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

[11] رقم البراءة: ١١٨
[45] تاريخ المنح: ١٤٢٤/١٢/٢٤هـ
الموافـــق: ٢٠٠٤/٠٢/١٥م

[12] براءة اختراع

[72] **اسم المخترع:** جان ريدوت، دونكـــان جـــيمس مـــاك كوري

[73] **مالك البراءة:** اف ام سي كوربوريشن (يو كيه) ليمتد
عنوانه: تيناكس رود، ترافورد بارك، مانشيستر، M17K IWT، انجلترا

[74] **الوكيل:** احمد نجدت بازارباشي

[21] **رقم الطلب:** ٩٠١٠٠٢٢٢

[22] **تاريخ الإيداع:** ١٤١٠/١٠/١٩ هـ
الموافق: ١٩٩٠/٠٥/١٤ م

[24] **بداية سريان حقوق الملكية الفكرية:**
١٤٢٤/١٢/٢٤ هـ الموافق: ٢٠٠٤/٠٢/١٥ م

[30] **بيانات الأسبقية:**

٨٩٣٣٣٠	[GB] بريطانيا	١٩٨٩/٠٢/١٤ م
٨٩٢٦٥٨٦	[GB] بريطانيا	١٩٨٩/١١/٢٤ م

[51] **التصنيف الدولي[٧] :**
Int. Cl.[7]: C08F 234/02

[56] **المراجع:**

براءة أمريكية	٣٣٢٠٢١٦	١٩٦٧/٠٥/١٦ م
براءة أمريكية	٣٤٧٤١١٤	١٩٦٩/١٠/٢١ م
براءة أمريكية	٣٨١٠٨٣٤	١٩٧٤/٠٥/١٤ م
براءة أمريكية	٣٩١٩٢٥٨	١٩٧٥/١١/١١ م
براءة أمريكية	٤٣٧٤٧٣٣	١٩٨٣/٠٢/٢٢ م
براءة أمريكية	٤٧٨٩٧١٦	١٩٨٨/١٢/٠٦ م

[54] **اسم الاختراع:** طريقة لبلمرة أنهيدريـــد (بـــلا مـــاء) حمض ماليئيك Maleic Anhydride

[57] **الملخص:** يُنتج عديد انهيدريد (بـــلا مـــاء) حمـــض ماليئيك polymaleic anhydride الذي يبلغ وزنـــه الجزيئي المتوسط – كما قدر بالفصل اللوني من خلال السريان permeation الهلامي – ما بين ٤٥٠ إلـــى ٨٠٠، ويبلغ تشتته ما بين ١,٠ و ١,١٥، يُنتج إذا مـــا بُلمِر أنهيدريد حمض ماليئيك في محلول مخفف مـــن أورثو زايلين O-xylene أو أورثو – زايلين مستبدل، وذلك باستعمال فوق أكسيد بغرض ابتـــداء التفاعـــل، بكمية لا تتجاوز ١٠٪ من وزن أنهيدريد الحمض.

١١ عنصر حماية

طريقة لبمرة أنهيدريد (بلا ماء) حمض ماليئيك maleic anhydride

الوصف الكامل

خلفية الاختراع:

يتعلق الاختراع الحالي ببلمرة أنهيدريد حمض ماليئيك polymerization of maleic anhydride ومنتجات مثل هذه البلمرة.

من المعلوم أنه يمكن بلمرة أنهيدريد حمض ماليئيك حيث يؤدي إلى بوليمرات لها أوزان جزيئية متباينة، علماً بأنه قد تم وصف العديد من طرق البلمرة في المؤلفات المختصة بذلك. وقد ثبت استخدام هذه البوليميرات وغيرها من الحموض عديدة الكربوكسيل polycarboxylic acids كعوامل ضابطة ومنظمة لتكون القشور في الأنظمة المائية.

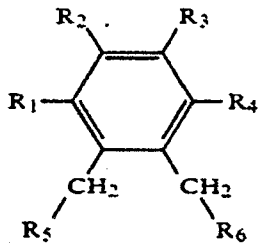
إن أساليب البلمرة بواسطة مذيبات التولوين toluene والزايلين xylene معروفة إلا أنها تتطلب عادة كمية كبيرة من المادة البادئة Initiator ، تتراوح ما بين ١٥ إلى ٣٠٪ وتتطلب محاليل مركزة من المركب المستعمل(مونوميرmonomer) في المذيب للحصول على نواتج مقبولة من البوليمير. تصف البراءة البريطانية رقم ١٤١١٠٦٣ استعمال زايلين لا يتعدى محتواه من الأورثو - أيسومير Ortho-Isomer نسبة ٩٩٪ وتوزيع الوزن الجزيئي لمنتجات هذه الأساليب العملية كبير في العادة.

وقد أثار دهشتنا إذ تبين لنا أنه عند إجراء البلمرة باستعمال محلول مخفف من أنهيدريد حمض ماليئيك في أورثو-زايلين أو أورثو-زايلين مستبدل واستخدام كميات منخفضة من البادئ فإنه يحصل على مردود جيد من ناتج له توزيع ضيق في الوزن الجزيئي وله فعالية عالية كعامل ضابط لتكون القشور، إذا ما قورن بعوامل ضبط القشور من حمض عديد الكربوكسيل. تحتوي هذه المنتجات على أنهيدريدات جديدة للحمض الكربوكسيلي يمكن عزلها (فصلها) حسب الرغبة، والتي يمكن حلمأتها (تميؤها hydrolysed) لتعطي حموضاً عديدة الكربوكسيل أو أملاحاً مشتقة منها قابلة للذوبان في الماء. وللمواد الجديدة نشاط عالي كعوامل ضابطة للقشور.

الوصف العام للاختراع:-

وعليه فإن الاختراع الحالي يوفر عديد أنهيدريد حمض ماليئيك، متوسط وزنه الجزيئي فيما بين ٤٥٠ و٨٠٠ ويتراوح تشتته المتعدد Polydispersivity ما بين ١ و١,١٥. التشتت المتعدد هو نسبة Mw/Mn حيث أن Mw هي الوزن المتوسط للوزن الجزيئي و Mn هي المتوسط العددي للوزن الجزيئي.

