦ -EP-A. و الأمثل ان ناتج الطاقة (SEI) يكون خلال التمدد فى النطاق من ١٨٠٠٠٠ إلى ٢٣٠٠٠٠ كيلو وات / كجم . درجة حرارة المصهور من الأمثل تكون بين ٢٢٠ إلى ٢٩٠° م .

بوليمر مشترك من الايثيلين متعدد الأنماط

البوليمر المشترك من الايثيلين متعدد الأنماط هو بوليمر مشترك من الايثيلين و واحد أو أكثر من الفا اولفينات به من ٤ إلى ١٠ ذرات كربون . يفضل ، البوليمر المشترك من الايثيلين متعدد الأنماط يكون بوليمر مشترك من الايثيلين مع على الأقل مونومر مشترك واحد مختار من مجموعة مكونة من ١ . بيوتين ، ١ . هكسين و ١ . اوكتين . و يفضل أكثر ، البوليمر المشترك من الايثيلين متعدد الأنماط هو بوليمر مشترك من الايثيلين ثنائى الأنماط مع ١ . بيوتين أو ايثيلين مع ١ . هكسين أو بوليمر مشترك ثلاثى من الايثيلين مع ١ . بيوتين و ١ . هكسين .

البوليمر المشترك من الايثيلين متعدد الأنماط له كثافة من ٩٠٦ إلى ٩٢٥ كجم / م٣ و يفضل ٩١٠ إلى ٩٢٥ كجم / م٣ و يفضل أكثر من ٩١٣ . ٩٢٣ كجم / م٣. و الراتنجات التى لها كثافة اقل من ٩٠٦ كجم / م٣ تميل لتكون لزجة و يصبح إنتاجها مشكلة فى إنتاج جزيئات العملية . و من ناحية أخرى الراتنجات التى لها كثافة أكثر من ٩٢٥ كجم / م٣ ليس لها التوازن المناسب من الخواص المطلوبة فى الاستخدامات النهائية للبوليمر المشترك من الايثيلين متعدد الأنماط، و هى غير طرية بدرجة كافية و لها قوة سقوط السهم منخفضة جدا و قوة تمزق منخفضة جدا .

البوليمر المشترك من الايثيلين متعدد الأنماط له معدل تدفق مصهور MFR5 من ٠,٥ إلى ٥ جرام / ١٠ دقائق ، يفضل ٠,٨ إلى ٤ جرام / ١٠ دقائق . و الراتنج الذى له MFR5 اقل من ٠,٥ جرام / ١٠ دقائق يميل ليكون لها لزوجة انصهار عالية بحيث ان ناتج عملية التحويل يمكن ان يكون محدود . و من ناحية أخرى ، الراتنج الذى له MFR5 أكثر من ٥ جرام / ١٠ دقائق له متانة انصهار منخفضة للاستخدام النهائى . و علاوة على ذلك ، خليط من معامل الانصهار العالي مع الكثافة للراتنج عادة تسبب ان جزيئات الراتنج تصبح لزجه و هذه تسبب مشاكل فى جزيئات العملية ، مثل الانسداد و تلف جهاز العملية .

علاوة على ذلك ، البوليمر المشترك من الايثيلين متعدد الأنماط له نسبة معدل تدفق FRR21/2 من ١٥ إلى ٤٠ ، و يفضل من ٢٠ إلى ٣٥ . و علاوة على ذلك ، فانه من المفضل ان يكون له MFR21 من ٢٠ إلى ١٠٠ جرام / ١٠ دقائق و يفضل أكثر من ٢٥ إلى ٧٠ جرام / ١٠ دقائق .

بالإضافة ، البوليمر المشترك من الايثيلين متعدد الأنماط يفضل ان يكون له محتوى منخفض من البوليمر القابل للذوبان لكثافة معينة و معدل تدفق مصهور للبوليمر . و هكذا ، محتوى البوليمر

القابل للاستخلاص بالهبتان ، XC7 ، كثافة p و معدل تدفق مصهور MFR5 يفضل ان توافق العلاقة :

$$XC7 \leq A + B \cdot MFR5 + C \cdot p \quad \text{(المعادلة ١)}$$

حيث $A = 217.2$ ، $B = 0.445$ و $C = -0.234$

٥ البوليمر المشترك من الايثيلين متعدد الأنماط يمكن ان يخلط مع مواد إضافية معروفة فى الفن . و تشمل مضادات الاكسدة ، مثبتات العملية ، مواد معادلة ، عوامل تشحيم ، عوامل تنوية ، صبغات ، عوامل مضادة للتكتل ، عوامل انزلاق ، و ما شابه.

علاوة على ذلك ، بوليمر الايثيلين متعدد الأنماط يمكن ان يخلط مع بوليمرات أخرى معروفة فى الفن لتحسين خواص معينة . و هذه البوليمرات تشمل متعدد ايثيلين منخفض الكثافة (LDPE) ١٠ ناتج فى عملية عالية الضغط ببلمرة الشق الحر ، و متعدد ايثيلين خطى اخر منخفض الكثافة مثل تلك المصنعة باستخدام حفاز ميتالوسين ، متعدد ايثيلين عالى الكثافة ، متعدد بروبيلين ، بوليمرات مشتركة قطبية من الايثيلين ، متعدد ستيرين ، متعدد اميدات و ما إلى ذلك .

