مدينة الملك عبدالعزيز
للعلوم والتقنية KACST

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

[11] رقم البراءة: ٢٣٧١
[45] تاريخ المنح: ١٤٣١/٠٢/٠٢ هـ
الموافـــق: ٢٠١٠/٠١/١٧ م

[12] براءة اختراع

[72] اسـم المخـترع: جيـامبيرو مـوريني، تيزيـانو دال أوكـو، فـابريزيو بيمونتيسـي، روزا سـبوتو، بـاولو فينسـيزي، جياني فيتالي

[73] مالك البراءة : باسيل بولي أوليفين ايطاليا اس. بي. ايه.
عنوانه: فيا بير جوليسي ٢٥ ، ميلانو ٢٠١٢٤ ، ايطاليا
جنسيته: ايطالية

[74] الوكيل: سليمان ابراهيم العمار

[21] رقم الطلب: ٠٤٢٥٠١٣٠

[22] تاريخ الإيداع : ١٤٢٥/٠٤/١٠ هـ
الموافق : ٢٠٠٤/٠٥/٢٩ م

[30] بيانات الأسبقية:

EP	٢٠٠٣٧٦٦٩٧	٢٠٠٣/٠٥/٢٩ م
US	٦٠/٤٨٢٩٦٦	٢٠٠٣/٠٦/٢٧ م

[51] التصنيف الدولي (IPC^8) : C08F 10/00

[56] المراجع:

US	٤٣٣٦٣٦٠	١٩٨٢/٠٦/٢٢ م
US	٥٢٧٨١١٨	١٩٩٤/٠١/١١ م
US	٦٢٠٧٦٠٧	٢٠٠١/٠٣/٢٧ م

اسم الفاحص: عبدالله بن سعد العبدالجبار

عدد عناصر الحماية (٢٠)

[54] اسم الاختراع: عملية لتحضير مكوّن فى محفز، والمكونات التى يتم الحصول عليها بواسطة هذه العملية

Process for the preparation of a catalyst component and components therefrom obtained

[57] الملخص: يتعلق الاختراع الحالي بعملية لتحضير مكوّن فى محفز، يشتمل على مركب يحتوى على Mg، ومركب يحتوى على Ti، ومركب مانح للإلكترونات (ED) يتم اختياره من alcohol، ومركبات glycol، وesters، وketones، ومركبات amines، ومركبات amide، ومركبات nitrites، ومركبات alkoxysilanes، وaliphatic ethers كمركبات أساسية، وتشتمل هذه العملية على خطوتين أو أكثر للتفاعل تتضمنان استخدام مركب واحد على الأقل من تلك المركبات الأساسية كمتفاعل جديد بمفرده أو فى خليط يكون فيه هذا المتفاعل هو المكوّن الرئيسى، وتتميز تلك العملية بالحقيقة التى مؤداها أنه فى آخر خطوة التفاعل الواحدة أو أكثر السابق ذكرها، يكون المركب الأساسى المستخدم كمتفاعل جديد هو المركب المانح للإلكترونات (ED).

عملية لتحضير مكوّن فى محفز، والمكونات التى يتم الحصول عليها بواسطة هذه العملية

Process for the preparation of a catalyst component and components therefrom obtained

الوصف الكامل

خلفية الاختراع

يتعلق هذا الاختراع الحالى بعلمية لتحضير مكوّن فى محفز لبلمرة مركبات $CH_2=CHR$ olefin، حيث تكون R هى hydrogen أو شق هيدروكربون به من ١ إلى ١٢ ذرة كربون. وبصفة خاصة، يتعلق الاختراع الحالى بعملية لتحضير مكونات محفز محملة على Mg dichloride وتشتمل أيضاً على مركب يحتوى على Ti ومادة مانحة للإلكترونات، كما يتعلق أيضاً بمكونات معينة لمحفز يتم الحصول عليها منهم. ومكونات المحفز هذه، عند تحويلها إلى محفز، مناسبة بصفة خاصة لتحضير بوليمرات مشتركة للـ ethylene مع alpha– olefins نتيجة لقدرتها على التوزيع المنتظم alpha– olefins بطول سلسلة البوليمر وبين مختلف سلاسل البوليمر.