يمكن إنتاج عديد أنهيدريد حمض ماليئيك وفقاً للاختراع الحالي عن طريق بلمرة أنهيدريد حمض ماليئيك باستخدام بادئ فوق أكسيد Peroxide Initiator بكمية لا تزيد عن ١٠٪ من وزن الأنهيدريد، وفي مذيب هو في غالبيته أورثو - زايلين ذو الصيغة (I) :



حيث يمثل كل من R_1 و R_2 و R_3 و R_4 على حدة بذرة هيدروجين أو مجموعة ألكيل بها من ١ إلى ٤ ذرات كربون أو مجموعة كربوكسيل ؛ ويمثل كل من R_6 و R_5 على حدة بذرة هيدروجين أو مجموعة ميثيل، أو يمثل R_6 و R_5 سوياً مجموعة ميثلين أو إيثيلين؛ ولا تتعدى نسبة وزن أنهيدريد حمض الماليئيك إلى المذيب ١: ٣ والأفضل ألا تزيد عن ١ إلى ٤. قد تتراوح كمية بادئ فوق الأكسيد ما بين ١ إلى ١٠٪ ، والأفضل بين ٤ إلى ٨٪ من الوزن ، بالرجوع إلى وزن أنهيدريد حمض الماليئيك. قد تم اختيار البادئ من بين بادئات فوق أكسيدية معروفة، على سبيل المثال، فوق أكسيد ثنائي بنزويل Dibenzoyl peroxide،فوق بنزوات البوتيل الثالثي tert-butyl perbenzoate فوق أكسيد الديكوميل dicumyl peroxide،

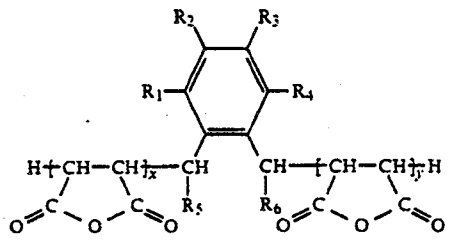
هيدرو فوق أكسيد بيوتيل ثالثي tert.butyl hydroperoxide، أو الأفضل منها جميعاً فوق أكسيد ثنائي بيوتيل ثالثي di - tert butyl peroxide.

قد تتراوح نسبة الوزن لأنهيدريد حمض الماليئيك إلى المذيب من ١: ٣ إلى ١: ٩ ويفضل من ١: ٣ إلى ١: ٦ وبصفة خاصة من ١: ٤ إلى ١: ٦. يمكن أن تكون نسبة الوزن هذه أعلى وتبلغ ١: ٢، عند بدئ تفاعل البلمرة، شريطة إضافة أنهيدريد حمض ماليئيك أثناء التفاعل كي لا تتعدى النسبة النهائية ١: ٣.

يمكن إجراء البلمرة التي يرجى أن تكون فعالة، إما على دفعات أو بطريقة مستمرة وذلك عند درجة حرارة تتراوح من ١٠٠ إلى ٢٠٠ درجة مئوية، ومن المفضل عند أو بالقرب من حرارة ارتجاع Reflux temperature المذيب وهي تقع عادة ما بين ١٢٠ إلى ١٦٠ درجة مئوية، ومنها، على سبيل المثال من ١٢٠ إلى ١٤٦ درجة مئوية. قد يختلف زمن التفاعل وفقاً لدرجة حرارة التفاعل وطبيعة البادئ المستخدم. وعندما تجري البلمرة باستعمال فوق أكسيد ثنائي بيوتيل ثالثي في أورثو-زايلين مرتجع فإن زمن التفاعل يتراوح عادة ما بين ٢ و ٥ ساعات.

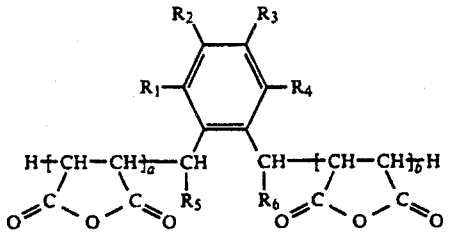
ويفضل أن يحتوي المذيب على ما لا يقل عن ٩٠٪ من وزن مركب واحد أو عدة مركبات ذات الصيغة رقم (1) ، والأفضل أكثر من ٩٥٪ والأفضل فالأفضل ألا يقل عن ٩٧٪ من وزن تلك المركبات. قد يحتوي المذيب على كميات ضئيلة من أيسوميرات Isomers أخرى من الزايلين والايثيل بنزين ethylbenzene.

تؤدي البلمرة للوصف السابق إلى الحصول على منتج من أنهيدريد حمض الماليئيك يحتوي على أنهيدريدات جديدة ويمكن فصلها من حمض متعدد الكربوكسيل، وعادة في مزيج مع أنهيدريدات أخرى لحمض متعدد الكربوكسيل. وعليه فإن الاختراع الحالي يوفر أيضاً أنهيدريد حمض متعدد الكربوكسيل يأخذ الصيغة رقم II :



حيث أن R_6 و R_5 و R_4 و R_3 و R_2و R_1 هي كما حدد من قبل، x تمثل الأعداد ١، ٢ أو ٣ و y تمثل الأعداد ١، ٢، أو ٣ شريطة أن x و y لا تمثلان سوياً العدد ١.

يحصل في العادة على أنهيدريدات الصيغة رقم II كنتيجة لعملية البلمرة، في صورة مخاليط جديدة مع أنهيدرات حمض متعدد الكربوكسيل ذات الصيغة III



٥

حيث أن R_6 و R_5 و R_4 و R_3 و R_2و R_1 هي كما حدد من قبل، كل من a و b يمثل بصفر أو بواحد وحاصل جمع a مع b يمثل ١ أو ٢. قد يحتوي ناتج البلمرة على كميات ضئيلة من مركبات غير متفاعلة ذات الصيغة رقم I.

عامة يحتوي المزيج على الأقل على ٥٠٪ من أنهيدريد ذي الصيغة رقم II. إذا تم إجراء بلمرة الناتج باتباع مراحل وأساليب فصل المكونات الأكثر قابلية للذوبان، فإن النسبة المئوية لكمية أنهيدريد ذو الصيغة رقم II في المخلوط تتزايد.

في الصيغ I و II و III، عندما يعبر عن R_4و R_3و R_2 و R_1 بمجموعة ألكيل، فإنها قد تكون ميثيل أو إيثيل أو بروبيل عادي أو ايزوبروبيل او بيوتيل عادي او ايزوبيوتيل أو بيوتيل ثانوي أو بيوتيل ثالثي. تتضمن المركبات المفضلة للصيغ (I) و (II) و (III) ، على تلك التي فيها R_1 إلى R_6كل منها يمثل ذرة هيدروجين، حيث يشير كل من R_1 إلى R_3 ، R_5 و R_6 إلى ذرة هيدروجين وتمثل R_4 بمجموعة ميثيل، حيث أن R_1 تمثل مجموعة ميثيل و R_2 إلى R_6كل منها يمثل ذرة هيدروجين ، حيث أن R_1، R_4، R_5،و R_6 كل منها يمثل ذرة هيدروجين و R_2 و R_3 كل منهما يمثل مجموعة ميثيل؛ حيث أن R_1 ، R_2 ، R_4، R_5، R_6 كل يمثل ذرة هيدروجين و R_3 يمثل مجموعة ميثيل؛ حيث أن R_1، R_3 ، R_4، R_5، R_6 كل يمثل منها ذرة هيدروجين وR_2 يمثل مجموعة ميثيل ؛ حيث أن R_1 و R_2 ، R_4 ، R_5 ، R_6 كل يمثل ذرة هيدروجين و R_3 يمثل مجموعة بيوتيل

ثلاثي، حيث أن R_1 و R_3 إلى R_6 كل يمثل ذرة هيدروجين و R_2 تمثل مجموعة بيوتيل ثلاثى ، حيث أن R_1 و R_3 و R_5 و R_6 كل يمثل ذرة هيدروجين ، و R_2 و R_4 كل يمثل مجموعة ميثيل؛ حيث أن R_1 و R_3 كل يمثل مجموعة ميثيل و R_2 و R_4 و R_5 و R_6 كل يمثل ذرة هيدروجين؛ وحيث R_1، R_4، R_5، R_6 كل يمثل ذرة هيدروجين و R_2 و R_3 كل يمثل مجموعة كربوكسيل.