محتوى منخفض قابل للاستخلاص يعنى ان البوليمر المشترك من الايثيلين يكون مناسب من بين آخرين ان يلامس الطعام .

١٥ البوليمر المشترك من الايثيلين متعدد الأنماط طبقاً للاختراع الحالى مناسب لصنع الأغشية. البوليمر المشترك من الايثيلين متعدد الأنماط يمكن ان يبثق إلى أغشية طبقاً لطريقة معروفة فى الفن ، مثل بثق غشاء مسطح أو بثق غشاء منفوخ . البوليمر المشترك من الايثيلين متعدد الأنماط يستخدم بصفة خاصة لبثق الأغشية المنفوخة حيث ان مصهور البولمر يتم بثقه لأعلى خلال قالب دائرى . و يبرد الغشاء بنفخ هواء بارد داخل و خارج الفقاعة . هذه الأغشية يمكن ان تكون أغشية ٢٠ وحيدة الطبقة أو يمكن ان تكون متعددة الطبقات . و فى الأغشية متعددة الطبقات البوليمر المشترك من الايثيلين متعدد الأنماط يمكن ان يوجد فى اى واحدة من الطبقات . و يمكن أيضا ان يوجد فى أكثر من طبقة ، مثلا فى كل الطبقات .

فوائد الاختراع

عملية الاختراع لها القدرة على إنتاج بوليمرات مشتركة من الايثيلين متعددة الأنماط لها محتوى منخفض من بوليمر قابل للذوبان فى الهبتان. و الأغشية الناتجة من البوليمر لها كمية ضئيلة من العيوب البصرية (جل) ، وخلط جيد بين الخواص الميكانيكية و قابلية التجهيز و يمكن ان تستخدم فى التلامس مع الطعام .

٥ العملية موثوق بها و ينتج الناتج البوليمرى مع عدد قليل من الاضطرابات و إنتاجية عالية .

وصف الطرق

إلا اذا ذكر غير ذلك كل التحاليل تمت من عينات من كريات مثبتة .

معدل تدفق المصهور

يحدد معدل تدفق المصهور (MFR) طبقاً إلى ISO 1133 عند درجة حرارة ١٩٠° م . و الحمل ١٠ الذى يتم عنده القياس موجود أسفل الرمز . و بالتالى ، MFR تحت حمل ٢,١٦ كجم يرمز له MFR2 . و معدل تدفق المصهور MFR21 يحدد عند ١٩٠ 0 م تحت حمل ٢١,٦ كجم و MFR5 تحت حمل ٥ كجم .

و معامل الصهر MFR مفترض هنا ان يتبع قاعدة الخلط التالية (المعادلة ٤) :

$$MI_b = \left(w \cdot MI_1^{-\frac{w-b}{a}} + (1-w) \cdot MI_2^{-\frac{w-b}{a}} \right)^{-a \cdot w^b}$$

(المعادلة ٤)

١٥ حيث a = ١٠,٤ و b = ٠,٥ ، w هى جزء الوزن للمكون الذى له MFR اعلى فى الخليط ، MI هى معامل مصهور MFR21 و الرمز أو الرقم المكتوب تحت الحرف b ، ١ و ٢ تشير إلى الخليط b ، المكون ١ و المكون ٢ على التوالى .

الكثافة

كثافة البوليمر تم قياسها طبقاً لـ ISO 1183-1:2004 طريقة A على عينة مشكلة بالكبس ٢٠ محضرة طبقاً إلى EN ISO 1872-2 (فبراير ٢٠٠٧) و معطاة بالكيلوجرام / م٣ .

الكثافة مفترض هنا ان تتبع قاعدة الخلط التالية (المعادلة ٣) :

$$\rho_b = w_1 \cdot \rho_1 + w_2 \cdot \rho_2$$

(المعادلة ٣)

حيث p تكون الكثافة بالكيلوجرام / م٣ ، w هى جزء الوزن للمكون فى الخليط، و الرمز أو الرقم المكتوب تحت الحرف b ، ١ و ٢ تشير إلى الخليط b ، المكون ١ و المكون ٢ على التوالى .

٥ البوليمر القابل للذوبان فى الهبتان

كمية البوليمر القابل للذوبان فى الهبتان تم قياسها من مسحوق عينات ثابتة التى تم جمعها بعد خلط المسحوق مع إضافات و قبل خطوة البثق . و العينات قد حفظت فى وعاء مفتوح فى فراغ تم تهويته جيدا عند درجة حرارة الغرفة و الضغط لمدة ٤ أسابيع على الأقل.