والمحفزات المحتوية على مركبات titanium المحملة على halides magnesium معروفة جيدا فى هذا المجال. وعلى سبيل المثال، هناك شرح لمحفزات من هذا النوع فى براءة الاختراع الأمريكية رقم ٤٢٩٨٧١٨. وتشتمل تلك المحفزات على titanium tetrahalides المحملة على halides magnesium . وبالرغم من أن للمحفزات نشاط كبير فى بلمرة alpha-olefin polymerization of alpha olefins مثل propylene ، فإنها ليست ذات خصوصية فراغية كبيرة.

وقد تم التوصل إلى تحسينات أساسية فى الخصوصية الفراغية بإضافة مركبات معينة مانحة للإلكترونات إلى المكوّن الصلب فى المحفز.

وتشمل الطرق الحديثة المستخدمة فى تحضير تلك المحفزات البدء بعمل تلامس بين $MgCl_2$ أو المادة المنتجة له، مع مركب مانح للإلكترونات ومركب يحتوى على titanium (عادة ما يكون $TiCl_4$)، ثم إجراء واحدة أو أكثر من المعالجات للمادة الصلبة التى تم الحصول عليها بهذه الطريقة باستخدام سائل ساخن من $TiCl_4$. وقد تم الكشف عن أمثلة لتلك العملية، من بين أمثلة أخرى، وذلك فى البراءة الأوروبية رقم ٤٩١٥٦٦. وتعطى هذه العمليات مكونات لمحفز تتميز بالنشاط الشديد والخصوصية الفراغية بالنسبة لبلمرة propylene بصفة عامّة ولكن تشوبها بعض العيوب. فعلى سبيل المثال، فإنه من الصعب، مع هذا النوع من العمليات، الوصول إلى ضبط دقيق للكمية النهائية للمادة المانحة نظرا لأن المعالجات المتتالية باستخدام $TiCl_4$ الساخن تهدر جزءا كبيرا منها. وعلاوة على ذلك، فإن أنواعا معينة من المواد المانحة للإلكترونات لا تكون ثابتة أثناء المعالجات الساخنة باستخدام $TiCl_4$. وهذه العيوب وثيقة الصلة بشكل خاص بنوع معين من محفزات propylene التى تتطلب كمية كبيرة من المواد المانحة لكى تعمل بكفاءة.

ومن أنواع عمليات تحضير المحفزات القادرة على تثبيت كميات كبيرة من المادة المانحة على مكوّن محفز، يمكن ذكر تلك العمليات المشروحة فى براءة الاختراع الأمريكية رقم ٤٥٢١٥٧٣، على سبيل المثال، والتى تشمل استخدام زيادة كبيرة من المركب المانح للإلكترونات والذى يعمل كمذيب بالنسبة لـ $MgCl_2$ ومركب titanium . وعندئذ يمكن فصل مكوّن المحفز من المحلول بالترسيب أو التبلر. وتعانى تلك العملية من العديد من أوجه القصور. وأولها أن بعض المواد المانحة لا يمكن استخدامها نظرا لأنه فى ضوء تركيبها الكيميائى فإنها لا تكون قادرة على العمل كمذيبات وثانيها أنه لا يمكن تحضير مكوّن محفز ذى مسامية عالية ما لم تتم إزالة كمية كبيرة

من المادة المانحة من مكوّن المحفز المذكور أو يتم ترسيب المحفز بدوره على مادة حاملة خاملة مسامية. ومع ذلك، فإنه فى الحالة الأخيرة، يتطلب الأمر إجراء خطوة إضافية واستخدام مواد إضافية، مما ينتج عنه تعقيد العملية وزيادة التكاليف. ويتمثل عيب آخر، فى أن نشاط البلمرة الذى تبديه تلك المحفزات منخفض نسبيا بصفة عامة.

وفى الطلب الأوروبي رقم ١٥٦ ٤٥٢، يتم عمل معالجة إضافية لمحفز محضر وفقا للإجراء المشتمل على معالجة واحدة أو أكثر من المعالجات باستخدام كمية زائدة من $TiCl_4$ الساخن بعد إضافة المادة المانحة، وذلك باستخدام مركب إضافى مانح للإلكترونات فى وجود كمية مولارية كبيرة من AlEt3. ومع ذلك، فإن هذه الطريقة، لن تكون قادرة على الاستمرار بسبب المحتوى المتزايد بصفة أساسية من المادة المانحة للإلكترونات فى مكوّن المحفز، نظرا لأنها سوف تُخضع مكوّن المحفز نفسه إلى التلامس مع كميات كبيرة جدا من مركب شديد النشاط (AlEt3) مما سيغير، بدرجة كبيرة، من خواص مكوّن المحفز المكوّن مسبقا.