في مركبات مفضلة للصيغة II، يفضل أن x تمثل ١ و y تمثل ٢، الصيغة III الموجودة في ناتج البلمرة عموماً تتألف بصورة رئيسية من المركبات التي تكون فيها a هي ١ و b هي ١. وفي أمثلة مفضلة خاصة في الاختراع، تدل مجموعات R_1 الى R_6 في الصيغ I و II و III، على ذرة الهيدروجين، وفي الصيغة II فإن x تمثل ١ و y تمثل ٢. في أمثلة مركب الصيغة رقم I، مثلاً في المركب السائد في مذيب البلمرة هو أورثو-زايلين.

الصيغة III الموجودة في ناتج البلمرة عموماً يتألف بصورة رئيسة من المركبات التي تكون فيها a هي 1 و b هي 1 .

في أمثلة مفضلة خاصة في الاختراع ، تدل مجموعات R_1 إلى R_6 في الصيغ I و II و III، على ذرة الهيدروجين ، وفي الصيغة II فإن X تمثل 1 و y تمثل ٢.

يتم فصل ناتج البلمرة بشكل عام أثناء تفاعل البلمرة. ومن الممكن عزلها على هيئة أنهيدريد (عادة مخلوط من الأنهيدريدات كما وصف مسبقاً، بالرغم من أنه يمكن فصل المركبات المستقلة، إذا ما رغب، وذلك بواسطة تقنية إضافية) أو قد تحلمأ إلى حمض مطابق متعدد الكربوكسيل بواسطة طرق قياسية يستخدم فيها على سبيل المثال، هيدروكسيد صوديوم (ثم التحميض) أو الماء. يمكن إجراء الحلمأة hydrolysis على مخلوط التفاعل النهائي أو على الناتج المفصول ويمكن فصل المنتج على هيئة ملح قابل للذوبان في الماء ، على سبيل المثال، ملح فلز قلوي أرضي أو ملح أمونيومي ammonium salt.

يمكن عمل تقنية لناتج البلمرة لفصل مركبات بذاتها باستخدام طرق تقليدية، على سبيل المثال، بالتحويل إلى ملح وإعادة تبلور recrystallisation الملح، حيث يعاد تكون الحمض الحر من جديد، إن رغب في ذلك، بتحميض محلول مائي للملح يليه الاستخلاص بمذيب عضوي. قد تعدل مركبات الصيغة II ومخاليطها مع مركبات الصيغة III لتعطي مركبات أخرى من الصيغة II ومخاليطها. فمثلاً يمكن أكسدة منتجات تحتوي على مجموعة ميثيل على الحلقة العطرية (الأروماتية) وذلك بطرق معروفة في المجال لتحويل مجموعة الميثيل إلى مجموعة كربوكسيل.

الوصف التفصيلي:

إن مركبات الاختراع مفيدة لمنع ترسيب المركبات التي تشكل القشور من الماء أو الأنظمة المائية أو لتعديل عادات التبلور crystal habit وخصائص المواد المترسبة. تضاف هذه المركبات عادة إلى الماء أو الأنظمة المائية بكمية تتراوح ما بين ٠,١ إلى ١٠٠ جزء/ مليون (ppm) ، ومن المفضل بين ٠,٥ إلى ٢٠ جزء / مليون (ppm). وإذا ما استعملت في منع ترسيب القشرة و الأملاح فى محاليل مائية ، فان مركبات الاختراع تعد فعالة ، وبشكل خاص فى منع ترسيب الأملاح المشكلة للقشرة والمشتقة من كاتيونات الكالسيوم والمغنسيوم والباريوم والسترونشيوم، وأنيونات، مثلاً الكبريتات والكربونات والهيدركسيد والفوسفات والسيليكات.

أما فيما يتعلق بالأنظمة المائية الممكن معالجتها وفقاً لهذا الاختراع، فنذكر، وبشكل خاص أنظمة ماء التبريد وأنظمة توليد البخار ومبخرات ماء البحر والأجهزة الأسموزية العكوسة reverse osmosis equipment ووحدات غسل الزجاجات ووحدات صناعة الورق ولب الورق وأجهزة التبخير في صناعة السكر وأنظمة ري الأراضي وأدوات الطبخ الهيدروستاتيكية، وأنظمة غسل الغاز وأنظمة نزع الكبريت من غاز المداخن وأنظمة التسخين مغلقة الدائرة وأنظمة التبريد المرتكزة على الماء وأنظمة حفر آبار الزيت وإنتاجه

ومنشآت تكرير البترول وأنظمة معالجة النفايات والمبلورات وأنظمة استرداد المعادن وحمامات التظهير الفوتوغرافي photographic developing baths.

قد تستعمل منتجات الاختراع بمفردها أو مع مركبات أخرى معروف عنها أن لها فوائد في معالجة الأنظمة المائية.

في معالجة الأنظمة مثل أنظمة ماء التبريد وأنظمة تكييف الهواء وأنظمة توليد البخار وأنظمة تبخير ماء البحر والمطابخ الهيدروستاتية وأنظمة التسخين مغلقة الدائرة أو أنظمة التبريد قد تستعمل مانعات التآكل مثل أملاح الخارصين الذوابة في الماء والفوسفات والبوليفوسفات (الفوسفات المتعددة polyphosphates) والحموض الفوسفونية وأملاحها، على سبيل المثال ، حمض ثاني فوسفونيك هيدروكسي إيثيل hydroxyethyl diphosphonic acid (HEDP) وحمض فوسفونيك نيترويلوتريس ميثيلين nitrilotris methylene phosphonic acid وحمض ميثيل أمينوداي ميثيلين فوسفونو كربوكسيليك methylamino dimethylene phosphonocarboxylic acids وأملاحها، على سبيل المثال تلك المذكورة في طلب البراءة الألمانية رقم ٢٦٣٢٧٧٤، وحمض هيدروكسي فوسفونوأسيتيك hydroxyphosphonoacetic acid وحمض ٢- فوسفونوبيوتان 2- phosphonobutane ، ١،٢،٤ – ثلاثي حمض كربوكسيليك -tri-carboxylic acid ١،٢،٤ وتلك المعلنة في بريطانيا تحت رقم ١٥٧٢٤٠٦ والنيترات nitrates ، على سبيل المثال، نيترات الصوديوم، النيتريتات مثل نيتريت الصوديوم والموليبدات molybdates مثل موليبدات الصوديوم والتنجستات tungstates والسيليكات silicates مثل سيليكات الصوديوم – البنزوترايازول benzotriazole وبيس – بنزوترايازول benzotriazole – bis أو بنزوترايازول النحاس غير الفعالة copper deactivating triazole أو مشتقات التولوترايازول tolutriazole أو مشتقاتها من أساس مانيخ Mannich base ، مركابتوبنزوترايازول mercaptobenzotriazole وساركوزينات N – أسيل N-aceyl