١٠ جرام (٩,٥ جرام . ١٠,٥ جرام مع دقة ٠,١ مليجرام) من العينة تم وزنها (= W1) فى ١٠ وعاء Erlenmeyer سعته ٣٠٠ مليلتر ، مع عصا تقليب مغناطيسية و ١٠٠ مليلتر n . هبتان مضافة إليه . أغلق الدورق بعد ذلك بسدادة زجاجية . و بعد ذلك ، بدأ التقليب و استمر ٣٠ دقيقة عند ٢٣° م . ثم رشح المحلول (المرشح : ¼ Macherey-Nagel MN 617) فى وعاء دائرى القاع سعته ٥٠٠ مليلتر الذى جفف عند ١١٠° م فى الفراغ لمدة على الأقل ٣ ساعات و تم وزنه ، بعد التبريد إلى ٢٣° م فى مجفف إلى وزن ثابت (W2) .

١٥ وعاء Erlenmeyer و البقايا فى المرشح تم غسلها مع n . هبتان (حوالى ١٠ مليلتر لثلاثة مرات) . و محلول الكشط تم ترشيحه أيضا فى وعاء دائرى القاع . بعد ذلك يتم تبخير المحلول الذى فى وعاء دائرى القاع حتى الجفاف تحت تيار N2 فى مبخر دوار عند حوالى ٨٠° م .

ثم جفف الباقى فى فرن تفريغ عند ٩٠°م و برد فى مجفف إلى درجة حرارة الغرفة حتى وزن ثابت (W3).

٢٠ يتم حساب القابل للذوبان فى n . هبتان باستخدام المعادلة التالية :

القابل للذوبان فى n . هبتان (وزن %) = (W2 - W3) × ١٠٠ / W1

البوليمر القابل للذوبان فى الهكسان

كمية البوليمر القابل للذوبان فى الهكسان تم قياسها من أغشية ناتجة على خط بثق غشاء مصقول مع حوالى درجة حرارى صهر ٢٢٠° م مع L / D = ٢٠ و قطر لولب ٣٠ مم (منطقة التغذية ٤ D طول ، ٥,٨ مم عمق ، منطقة الكبس ١٠ D طول ، منطقة القياس ٦ D طول ، ٢,٣ مم عمق باستخدام عبوة شاشة ٣٦ . ٤٠٠ . ٩٠٠ . ٤٠٠ ماش / سم٢) . قالب ٢٠٠ مم به فجوة للقالب ٠,٥٥ إلى ٠,٦ مم ، سرعة اللولب : ٥٠ دورة / دقيقة ، درجة حرارة اسطوانة التبريد للماء : كلا الاسطوانتين ٤٠° م (وحدة تسخين . تبريد) ، فجوة هوائية : ٠,٥ مم ، مصدر هواء سكين منفاخ هوائى : ١ بار . سمك الغشاء يكون ١٠٠ mμ .

كمية البوليمر القابل للذوبان فى الهكسان محدد طبقاً لطريقة FDA (تسجيل فيدرالى ، العنوان ٢١ ، الفصل ١ ، الجزء ١٧٧ ، الفقرة ١٥٢٠ ، s.Annex B) من عينات الغشاء المحضرة كما وصف بعاليه . و اجرى الاستخلاص عند درجة حرارة ٥٠ ° م و زمن استخلاص ساعتين .

مقاومة تمزق Elmendorf

مقاومة التمزق تقاس باستخدام طريقة ISO 6383/2 من عينات الغشاء . و القوة المطلوبة لانتشار التمزق عبر عينة الغشاء تقاس باستخدام جهاز بندولى . يتحرك البندول تحت الجاذبية من خلال قوس ، يمزق العينة من شق مقطوع مسبقا . تثبت العينة على احد الجوانب بالبندول و الناحية الأخرى بمشبك ثابت . مقاومة التمزق هى القوة المطلوبة لتمزق العينة .

مقاومة انخفاض السهم

يقاس انخفاض الدفع باستخدام ASTM D1709 الطريقة " A " (تقنيات الاختبارات البديلة) من عينات الغشاء . اسقط سهم بقطر ٣٨ مم برأس شبه دائرى من ارتفاع ٠,٦٦ م على غشاء مشبوك على فجوة . مجموعات متتابعة من ٢٠ عينة يتم اختبارها . يستخدم وزن واحد لكل مجموعة و يزداد الوزن (أو يقل) من مجموعة لضبطها بموازنات موحدة . الوزن الذى يؤدى إلى سقوط ٥٠ % من العينات يتم حسابه و يسجل .

عدد الجل

عدد الجل تم تحديده باستخدام كاميرا OCS CR-9 و جهاز لف و تحليل صورة سوفت وير FSA100 OCS خلال البثق لغشاء كولين مسطح . حوالى ٢ كيلوجرام (و على الاقل كيلوجرام واحد) من المادة تم اختبارها . تم بيان الجل من الغشاء بالكاميرا و تحليل الصورة و صنف طبقاً للحجم بين ١٠٠ و ٢٩٩ mμ ، بين ٣٠٠ و ٥٩٩ mμ ، بين ٦٠٠ و ٩٩٩ mμ و بين ١٠٠٠ mμ أو أكثر . و محتوى الجل فى كل فئة لكل متر مربع من الغشاء يتم اخذ متوسطها من البيانات كلها .