ولذلك، فإنه سوف يكون من المهم التوصل إلى علمية مناسبة لتحضير مادة مانحة تحتوى على مكوّن محفز يمكن فيها تعديل محتوى المادة المانحة بسهولة، وحيث يمكن أيضا لمكون المحفز إبداء خواص إضافية أو الاحتفاظ بتلك الخواص المكتسبة من مكوناتها الأساسية.

<u>الوصف العام للاختراع</u>

لذلك تتمثل إحدى سمات الاختراع الحالى فى عملية لتحضير مكوّن لمحفز محمل على $MgCl_2$ وتشتمل على استخدام مركب يحتوى على Ti، ومركب مانح للإلكترونات (ED) يتم اختياره من alcohol ، ومركبات glycol ، وesters ، وketones ، ومركبات amines ، ومركبات amide ، ومركبات nitrites ، ومركبات alkoxysilanes ، وaliphatic ethers كمركبات أساسية، وتشتمل

هذه العملية على خطوتين أو أكثر للتفاعل تتضمنان استخدام مركب واحد على الأقل من تلك المركبات الأساسية كمتفاعل جديد بمفرده أو فى خليط يكون فيه هذا المتفاعل هو المكوِّن الرئيسى، وتتميز تلك العملية بالحقيقة التى مؤداها أنه فى آخر خطوة التفاعل الواحدة أو أكثر السابق ذكرها، يكون المركب الأساسى المستخدم كمتفاعل جديد هو مركب مانح للإلكترونات (ED).

كما تتمثل سمة أخرى أيضا من سمات الاختراع الحالى فى مكونات محفز يمكن الحصول عليها بالعملية المطلوبة.

وفى الاختراع الحالى يقصد بتعبير "متفاعل جديد" كمية من مركب أساسى تتلامس-للمرة الأولى-مع خليط التفاعل.

ويقصد بتعبير "خليط يكون فيه هو المكوِّن الرئيسى" أن المركب الأساسى يجب أن يكون هو المكوِّن الرئيسى بدلالة الكمية المولارية، وذلك بالنسبة للمركبات الأخرى الممكنة مع استبعاد المذيبات الخاملة أو المواد المخففة المستخدمة فى تداول ذلك الخليط.

ويمكن استخدام المركبات المانحة للإلكترونات (ED) بمفردها أو فى خليط مع بعضها. وesters المفضلة هى alkyl esters of C1-C20 aliphatic carboxylic acids وبصفة خاصة alkyl esters للأحماض الأليفاتية أحادية الكربوكسيل C1-C8 aliphatic mono carboxylic acids مثل :

ethylacetate, methyl formiate, ethylformiate, methylacetate, propylacetate, i-propylacetate, n-butylacetate, i-butylacetate.

ومركبات alkoxysilanes المفضلة هى تلك التى لها الصيغة $Ra^5Rb^6Si(OR^7)_C$ حيث a و b إعداد صحيحة من صفر إلى ٢ و c عدد صحيح من ١إلى ٤ بحيث يكون مجموع (a+b+c) يساوى ٤، وتكون R^5 وR^6 وR^7 عبارة عن شقوق alkyl, cycloalkyl ، أو aryl بها من ١ إلى ١٨ذرة كربون ويمكن أن تحتوى على ذرات عدم تجانس. ومن المركبات المفضلة بصفة خاصة يمكن ذكر مركبات silicon التى تكون فيها a عبارة عن صفر أو ١، و٢ عبارة عن ٢ أو ٣، وR^6 عبارة عن مجموعة alkyl أو cycloalkyl ، ويمكن أن تحتوى على ذرات عدم تجانس ، وتكون R^7 عبارة عن methyl . ومن أمثلة مركبات silicon المفضلة تلك يمكن ذكر :

methyltrimethoxysilane, dimethyldimethoxysilane, trimethylmethoxysilane and t-butyltrimethoxysilane.