sarcosines وأحماض N – أسيل إيمينو ثنائي أسيتيك N-aceylimino diacetic acids وأمينات الإيثانول والأمينات الدهنية والحموض عديدة الكربوكسيل مثل عديد حمض ماليئيك polymaleic acid وعديد حمض أكريليك polyacrylic acid وأملاحها الفلزية القلوية – وبوليمرات تآزريه copolymeres أنهيدريد حمض الماليئيك maleic anhydride مثل بوليمرات تآزريه أنهيدريد حمض ماليئيك والستيرين المسلفن sulfonated styrene وبوليمرات تآزريه حمض أكريليك مثل بوليمرات تآزريه حمض أكريليك acrylic acid وهيدروكسي حمض أكريليك ألكيل hydroxyalkylated acrylic acid ومشتقات ذات بدل لعديد حمض أكريليك وعديد حمض ماليئيك وبوليمراتها التآزرية. وقد يستعمل علاوة على ذلك في مثل هذه الأنظمة منتج هذا الاختراع مع عوامل ثبتة dispersing و/أو عوامل مبدئة (استهلالية) threshold agents ، مثل حمض ،ريليك المبلمر polymerised acrylic acid (أو أملاحه) وحموض فوسفينو – عديد الكربوكسيل phosphino-polycarboxylic acids (كما وصفت وادعيت في البراءة البريطانية رقم ١٤٥٨٢٣٥)، والمركبات الكوتيلوميرية cotelomeric الواردة في طلب البراءة الأوروبية رقم ١٥٠٧٠٦ وعديد أكريلونيتريل polyacrylonitrile المحلمأة وحمض الميثاكريليك methacrylic المبلمر وأملاحه ، عديد الأكريلاميد polyacrylamide وبلمراتها التآزرية الناجمة من حمض الأكريليك والميثأكريليك methacrylic – حمض الليجنين سلفونيك lignin sulphonic وأملاحه – التنين tannin – منتجات تكاثف حمض نفتالين naphthalene سلفونيك / فورمالدهايد، النشاء ومشتقاته – السلولوز – وبلمرات تآزرية من حمض أكريليك / هيدروكسي منخفض الألكيل، كالتي ذكرت في البراءة الأمريكية رقم ٤٠٢٩٥٧٧ – وبلمرات تآزرية من ستايرين / أنهيدريد حمض ماليئيك وهوموبوليمرات (homopolymes) الستيرين المسلفن كالتي ذكرت في البراءة الأمريكية رقم ٤٣٧٤٧٣٣ وتوافقاتها.

العوامل المبدئة النوعية threshold agents الممكن استعمالها، على سبيل المثال، ٢ – فوسفونو – بيوتان – ١،٢،٤ حمض ثلاثي كربوكسيل – 2 – phosphono – batane 1,2,4 – tri – carboxylic acid (PBSAM) وحمض هيدروكسي ايثيل ثنائي فوسفونيك hydroxyethyl diphosphonic acid (HEDP) وألكيل حموض فوسفونيك alkyl phosphoric acids وحمض هيدروكسي فوسفونوأسيتيك hydroxy phosphonoacetic و ١– أمينو ألكيل – ١،١ – حموض ثنائي فوسفونيك وأملاحها وعديد فوسفاتات فلزية قلوية alkali metal polyphosphates .

ثمة مجموعات إضافية جديرة بالاهتمام بوجه خاص وهي تلك التي تشمل منتجات هذا الاختراع مع واحد أو أكثر من عديد حمض ماليئيك والبلمرات التآزرية (copolymers) منها وخاصة التربوليميرات terpolymers من أكريلات الإيثيل وأسيتات الفينيل وعديد حمض أكريليك أو البلمرات التآزرية منها أو البلمرات التآزرية ذات البدل وهيدروكسي فوسفونو حمض أسيتيك، PBSAM, HEDP, hydroxy phosphonoacetic acid ترايازولات مثل التولوترايازول tolutriazole ، الموليبدات molybdates والنيتريتات nitrites .

يمكن استعمال الكواشف المرسبة precipitating agents سوياً مع مركبات الاختراع مثل الأرثوفوسفاتات othophosphates الفلزية القلوية والكربونات – كاسحات الأكسجين oxygen scavengers مثل سلفيتات sulphites فلزية قلوية وهيدرازينات hydrazines وكواشف عزل sequestering agents مثل حمض النيتريلو ثلاثي حمض أسيتيك nitrilotriacetic acid وأملاحه، وكواشف كابحة لتكوين الرغوة antifoaming agents مثل السيليكونات كعديد ثنائي ميثيل سيليكونات polydimethyl siloxanes ؛ وثنائي ستياريل سيبا كاميد distearylsebacamide – ثنائي ستياريل أديباميد distearyl adipamide وما يتصل بالمنتجات المشتقة من متكاثفات condensations أكسيد الايثيلين و/أو أكسيد البروبيلين، بالإضافة إلى الكحولات الدهنية

مثل كحولات الكابريل capryl alcohols ومتكاثفات أكسيد الايثيلين، والمبيدات الحيوية biocides مثل الأمينات ومركبات الأمونيوم الرباعي والكلوروفينولات chlorophenols والمركبات المحتوية على الكبريت مثل السلفونات وبيس ثيوسيانات الميثيلين methylene bis thiocyanates والكرباماتات carbamates، والأيزوثيازولونات isothiazolones ، بروماينيدت brominated المعالجة بالبروم – التريازينات triazines – مركبات الفوسفونيوم phosphonium – الكلور والكواشف المحررة release للكلور – البروم والكواشف المحررة للبروم – المركبات العضوية الفلزية مثل ثلاثي بيوتيل أكسيد القصدير tributyl tin oxide.

هذا ويوضح الاختراع في الأمثلة الآتية ، التي أعطيت فيها النسب المئوية بالوزن ما لم يذكر غير ذلك وفيه تم الحصول على قيم الوزن الجزيئي M_w و M_n بالتفريق اللوني الغازي بالتخلل الهلامي (GPC). يحصل على الطيف الكتلي لقصف سريع للذرة "fast atom bombardment mass spectrometry" (FAB – MS) والمشار إليه في الأمثلة لنواتج أنهيدريد الماليئيك بعد تحويلها إلى هيئة حمض بالتذويب في ماء ساخن. ويحصل على نتائج الطيف الكتلي بالتفريق اللوني بالغاز Chromatography – mass spectrometer. بالغاز والمشار إليها في الأمثلة المحصلة من استر ثلاثي ميثيل سيليل trimethylsilyl لعديد أنهيدريد حمض ماليئيك.