الأمثلة

تحضير الحفاز

تحضير المركب :

اضيف ٨٧ كجم من الطولوين إلى المفاعل . ثم اضيف ايضا ٤٥,٥ كجم Bomag A (بيوتيل اوكتيل ماغنيسيوم) فى هبتان إلى المفاعل . ثم ادخل ١٦١ كجم ٩٩,٨ % ٢ . اثيل . ١ . هكسانول إلى المفاعل عند معدل تدفق ٢٤ ـ ٤٠ كجم / ساعة . و النسب المولية بين BOMAG-A و ٢ . اثيل . ١ . هكسانول كانت ١ : ١,٨٣.

تحضير مكون الحفاز الصلب :

تم تحميل ٢٧٥ كجم سليكا (ES747JR من Crossfield ، لها متوسط حجم جزئ ٢٠ mμ) منشطة عند ٦٠٠° م فى نيتروجين إلى مفاعل تحضير الحفاز . ثم أضيف ٤١١ كجم ٢٠ % EADC (٢ مليمول / جرام سليكا) مخفف فى ٥٥٥ لتر بنتان إلى المفاعل عند درجة الحرارة المحيطة خلال ساعة . ثم زادت درجة الحرارة إلى ٣٥° م مع التقليب للسليكا المعالجة لمدة ساعة . ثم جففت السليكا عند ٥٠° م لمدة ٨,٥ ساعة . ثم أضيف ٦٥٥ كجم من المركب كما حضر بعاليه (٢ ملمول Mg / جرام سليكا) عند ٢٣° م خلال ١٠ دقائق ثم أضيف ٨٦ كجم بنتان إلى المفاعل عند ٢٢° م خلال ١٠ دقائق . قلب الملاط أو العجينة لمدة ٨ ساعات عند ٥٠°م . و فى النهاية أضيف ٥٢ كجم TiCl4 خلال نصف ساعة عند ٤٥° م . و قلب الملاط عند ٤٠° م لمدة ٥ ساعات . ثم جفف الحفاز بالتطهير بالنيتروجين .

المثال ١

شغل مفاعل اطارى له حجم ٥٠ dm^3 عند درجة حرارة ٧٠° م و ضغط ٦٣ بار . إلى المفاعل تم ادخال ايثيلين ، ١ . بيوتين ، مخفف بروبان و هيدروجين بحيث ان معدل التغذية من الايثيلين كان ٢ كجم / ساعة ، هيدروجين ٥ جرام / ساعة ، ١ . بيوتين ٨٠ جرام / ساعة و بروبان ٥٠ كجم / ساعة . ايضا تم ادخال ١١ جرام / ساعة من مكون حفاز البلمرة الصلب ناتج كما وصف بعاليه إلى المفاعل مع ثالث اثيل الومنيوم كحفاز مساعد بحيث النسب المولية Al/Ti كانت حوالى ١٥ . معدل الإنتاج كان ١,٩ كجم / ساعة .

و سحب تيار من الملاط بشكل مستمر و وجه إلى مفاعل اطارى له حجم ١٥٠ dm^3 و الذى تم تشغيله عند درجة حرارة ٨٥° م و ضغط ٦١ بار . تم تغذية المفاعل ايثيلين اضافى ، مخفف بروبان ، مونومر مشترك من ١ . بيوتين و هيدروجين حيث ان تركيز الايثيلين فى الخليط السائل كان ٤,٢ % مول ، نسبة الهيدروجين إلى الايثيلين كانت ٢٢٠ مول / كيلو مول ، نسبة ١ . بيوتين إلى الايثيلين كانت ٤٤٠ مول / كيلو مول ، و تغذية البروبان كانت ٤١ كجم / ساعة . و سحب البوليمر المشترك من الايثيلين المسحوب من المفاعل له MFR2 ٢١٠ جرام / ١٠ دقائق و كثافة ٩٥٠ كجم / م٣ . و معدل الإنتاج كان ١٧ كجم / ساعة .

و سحب تيار من الملاط بشكل متقطع من المفاعل و وجه إلى مفاعل اطارى له حجم ٣٥٠ dm^3 و الذى تم تشغيله عند درجة حرارة ٨٥° م و ضغط ٥٤ بار . أضيف إلى المفاعل أيضا ٦٩ كجم / ساعة من ايثيلين ، ١ . بيوتين و هيدروجين بحيث ان محتوى الايثيلين فى خليط التفاعل كان ٣,٨ مول % ، النسبة المولية من ١ . بيوتين إلى الايثيلين كانت ٥٦٠ مول / كيلو مول و النسبة المولية الهيدروجين إلى الايثيلين كانت ٢٧٠ مول / كيلو مول . و البوليمر المشترك من الايثيلين المسحوب من المفاعل له MFR2 ٢٧٠ جرام / ١٠ دقائق و كثافة ٩٥٢ كجم / م٣ . و معدل الإنتاج كان ٣٠ كجم / ساعة .