مثال رقم ١

يسخن ٥٠ جرام من أنهيدريد حمض ماليئيك و ٢٩٠ جرام من الأرثو-زايلين حتى الارتجاع ثم يضاف ٣ جرام من فوق أكسيد ثنائي بيوتيل ثالثي مرة واحدة لمدة ١٥ دقيقة. يستمر التفاعل لمدة ٣,٥ ساعة ويترك البوليمر لينفصل عن المحلول. يبرد خليط التفاعل إلى درجة حرارة الغرفة ويصفق السائل Decanted off فيحصل على ٤٤ جرام من البوليمر (مردود بنسبة ٨٨٪ معتمداً على أنهيدريد حمض ماليئيك). لا توجد حاجة لعمل تنقية إضافية. يشتمل البوليمر الناتج على $M_w = 550$ و $M_n = 520$ وبذا تكون

M_w/M_n مساوية لـ 1.058. يشير التحليل GPC إلى ٤ مكونات. ويشير تحليل MS-FAB إلى أن النواتج السائدة إنما هي مركب واحد له الصيغة رقم II حيث أن كل من R_1 إلى R_6 عبارة عن هيدروجين، x = 1 و Y =٢ ($[M+H]^+$ = 455) ومركب من الصيغة رقم II حيث أن R_1 إلى R_6 عبارة عن هيدروجين و x = ١ و y = ٣ ($[M+H]^+$=571).

يشير الطيف الكتلي للتفريق اللوني الغازي (الكروماتوجرافية) لاستر ثلاثي ميثيل سيليل، أن المكونات المتبقية تكون كمركب من الصيغة رقم III حيث R_1 إلى R_6 تمثل جميعهبالهيدروجين؛ a = 0 و b = 1 (M^+ = 366) ومركب من الصيغة III حيث أن R_1 إلى R_6 تمثل كلها بالهيدروجين، و a = 1 و b = 1 (M^+ = 626).

مثال رقم ٢

يعاد المثال رقم ١ ماعدا أن كمية الأورثو-زايلين هي ٣٦٩ جرام. وقد بلغ مردود الناتج ٤٢ جرام (٨٤٪) وبلغ M_w = 500 و M_n = 480 ليعطي M_w/M_n = 1.04.

مثال رقم ٣

يعاد المثال رقم ١ ماعدا أن كمية الأورثو-زايلين هي ٢٥٥ جرام. وقد بلغ مردود الناتج ٤٧,٣ جرام (٩٤,٦٪) وبلغ M_w = 490 و M_n = 460 ليعطي M_w/M_n = 1.07.

مثال رقم ٤

يعاد المثال رقم ١ ماعدا أن كمية الأورثو-زايلين تساوى ٢٢٠ جرام. ويبلغ مردود الناتج ٤٧ جرام (٩٤٪) للناتج تبلغ M_w = 490 و M_n = 460 ليحصل على نسبة M_w/M_n= 1.09.

مثال رقم ٥

يسخن ١٤٩،٦ جرام من الأورثو-زايلين حتى الارتجاع ويضاف ٥٠,٨٧ جرام. من أنهيدريد حمض ماليئيك لمدة ساعة. ويضاف في الوقت نفسه ٦ ، ٣ جرام من فوق أكسيد ثنائي بيوتيل ثلاثي ويستمر الارتجاع لمدة ٣,٥ ساعة أخرى ويبرد المخلوط (المزيج) الناتج إلى ١١٥ درجة مئوية تفصل الطبقة السائلة عن ٤٧,٣ جرام من ناتج البلمرة

كمردود بنسبة ٩٣٪ معتمداً على أنهيدريد حمض ماليئيك. وقد بلـغ M_w = 590 و 560 = M_n ولذا فإن M_w/M_n = 1.05.

مثال رقم ٦

يسخن ٥٠٠ جرام من الأورثو-زايلين حتى الارتجاع ويضاف ٢٥٠ جرام. من أنهيدريد حمض ماليئيك و ٣٠ جرام من فوق أكسيد ثنائي بيوتيل ثالثي على دفعـات وخـلال ٢,٥ ساعة. ويستمر الارتجاع لمدة ساعة ثم يبرد الخليط الناتج إلى ١١٥-١٢٠ درجة مئويـة. يضاف ٤٤٠ جرام من الماء خلال ٣٠ دقيقة ويرج الخليط لمدة ١٥ دقيقة أخرى عند ٩٥ درجة مئوية ثم يقطر المزيج حتى ينزع الأرثو-زايلين كلية. يتم ضبط كتلة خليط التفاعل إلى ٨٨٠ جرام وذلك إما بإضافة شيء من الماء أو تخليصه منه. يضاف ٣٨٢ جرام مـن محلول NaOH مائي (٤٦٪) مع التبريد لإبقاء الحرارة دون ٦٠ درجة مئويـة. ينـتج ١١٨٢ جرام من محلول (٣٨,٤٪) من ملح الصوديوم لناتج البلمرة في المـاء. ويعطـي التحليل GPC على المادة الصلبة المتبقية أثر التبخر حتى الجفاف M_w = 670 و 640 = M_n ونسبة M_w/M_n = 1.05.

مثال رقم ٧

يسخن ١٨,٢٧ جرام من أنهيدريد حمض ماليئيك و٥٠ جرام من الديورين durene (١ ،٢، ٤، ٥ – رباعي ميثيل بنزين 1, 2, 4, 5 – tetramethylbenzene إلى ١٤٠ درجة مئوية ويضاف ١،١ جرام من فوق أكسيد ثنائي بيوتيل ثالثي لمـدة ٥ دقـائق. يسـتمر التسخين عند ١٤٠ درجة مئوية مدة ٣,٥ ساعة ثم يبرد بعدها خليط التفاعـل إلـى ١٠٠ درجة مئوية ثم تفصل الطبقة السائلة بالإراقة.

تذاب المادة الصلبة المتبقية في محلول مخفـف NaOH ويغسـل المحلـول بـالتولوين ويحمض بواسطة حمض هيدروكلوريك مائي ويبخر حتى الجفاف. يفصل نـاتج البلمـرة (على هيئة حمض) من كلوريد الصوديوم بإضافة الأسيتون والترشيح. يعطي التبخير ١٤ جرام من ناتج عديد حمض الكربوكسيل بمردود نسـبته ٧٧٪ . للنـاتج M_w = 660 و M_n =620 ونسبة M_w/M_n = 1.06.

يشير التحليل MS - FAB لقمم منتج الصيغة رقم II حيث أن R_1 و R_4 و R_5 و R_6 = هيدروجين ؛ R_2 و R_3 عبارة عن ميثيل ، 1 = × و 2 =Y وعندما $(M + H)^+$ = 483.1 ومركب من الصيغة رقم III حيث R_1 و R_4 و R_5 و R_6 عبارة عن هيدروجين و R_2 و R_3 هما CH_3 (ميثيل) ، a = 1 و b = I عندما $(M = H)^+$ = 367.1.

مثال رقم٨

يسخن ١٥,٢٧ جرام من أنهيدريد حمض ماليئيك و ١٠٠ جرام من ١ ، ٢ ، ٣ – ثلاثي ميثيل بنزين إلى ١٤٠ درجة مئوية . يضاف ٠,٩٢ جرام من فوق أكسيد ثاني – بيوتيل di – tert – butyl peroxide لمدة ٥ دقائق ، يسخن خليط التفاعل إلى ١٠٠ درجة مئوية ومن ثم يفصل السائل بالإراقة ، يوضع منتج البلمرة في فرن مخلخل (من الهواء) عند درجة ٥٠ درجة مئوية لمدة ٥ ساعات ليحصل على مردود يساوي ٨,٩٨ جرام (٥٩٪ معتمداً على أنهيدريد حمض ماليئيك) ، للناتج M_w = 646 و M_n = 613 ونسبة M_w / M_n = 1,05.