و سحب الملاط بشكل متقطع من المفاعل الاطارى باستخدام ارجل ترسيب و وجه إلى وعاء تدفق يعمل عند درجة حرارة ٥٠° م و ضغط ٣ بار . و وجه البوليمر من وعاء التدفق إلى مفاعل الوجه الغازى عمل عند ضغط ٢٠ بار و درجة حرارة ٨٠ °م . و تم إضافة ايثيلين اضافى ، مونومر

مشترك ١ . بيوتين ، نيتروجين كغاز خامل و هيدروجين حيث ان محتوى الايثيلين فى خليط التفاعل كان ١٣ مول % ، نسبة الهيدروجين إلى الايثيلين كانت ٧ مول / كيلو مول ، نسبة ١ . بيوتين إلى الايثيلين كانت ٧٠٠ مول / كيلو مول ، و معدل الإنتاج للبوليمر فى مفاعل الوجه الغازى كان ٦٦ كجم / ساعة و بالتالى معدل سحب البوليمر الكلى من مفاعل الوجه الغازى كان حوالى ١١٠ كجم / ساعة . و البوليمر له معدل تدفق مصهور MFR5 ٢,٢ جرام / ١٠ دقائق و كثافة ٩٢٤ كجم / م٣ . تجزئة الإنتاج (وزن % مكون المرحلة الأولى / وزن % مكون المرحلة الثانية/ وزن % مكون المرحلة الثالثة / وزن % مكون ثالث مرحلة) كان ١٦ / ٢٥ / ٥٩ (٢/ ١٦ / ٢٤ / ٥٨ تشمل مادة البوليمر المسبق).

خلط مسحوق البوليمر تحت جو من النيتروجين مع ٥٠٠ ppm من Ca . ستيرات و ١٢٠٠ ppm من Irganox B225 . ثم تم تكوين مركب و بثق تحت جو من النيتروجين إلى كريات باستخدام جهاز بثق CIMP90 بحيث ان SEI كان ٢٣٠ كيلو وات / طن و درجة حرارة الصهر كانت ٢٦٠° م .

الأمثلة ٢ إلى ٩

اتبعت خطوات المثال ١ ما عدا تم تحوير ظروف العملية فى المفاعل الاطارى و مفاعل الوجه الغازى كما هو موضح فى الجدول ١ .

المثال المقارن ١

شغل مفاعل اطارى له حجم ٥٠ dm^3 عند درجة حرارة ٧٠° م و ضغط ٦٣ بار . إلى المفاعل تم إدخال ايثيلين ، مخفف بروبان و هيدروجين بحيث ان معدل التغذية من الايثيلين كان ٢ كجم / ساعة ، هيدروجين ٤,٧ جرام / ساعة ، ١ . بيوتين ٨٠ جرام / ساعة و بروبان ٤٧ كجم / ساعة . أيضا تم إدخال ٨,٩ جرام / ساعة من مكون حفاز البلمرة الصلب ناتج كما وصف بعاليه إلى المفاعل مع ثالث اثيل الومنيوم كحفاز مساعد بحيث معدل تغذية الحفاز المساعد كان ٣,٧ جرام / ساعة . معدل الإنتاج كان ١,٩ كجم / ساعة .

و سحب تيار من الملاط بشكل مستمر و وجه إلى مفاعل اطارى له حجم ٥٠٠ dm^3 و الذى تم تشغيله عند درجة حرارة ٨٥° م و ضغط ٥٩ بار . تم تغذية المفاعل ايثيلين ، مخفف بروبان ، ١

. بيوتين و هيدروجين حيث ان تركيز الايثيلين فى الخليط السائل كان ٤,٤ % مول ، نسبة الهيدروجين إلى الايثيلين كانت ٢٥٠ مول / كيلو مول ، نسبة ١ . بيوتين إلى الايثيلين كانت ٤٧٠ مول / كيلو مول ، و تغذية البروبان كانت ٤٠ كجم / ساعة . و سحب البوليمر المشترك من الايثيلين المسحوب من المفاعل له MFR2 ٢٣٠ جرام / ١٠ دقائق و كثافة ٩٥١ كجم / م٣ . و معدل الإنتاج كان ٤٢ كجم / ساعة .

و سحب الملاط بشكل متقطع من المفاعل الاطارى باستخدام أرجل ترسيب و وجه إلى وعاء تدفق يعمل عند درجة حرارة ٥٠° م و ضغط ٣ بار . و وجه البوليمر من وعاء التدفق إلى مفاعل الوجه الغازى عمل عند ضغط ٢٠ بار و درجة حرارة ٨٠° م . و تم إضافة ايثيلين ، ١ . بيوتين ، نيتروجين كغاز خامل و هيدروجين حيث ان محتوى الايثيلين فى خليط التفاعل كان ٢١ مول % ، نسبة الهيدروجين إلى الايثيلين كانت ١٢ مول / كيلو مول ، نسبة ١ . بيوتين إلى الايثيلين كانت ٦٩٠ مول / كيلو مول ، و معدل الإنتاج للبوليمر فى مفاعل الوجه الغازى كان ٥٧ كجم / ساعة و بالتالى معدل سحب البوليمر الكلى من مفاعل الوجه الغازى كان حوالى ١٠٠ كجم / ساعة. والبوليمر له معدل تدفق مصهور MFR5 ١,٨ جرام / ١٠ دقائق وكثافة ٩٢٣ كجم / م٣. تجزئة الإنتاج (وزن % مكون المرحلة الأولى / وزن % مكون المرحلة الثانية / وزن %) كان ٤٣ / ٥٧.

خلط مسحوق البوليمر تحت جو من النيتروجين مع ٥٠٠ ppm من Ca . ستيرات و ١٢٠٠ ppm من Irganox B225 . ثم تم تكوين مركب و بثق تحت جو من النيتروجين إلى كريات باستخدام جهاز بثق CIMP90 بحيث ان SEI كان ١٩٠ كيلو وات / طن و درجة حرارة الصهر كانت ٢٤٠ °م .

الأمثلة المقارنة ٢ إلى ٥

اتبعت خطوات المثال ١ ما عدا تم تحوير ظروف العملية فى المفاعل الاطارى و مفاعل الوجه الغازى كما هو موضح فى الجدول ٢ .

يمثل الجدول ٣ كمية البوليمر القابل للاستخلاص بالهبتان لبوليمرات الأمثلة و الأمثلة المقارنة.

أمثلة إنتاج الغشاء F1 إلى F5 و F7 إلى F9

البوليمرات الكروية للأمثلة ١ إلى ٥ و ٧ إلى ٩ تم بثقها إلى أغشية لها سمك ٤٠ mμ على خط غشاء منفوخ احادى الطبقة Windmöller and Hölscher (W&H) مع جهاز بثق Varex E60.30D ، قطر الاسطوانة ٦٠ مم ، نسبة طول اللولب إلى القطر ٣٠ ، قطر القالب ٢٠٠ مم و تجويف القالب ١,٢ مم ، BUR ١ : ٣ ، ارتفاع ارتفاع خط التجمد ٧٠٠ مم و الإنتاج ٨٠ كيلوجرام / ساعة باستخدام وضع حرارة البرميل طبقاً لـ MFR5 للمادة .

MFR > ١,٢ . ٢ :	٨٠	١٦٠	١٨٠	١٨٠	١٨٠	١٨٠	١٨٠	١٨٠	٠ م
MFR > ٢ . ٥ :	٨٠	١٥٠	١٦٠	١٦٠	١٦٠	١٦٠	١٦٠	١٦٠	٠ م

البيانات المقاسة من الأغشية موضحة فى الجدول ٤

الأمثلة المقارنة CF1 و CF3 إلى CF5

تم بثق الأغشية بنفس طريقة المثال F1 ما عدا ان بوليمرات الأمثلة المقارنة ١ و ٣ إلى ٥ تم استخدامها. البيانات المقاسة من الأغشية موضحة فى الجدول ٥ .

أمثلة إنتاج الغشاء FF2 ، FF5 ، FF7 ، FF8 و CFF5

الأغشية المصقولة المبثوقة من بوليمرات كروية من E2 ، E5 ، E7 ، E8 و CE5 على خط صقل غشاء كولين . و لولب جهاز البثق له قطر ٣٠ مم و نسبة L / D ٢٥ . و تم بثق الغشاء خلال قالب مسطح له اتساع ٢٠٠ مم و فجوة قالب ٠,٧ مم و اتساع الغشاء كان ١٥٠ مم . و درجة الحرارة بعد جزء التغذية كانت ١٧٥° م و درجة حرارة الصهر (عند القالب) كانت ٢٤٠° م

. و درجة حرارة اسطوانة التبريد كانت ٥٠° م . و سمك الغشاء كان ٧٠ mμ و الناتج ٢٨ جرام / دقيقة . عدد الجل تم تسجيله من الغشاء الموصوف بعاليه . البيانات موضحة فى الجدول ٦

الجدول ١ : ظروف الأمثلة ١ إلى ٩

المثال	١	٢	٣	٤	٥	٦	٧	٨	٩
الاطارى الاول									
C2 مول %	٤,٢	٤,١	٥,٦	٤,٠	٥,١	٨,١	٦,٩	٢,٤	٢,٥
C2 /H2 مول / كيلو مول	٢٢٠	٣٢٠	٢١٠	٢٩٠	٢٣٠	٣٨٠	٢٤٥	٦١٠	٦٥٠
C2 /C4 مول / كيلو مول	٤٤٠	٤٩٠	٤٣٠	٥٣٠	٣٨٠	١٨٠	٢٤٠	٤٠٠	٤٣٠
MFR21 جرام / ١٠ دقائق	٢١٠	١٨٠	٣٥٠	١٨٠	١٨٠	٢٧٠	٢٠٠	لم يحلل	لم يحلل
الكثافة كجم / م٣	٩٥٠	٩٤٨	٩٤٩	٩٥١	٩٤٤	٩٤٩	٩٥٠	لم يحلل	لم يحلل
الاطارى الثانى									
C2 مول %	٣,٨	٣,٨	٣,٤	٢,٣	٤,٠	٣,٩	٤,١	٤,٧	٤,٢
C2 /H2 مول / كيلو مول	٢٧٠	٤٢٠	٣٠٠	٢٤٠	٤٠٠	٣٣٠	٣٣٠	٣٤٠	٣٨٠
C2 /C4 مول	٥٦٠	٧٠٠	٧٨٠	لم يحلل	٧٢٠	٥٩٠	٦٥٠	٥٧٠	٧١٠