أظهر التحليل FAB – MS أن خطوط طيف المنتج من الصيغة رقم II ورقم III حيث R_1 = CH_3 و R_5 و R_6 =

هيدروجين من الصيغة رقم II حيث 1 = × و Y = 3 عندما $(M + H)^+$ = 585.1 ؛ ومن الصيغة II حيث 1 = × و Y = 2 عندما $(M + H)^+$ = 469,1 ومن الصيغة III حيث a = 1 و b = 1 عندما $(M + H)^+$ = 353,1.

مثال رقم٩

يكرر المثال رقم ٨ ما عدا استعمال ١ ، ٢ ، ٤ – ثلاثي ميثيل بنزين بدلاً من ١ ، ٢ ، ٣ – ثلاثي ميثيل بنزين ، بلغ مردود الناتج ١٢,٥١ جرام بنسبة ٨٢٪ معتمداً على أنهيدريد حمض ماليئيك ، بنتائج التحليل GPC فقد حصل على MW = 638 و M_n = 616 ونسبة M_w/M_n = 1,036. أظهر التحليل FAB – MS لخطوط طيف مركبات الصيغة II حيث أن R_1 هي هيدروجين و R_2 عبارة عن CH_3 و $R_3 – R_6$ هي هيدروجين ؛ وحيث R_1 و R_2 هي هيدروجين و R_3 عبارة عن CH_3 و R_4 R_6 عبارة عن هيدروجين ، ولكلاهما 1 = × و Y = 2 عندما $(M + H)^+$ = 469.

مثال رقم١٠

يكرر المثال رقم ٧ باستعمال ٢٠ جرام من أنهيدريد حمض ماليئيك و ٨٠ جرام من الأيزوديورين isodurine (١ ، ٢ ، ٣ ، ٤ – رباعي ميثيل بنزين) و ٢ ، ١ جرام من

فوق أكسيد ثنائي بيوتيل ثالثي بدلاً من الخليط المستعمل في المثال رقم ٧ . وقد بلغ مردود الناتج ٢١,٢.

جرام ، ١٠٦٪ معتمداً على أنهيدريد حمض ماليئيك . للناتج M_w = 689 و M_n = 657 ونسبة M_w/M_n = 1,048.

أظهر تحليل FAB – MS لخطوط طيف مركبات من الصيغة II والصيغة III حيث أن R_1 و R_3 تمثل CH_3 ، R_2 و R4 – R_6 تمثل بالهيدروجين و R_1 تمثل بالهيدروجين و R_1 تمثل بالهيدروجين ، R_2 و R_4 تمثل CH_3 ، R_3 و R_5 و R_6 تمثل بالهيدروجين ؛ من الصيغة II حيث I = × و Y = 2 عندما $(M + H)^+$ = 483,1 ومن الصيغة رقم III حيث a = 1 = و b = 1 عندما $(M + H)^+$ = 367,2.

مثال رقم١١

يذاب ناتج المثال رقم ١ في الماء لكي يحصل على محلول مائي من ٥ جرام من الحمض في ٢٥ مللي لتر من الماء . يضاف بارا – أنيزيدين p – anisidine في محلول مائي من الأسيتون حتى تبلغ قيمة الأس الهيدروجيني pH للمحلول إلى ٧ . يبخر هذا المحلول حتى الجفاف ويبلور الصلب الناتج مرتين في الأيزوبروبانول . يعاد توليد الحمض الحر free acid بإذابة الملح المنقي في محلول هيدروكسيد صوديوم وغسل الأمين المتحرر (المتكون) بالأثير ست مرات . يعطي تحميض الطبقة المائية حتى تبلغ قيمة pH الواحد ، إذا ما أضيف حمض هيدروكلوريك مائي ثم بالتبخير يعطي مادة صلبة تحتوي على الناتج المنقى وكلوريد صوديوم يفصل كلوريد الصوديوم بإضافة الأسيتون ثم الترشيح . بعد تبخير الأسيتون حصل على منتج نقي كمادة صلبة صفراء . أظهر التحليل GPC للناتج المنقى خط طيفي واحد ، بينما أعطى خليط المثال رقم ١ أربعة خطوط طيف متطابقة مع المركبات الأربعة المحددة بالطيف الكتلي . يتطابق الناتج الحاصل بعد التنقية مع مركب من الصيغة رقم ٢ حيث أن R_1 إلى R_6 تمثل هيدروجين ، X = 1 و Y = 2.

مثال رقم ١٢

يكرر المثال رقم ٧ باستعمال ٣,٧ جرام من أنهيدريد حمض ماليئيك و ٢٢ جرام من ٤ – ثلاثي – بيوتيل – أورثو – زايلين 4 – t – butyl – O - xylene مع ٠,٢٤ جرام من فوق أكسيد ثنائي بيوتيل ثالثي بدلاً من المزيج المستعمل في المثال رقم ٧ . بلغ مردود المنتج ٣,٢ جرام (٨٩٪) معتمداً على أنهيدريد حمض ماليئيك . للناتج M_w = 660 و M_n = 620 ونسبة M_w/M_n = 1.07.

مثال للمقارنة

أذيب ٥٠ جرام من أنهيدريد حمض ماليئيك في ٥١,٤ جرام من خليط مذيب يتألف من ٩٩٪ من الأورثو و ١٪ من ميتا – زايلين ويسخن إلى ١٣٠ درجة مئوية ، أضيف ١٤,٨٩ جرام من فوق أكسيد ثنائي بيوتيل ثالثي في ٢٧ جرام من نفس المذيب لمدة ١٥ دقيقة ويسخن خليط التفاعل ٥ ساعات . برد الخليط إلى ٧٠ درجة مئوية ثم فصلت الطبقة العليا فحصل على ٦٠ جرام من الناتج (١٢٠٪ من المردود) للناتج M_w = 890 و n = 640 لتصبح نسبة M_w/M_n = 1,39.

أمثلة اختيارية

تقاس قدرة المنتجات في منع ترسب الأملاح المعدنية الأرضية القلوية بمزج المحاليل المحتوية على الكاتيونات والأنيونات المعينة للحصول على محلول يترسب في ظروف معينة. يتم إضافة ٢ جزء / مليون من النواتج للمحلول الكاتيوني قبل الخلط. بعد فترة من الوقت يقاس تركيز الكاتيون المتروك في المحلول وتحسب النسبة المئوية لمنع الترسيب (١٪) باستعمال المعادلة :-

$$1\%= \frac{\text{Cfinal - C blank}}{\text{C initial - C blank}} \times 100$$

حيث أن C final = تركيز الكاتيون عند انتهاء الاختبار

C initial = تركيز الكاتيون عند بدء الاختبار

C blank = تركيز الكاتيون عند نهاية الاختبار وغياب عامل البدء تعتبر العوامل التي تظهر ١٪ ٥٠٪ مناسبة في منع الترسبات.