/ كيلو مول									
MFR2 جرام / ١٠ دقائق	٢٧٠	٣٣٠	٢٢٠	٣٦٠	٢٧٠	٤٣٠	٣٦٠	٢٤٠	٣٤٠
الكثافة كجم / م٣	٩٥٢	٩٥١	٩٥٣	٩٤٨	٩٥٣	٩٥٢	٩٥١	٩٥٢	٩٥١
GPR									
C2 مول %	١٣	١٣	١٢	١٠	١١	١٧	١٧	١٨	١٨
C2 /H2 مول / كيلو مول	٧	٦	٢	١	٦	٣	٣	٣	٣
C2 /C4 مول / كيلو مول	٧٠٠	٦٧٠	٩٠٠	٧٤٠	٨١٠	٩١٠	٩٠٠	٨٨٠	٨٨٠
النهائى									
الانفصال ٣)	/١٥/٢ /٢٧ /٥٦	/٢٠/٢ /٢٢ /٥٦/٢٢	/٢٠/٢ /٢٢ /٥٦	/٢٣/٢ /٤٤/٣١	/٢٠/٢ /٢٢ /٥٦	/١٥/٢ /٢٤ /٥٩	/١٥/٢ /٢٤ /٦٠/٢٣	/٢٠/٢ /٢٤ /٥٤	/١٨/٢ /٢٢ /٥٨
MFR5 جرام / ١٠ دقائق	٢,٢	١,٦	٣,٣	٤,٧	٣,٦	(١ ١,٦	٢,١	١,٩	٢,٧
MFR21 جرام / ١٠ دقائق	٤٤	٣٤	٦٩	١٠٠	٧٧	(١ ٣٣	٤٣	٤٠	٥٨
الكثافة كجم / م٣	٩٢٤	٩٢٤	٩١٧	٩١٥	٩٢٢	(١ ٩١٤	٩١٥	٩١٦	٩١٧

ملاحظات : ١) مقاس من مسحوق

٢) لم يتم تحليلها

٣) مطروح كنسبة مادة بوليمر مسبق / % مادة الاطارى الأول / % مادة الاطارى الثانى / % مادة مفاعل الوجه الغازى (GPR)

الجدول ٢ : ظروف للأمثلة المقارنة ١ و ٢ :

المثال	١	٢	٣	٤	٥
الاطارى الاول					
C2 مول %	٤,٤	٤,٦	٣,٩	٤,١	٤,٣
C2 /H2 مول / كيلو مول	٢٥٠	٢٧٠	٢٦٠	٢٥٠	٢٦٠
C2 /C4 مول / كيلو مول	٤٧٠	٤٣٠	٥٠٠	٤٨٠	٥١٠
MFR21 جرام / ١٠ دقائق	٢٣٠	٣٠٠	٣٢٠	٢٦٠	٢٨٠
الكثافة كجم / م٣	٩٥١	٩٥١	٩٥٢	٩٥١	٩٥١
GPR					
C2 مول %	٢١	١٩	١٢	١٤	١٣
C2 /H2 مول / كيلو مول	١٢	١٨	٥	٤	٤

C2 /C4 مول / كيلو مول	٦٩٠	٨٦٠	٤١٠	٤١٠	٥١٠
النهائى					
الانفصال ١)	٥٧/٤١/٢	٦٠/٣٨/٢	٥٧/٤١/٢	٥٧/٤١/٢	٥٨/٤٠/٢
MFR5 جرام / ١٠ دقائق	١,٨	٣,٢	١,٩	١,٧	٢,٣
MFR21 جرام / ١٠ دقائق	٤٠	٦٥	٤٢	٣٧	٥٣
الكثافة كجم / م٣	٩٢٣	٩١٩	٩٢٤	٩٢٥	٩١٩

الجدول ٣ : كمية البوليمر القابل للاستخلاص بالهبتان

المثال	الكثافة كجم / م٣	MFR5 جرام / ١٠ دقائق	% حدود الوزن	قابلات الاستخلاص بالهبتان ، % وزن
١	٩٢٤,١	٢,٢	٢,٠٩	١,٤٤
٢	٩٢٣,٨	١,٦	١,٨٩	١,٤٨
٣	٩١٧,٣	٣,٣	٤,١٧	٣,٢٨
٤	٩١٥,٣	٤,٧	٥,٢٦	٤,٩
٥	٩٢٢,٤	٣,٦	٣,١١	٢,٦٨

٦	٩١٣,٧	١,٦	٤,٢٥	٣,٥٦
٧	٩١٥,٠	٢,١	٤,١٧	٣,٨٩
٨	٩١٥,٥	١,٩	٣,٩٦	٣,٦٦
٩	٩١٦,٥	٢,٧	٤,٠٩	٣,٤٣
المثال المقارن ١	٩٢٣,٢	١,٨	٢,١٢	٢,٣٦
المثال المقارن ٢	٩١٨,٥	٣,٢	٣,٨٤	٤,٩٥
المثال المقارن ٣	٩٢٤,٠	١,٩	١,٩٨	٢,٤٧
المثال المقارن ٤	٩٢٤,٧	١,٧	١,٧٢	١,٨٥
المثال المقارن ٥	٩١٨,٥	٢,٣	٣,٤٤	٣,٥

الجدول ٤ : البيانات مقاسة من الأغشية للأمثلة F1 إلى F9

المثال	C6 FDA	MD Tear N	TD Tear	DDI g

			N	
F1	١,٧	٤٢	١٨٥	١٧٣
F2	١,٨	٤٣	٢١٠	٢٠٢
F3	٣,٠	٦٨	١٩٦	١٩٢
F4	٤,٢	٦١	١٧٦	١٨٧
F5	٢,٥	٤٣	١٨٧	١٥٦
F7	لم يحلل	٧٩	١٧٨	٣٥٧
F8	لم يحلل	٩٣	١٨٥	٣١١
F9	لم يحلل	٨٦	١٧٧	٢٦١

الجدول ٥ : البيانات مقاسة من الأغشية للأمثلة المقارنة CF1 إلى CF5

المثال	C6 FDA	MD Tear N	TD Tear N	DDI g
CF1	٢,١	٤١	٢١٥	١٨٥
CF3	لم يحلل	٣٨	٢١٤	١٨٣
CF4	لم يحلل	٣٥	٢٢٠	١٨٥
CF5	لم يحلل	٥١	٢٠٢	٢٠٨

الجدول ٦ : الجل مقاس من أغشية فى ٤ فئات حجم

المثال	١٠٠-٢٩٩ µm	٣٠٠-٥٩٩ µm	٦٠٠-٩٩٩ µm	١٠٠٠+ µm
FF2	٤٠٠	٤٠	٤	٠
FF5	٩٠٠٠	٢٠٠	٩	٠
FF7	٨٠٠٠	٢٠٠	١	٠
FF8	٣٠٠٠	١٠٠	٢	٠
CFF5	١٠٠٠٠	٧٠٠	٧٠	٢٠

عناصر الحماية

١. بوليمر مشترك من الايثيلين متعدد الأنماط له

- كثافة ρ من ٩٠٦ إلى ٩٢٥ كجم / م٣ ،
- معدل تدفق مصهور MFR5 من ٠,٥ إلى ٥ جرام / ١٠ دقائق
- نسبة معدل تدفق FRR21/5 من ١٥ إلى ٣٥ .

محتوى هبتان قابل للاستخلاص Xc7 ، كثافة ρ و معدل تدفق مصهور MFR5 للبوليمر المشترك من الايثيلين متعدد الأنماط يتوافق العلاقة :

$XC7 \leq A + B \cdot MFR5 + C \cdot \rho$ (المعادلة ١)

حيث A = ٢١٧،٢ ، B = ٠،٤٤٥ و C = -٠،٢٣٤

٢. البوليمر المشترك متعدد الأنماط طبقاً للعنصر ١ حيث ان البوليمر المشترك له

معدل تدفق مصهور MFR5 من ١ إلى ٥ جرام / ١٠ دقائق

معدل تدفق مصهور MFR5 من ٢٥ إلى ١٠٠ جرام / ١٠ دقائق .

٣. البوليمر المشترك متعدد الأنماط طبقاً للعنصر ١ أو العنصر ٢ حيث ان البوليمر المشترك له كثافة من ٩٠٦ إلى ٩٢٥ كجم / م٣.

٤. البوليمر المشترك متعدد الأنماط طبقاً للعنصر ٣ حيث أن البوليمر المشترك له كثافة من ٩١٠ إلى ٩١٨ كجم/ م٣.

٥. غشاء يشمل طبقة تحتوى بوليمر مشترك متعدد الأنماط طبقاً لاى عنصر من العناصر ١ إلى ٤.

٦. الغشاء طبقاً للعنصر ٥ حيث أن الطبقة تشمل من ٤٠ إلى ١٠٠ % من بوليمر مشترك متعدد الأنماط .

٧. الغشاء طبقاً للعنصر ٦ حيث أن الطبقة تشمل من ٥٠ إلى ١٠٠ % من بوليمر مشترك متعدد الأنماط .

مدة سريان هذه البراءة عشرون سنة من تاريخ إيداع الطلب

وذلك بشرط تسديد المقابل المالي السنوي للبراءة وعدم بطلانها أو سقوطها لمخالفتها لأي من أحكام نظام براءات الاختراع والتصميمات التخطيطية للدارات المتكاملة والأصناف النباتية والنماذج الصناعية أو لائحته التنفيذية

صادرة عن
مدينة الملك عبدالعزيز للعلوم والتقنية ، مكتب البراءات السعودي
ص ب ٦٠٨٦ ، الرياض ١١٤٤٢ ، المملكة العربية السعودية
بريد الكتروني: patents@kacst.edu.sa