منع ترسيب كربونات الكالسيوم

الظروف : Ca^{2+} = ١٥٠ ملليجرام/ لتر، Mg^{2+} - = ٤٥ ملليجرام/لتر، CO_3^{2-} يساوي ٥١ ملليجرام/لتر ، HCO_3^- يساوي ٢٦٩ ملليجرام/لتر ، ٧٠ درجه مئوية ، ٣٠ دقيقة.

الجرعة المضافة = ٢ ملليجرام/لتر.

النتائج المتحصل عليها كما يلـــــــــي:

المضاف	النسبة المئوية للمنع(٪)
ناتج المثال رقم ١	٩٣
ناتج المثال رقم ٦	٨٣
ناتج المثال رقم ٧	٨٢
ناتج المثال رقم ٨	٨٩
ناتج المثال رقم ٩	٨٨
ناتج المثال رقم ١٠	٩٣
ناتج المثال رقم ١١	٩٥
ناتج المثال رقم ١٢	٩٣
ناتج المثال التقارني	٦٦
عديد أكريلات polyaerylate تجاري ذو وزن جزيئي = ٢٠٠٠	٦٧

تظهر هذه النتائج أنه بالرغم من كون عديد الأكريلات التجاري وناتج مثال المقارنة همـــا عاملان أوليان (مبدءان) نشطان إلا أن منتجات الأمثلة أفضل على نحو مشهود.

<u>اختبار منع ترسيب بذور Seeded من كربونات الكالسيوم عند درجة حرارة ٨٥ درجـــة مئوية</u>

يقدر هذا الاختبار قابلية المضافات ومقدرتها فى منع ترسيب كربونات الكالســـيوم فـــى ظروف مناسبة لنمو بذور (ترسبات فى صورة بذور) ٠

يحتوى محلول الاختبار على ١٢٥ ملليجرام/لتر من +Ca2 و ٣٧٥ ملليجرام/لتر مـــن +Mg2 و ١٨٢ ملليجرام /لتر من -2 CO3 و ٢ ملليجرام / لتر من المادة المضافة ٠ يحتوى كل محلول اختبار على ٠٢ ، ٠ جرام بذور (ترسبات) كربونات كالســـيوم جافـــة. يجري الاختبار خلال ٣٠ دقيقة عند درجة حرارة ٨٥ درجة مئوية ويقاس مستوي أيونات الكالسيوم (+Ca2) في المحلول المقاس. وكانت النتائج التي تظهر بوضوح تفوق فعاليـــة ناتج المثال رقم ١ كالآتي:

المضاف	النسبة المئوية للمنع (منع الترسيب)
ناتج المثال رقم ١	٦٩
ناتج مثال المقارنة	٢٠
عديد الأكريلات التجاري ذا وزن جزيئي ٢٠٠٠	١٢

منع ترسيب كبريتات الكالسيوم

يحتوي محلول الاختبار على ٢٩٤٠ ملليجرام/لتر من أيون الكالسيوم (Ca^{2+}) و ٧٢٠٠ ملي جرام/لتر SO_4^{2-}، ٧٥٠٠ ملليجرام/لتر كلوريد الصوديوم ، pH تتراوح بين ٨-٨,٥.

أجري الاختبار خلال ٢٤ ساعة عند ٧٠ درجة مئوية باستعمال ٥ ملليجرام/ لتر من المضاف.

النتائج التي تم الحصول عليها هي:

المضاف	نسبة المنع المئوية (٪) ٥ ملي جرام/لتر
ناتج المثال رقم ١	٩٢
عديد أكريلات تجاري ذا وزن جزيئي = ٢٠٠٠	٣١
أنهيدريد عديد ماليئيك polymaleic anhydride تجاري ذا وزن جزيئي = ٨٠٠	١٢

تظهر هذه النتائج الفعالية العالية جداً لناتج المثال رقم ١.

منع ترسيب كبريتات الباريوم

يستعمل في هذا الاختبار ماء البحر الطبيعي ومستحضر مائي تركيبي لمضاهاة الظروف داخل الآبار. يحتوي محلول الاختبار على ١٣٦,٣ ملليجرام/لتر أيونات باريوم (Ba^{2+}) و ٣٣٥,١ ملليجرام/أيونات أسترنشيوم (Sr^{2+}) و ١٦٦٦ ملليجرام/لتر أيونات كالسيوم (Ca^{2+}) و ١٣٨٠ ملليجرام/لتر SO_4^{2-} ويضبط عند pH=5.5 . يتم إجراء الاختبار خلال ٣ساعات في حمام مائي مع الرج وعند درجة حرارة تساوي ٧٠ درجة مئوية. يقدر تركيز Ba^{2+} في المحلول عبر اكتمال الاختبار. يحصل على منع بنسبة ٩٤٪ وذلك لدى استعمال ٢٠ ملليجرام/لتر من ناتج المثال رقم ١.

منع (ترسيب) كربونات الكالسيوم

الظروف: Ca_2^+ تساوي ٦٠٠ جزء/مليون و Mg_2^+ تساوي ٣٠٠ جزء/مليون و

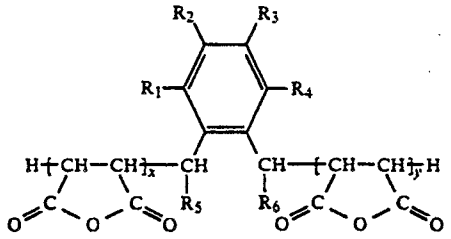
HCO_3^- تساوي ٦٠٠ جزء/مليون، ٤٠ درجة مئوية، ٢٤ ساعة، تقلب المحاليل بسرعة ١٥٠ لفة في كل دقيقة.

تمثل النتائج التي تم الحصول عليها:

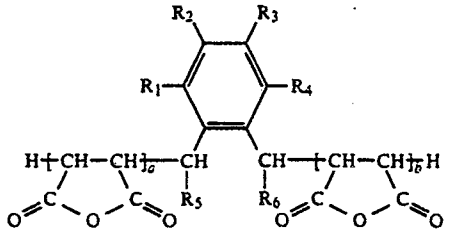
المضاف	نسبة المنع (٪)
أ) ناتج المثال رقم ٦ (١٥ جزء/مليون PPM)	٨٠
ب) ١٥ جزء/مليون + بوليمر تآزري من ٦ مول أنهيدريد ماليئيك و ١ مول إيثيل أكريلات و ١ مول فينيل أسيتات (٢,٥ جزء/مليون)	٨٥,٢

عناصر الحماية

١ ١- عديد بلا ماء (أنهيدريد) حمض ماليئيك Polymaleic anhydride ذو وزن متوسط للـوزن
٢ الجزيئي عن طريق الفصل اللوني عبر الانتشار الهلاميgel permeation chromatography
٣ يتراوح بين ٤٥٠ و ٨٠٠ وتشتت (فصل) متعـدد Polydispersivity يتـراوح بـين ١ و
٤ ١,١٥، ويتضمن على الأقل أنهيدريد anhydride واحد له الصيغة رقم II.



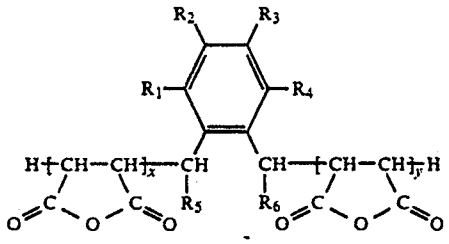
٥ حيث أن R_1 و R_2 و R_3 و R_4 تمثل كل منها على حدة ذرة هيدروجين، مجموعـة
٦ ألكيل بها من ١ إلى ٤ ذرات كربون أو مجموعة كربوكسيل؛ R_5 و R_6 كل يمثل على
٧ حدة ذرة هيدروجين أو مجموعة ميثيل، أو R_5 و R_6 تشيران معا إلى مجموعة ميثيلين
٨ أو إيثيلين؛ x تمثل بالأرقام ١، ٢ أو ٣ وy تمثل الأرقام ١، ٢ أو ٣ شـريطة أن x وy
٩ ليسا واحداً (١)؛ وأنهيدريد anhydride واحد على الأقل له الصيغة III.



١٠ حيث R_1 و R_2 و R_3 و R_4 وR_5 و R_6 هي كما حدد أعلاه، a و b تدل كل منها علـى
١١ صفر أو واحد وأن مجموع a وb يساوي ١ أو ٢.

١ ٢- ناتج وفقاً لعنصر الحماية رقم ١ في صورة حمض حر free acid أو ملح مشتق منه قابل
٢ للذوبان في الماء.

١ ٣- عديد بـــلا ماء (أنهيـــدريد) حمض كاربوكسيلك Polycarboxylic acid anhydride لـــه
٢ الصيغة رقم :II



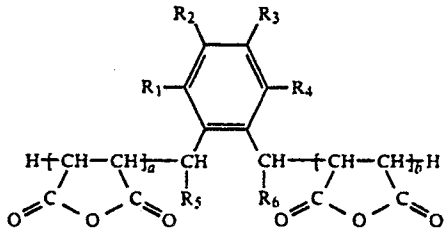
٣ حيث أن R_1 و R_2 و R_3 و R_4 كل على حدة تمثل ذرة هيدروجين، مجموعة ألكيل بها
٤ من ١ إلى ٤ ذرات كربون أو مجموعة كربوكسيل، R_5 و R_6 كل على حدة تمثـــل ذرة
٥ هيدروجين أو مجموعة ميثيل أو R_5 و R_6 تدلان على مجموعة ميثيلين أو إيثلـــين؛ x
٦ تمثل الأرقام ١، ٢، أو ٣ و y تمثل الأرقـــام ١، ٢، أو ٣، شـــريطة ألا تكـــون x و y
٧ كلاهما ١.

١ ٤- أنهيدريد anhydride وفقاً لعنصر الحماية رقم ٣، وفيها R_1 الى R_6 تدل كل منهما علـــى
٢ ذرة هيدروجين؛ أو R_1 إلى R_3 و R_5 و R_6 يدل كل منها على ذرة هيـــدروجين و R_4
٣ تدل على مجموعة ميثيل؛ أو R_1 تمثل مجموعة ميثيل و R_2 إلى R_6 يدل كل منها علـــى
٤ ذرة هيدروجين؛ أو R_1 و R_4 و R_5 و R_6 يدل كل منها على ذرة هيدروجين و R_2 و R_3
٥ تمثل كل منها مجموعة ميثيل؛ أو R_1 و R_2 و R_4 و R_5 و R_6 كل منها يـــدل علـــى ذرة
٦ هيدروجين و R_3 تمثل مجموعة ميثيل؛ أو R_1 و R_3 و R_4 و R_5 و R_6 كل منها تمثـــل
٧ ذرة هيدروجين و R_2 تمثل مجموعة ميثيل؛ أو R_1 و R_2 و R_4 و R_5 و R_6 كل منهـــا
٨ تمثل ذرة هيدروجين و R_3 تمثل مجموعة بيوتيل ثالثي؛ أو R_1 و R_3 إلى R_6 كل منهـــا
٩ يمثل ذرة هيدروجين و R_2 تدل على مجموعة بيوتيل ثالثي؛ أو R_1 و R_3 و R_5 و R_6
١٠ يدل كل منها على ذرة هيدروجين و R_2 و R_4 كل منها يدل على مجموعة ميثيل؛ أو R_1
١١ و R_3 كلاهما تمثلان مجموعة ميثيل و R_2 و R_4 و R_5 و R_6 كـــل منهمـــا تمثـــل ذرة
١٢ هيدروجين؛ أو R_1 و R_4 و R_5 و R_6 يدل كل منها علـــى ذرة هيـــدروجين و R_2 و R_3
١٣ تمثل كل منها مجموعة كربوكسيل.

١ ٥- أنهيـــدريد anhydride وفقاً لعنصر الحماية رقم ٤، وفيها x تمثل بـــالرقم ١ و y تمثـــل
٢ بالرقم ٢.

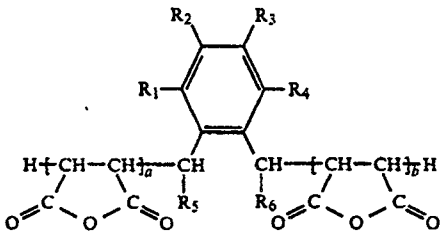
١ ٦- أنهيدريد anhydride وفقاً لعنصر الحماية رقم ٥، وفيه R_1 إلى R_6 تدل كل منها على ذرة
٢ هيدروجين.

١ ٧- خليط من أنهيدريد anhydride واحد على الأقل وفقاً لعنصر الحماية رقم ٣ مع أنهيدريـــد
٢ anhydride واحد على الأقل، من الصيغة III:-



٣ حيث أن R_1 و R_2 و R_3 و R_4 و R_5 و R_6 حددت كلها في عنصر الحماية رقم ٣، a و
٤ b يدل كل منها على صفر أو ١ وحاصل جمع a مع b يساوي ١ أو ٢.

١ ٨- خليط من أنهيدريد anhydride واحد على الأقل وفقاً لعنصر الحماية رقم ٤ مع أنهيدريـــد
٢ anhydride واحد على الأقل، له الصيغة III:-



٣ حيث أن R_1 و R_2 و R_3 و R_4 و R_5 و R_6 حددت كلها في عنصر الحماية رقم ٤، a و
٤ b يدل كل منها على صفر أو ١ وحاصل جمع a مع b يساوي ١ أو ٢.

١ ٩- خليط وفقاً لعنصر الحماية رقم ٧ حيث X تمثل بالرقم ١ و Y تمثل بالرقم ٢.

١ ١٠- حمض عديد الكربوكسيل Polycarboxylic acid، أو ملح مشتق منه قابل للـذوبان فـي
٢ الماء، يتم تحضيره بحلمأة hydrolysis أنهيدريد anhydride وفقاً لعنصر الحماية رقم ٣.

١ ١١- خليط من حموض عديدة الكربوكسيل Polycarboxylic acids، أو أملاح مشتقة منها قابلة
٢ للذوبان في الماء، ويتم تحضيرها بحلمأة hydrolysis مزيج وفقاً لعنصر الحماية رقم ٧.