و alcohols المفضلة هى تلك التى لها الصيغة R^3OH حيث تكون المجموعة R^3 عبارة عن مجموعة هيدروكربون C1-C2O. ويفضل أن تكون R^3 هى مجموعة alkyl C1-C1O. والأمثلة المحددة لها هى methanol ، و ethanol ، و isopropanol ، و butanol .

و amines ات المفضلة هى تلك التى يكون لها الصيغة NR^4_3 حيث تكون مجموعة R^4، كل منها على حده، عبارة عن hydrogen ، أو مجموعة هيدروكربون C_1-C_{20} بشرط ألا تكون كلها hydrogen فى نفس الوقت. ويفضل أن تكون R^4 عبارة مجموعة alkyl C_1-C_{10}. والأمثلة المحددة لها هى dietilamine, diisopropylamine and triethylamine .

و amide ات المفضلة هى تلك التى لها الصيغة $R^5CONR^6_2$ والتى تمثل فيها R^5 وR^6 ، كل منهما على حده، hydrogen أو مجموعة هيدروكربون C1-C2O. والأمثلة المحددة لها هى formamide و acetamide .

ومركبات nitrites المفضلة هى تلك التى لها الصيغة R^3CN حيث R^3 لهانفس المعانى السابق ذكرها والمثال المحدد لها هو acetonitrile .

ومركبات glycol المفضلة هى تلك التى بها عدد كلى لذرات الكربون يقل عن ٥٠. ومن بينها، يفضل بصفة خاصة ١، ٢ أو ١، ٣ glycol الذى به عدد كلى من ذرات كربون يقل عن ٢٥. والأمثلة المحددة لها هى ethylenglycol, 1,2-propylenglycol and 1,3-propylenglycol. .

ويتم اختيار مركب ED المفضل من بين مركبات amide ومركبات alkoxysilanes .

ومن بين مركبات titanium المناسبة يمكن ذكر التترا هاليدات أو المركبات ذات الصيغة $TiXn(OR`)_{4-N}$ حيث $0 \leq n \leq 3$، و x هى halogen ، ويفضل chlorine ، و R` هى مجموعة هيدروكربون C1-C10. و titanium tetrachloride هو المركب المفضل.

وفى مكونات المحفز التى يتم الحصول عليها من العملية الخاصة بالاختراع، يعتبر $MgCl_2$ هو المادة الحاملة الأساسية حتى مع وجود كميات قليلة من مواد حاملة أخرى. ويمكن استخدام $MgCl_2$ بالتفاعل مع مركبات مهلجنة. ويفضل بصفة خاصة استخدام $MgCl_2$ كما هو، أو الحصول عليه من مركبات Mg المستخدمة كمواد منتجة له يمكن تحويلها إلى $MgCl_2$ فى صورة نشطة معروفة على نطاق واسع مما نشر فى البراءات السابقة باعتبارها مادة حاملة لمحفزات Ziegler-Natta . وكانت براءات الاختراع الأمريكية أرقام ٤٢٩٨٧١٨ و٤٤٩٥٣٣٨ هى أول براءات تصف استخدام محفز Ziegler-Natta . ويعرف من تلك البراءات أن magnesium dihalides فى الصورة النشطة المستخدمة كمادة حاملة أو مادة حاملة مساعدة فى مكونات محفزات بلمرة polymerization olefins ، تتميز بطيف أشعة سينية يحدث فيها لخط الحيود الذى له أقصى شدة والذى يظهر فى مرجع بطاقة ASTM لطيف halide غير النشط، أن تضمحل

شدته ويزداد اتساعه. وفى طيف الأشعة السينية لمركبات magnesium dihalides المفصلة فى صورة نشطة تضمحل تلك الخطوط ذات أقصى شدة ويحل محلها مركب هاليد تحدث إزاحة لأقصى شدة له تجاه زوايا أقل بالنسبة لتلك التى للخطوط التى لها أقصى شدة.

وفى هذه الصورة الرئيسية، تكون العملية الخاصة بالاختراع الحالى، عملية بسيطة التنفيذ. وفى الحقيقة، فإنها تشتمل أولا على عمل تلامس لمركب titanium ومركب Mg، ويفضل magnesium halides ، واختياريا فى وجود وسط خامل، حتى يمكن تحضير منتج وسيط، يحتوى على مركب titanium محملا على Mg dichloride ، والذى يمكن عزله عند الرغبة.

وبعد ذلك يمكن عمل تلامس لمركب ED مع هذا المنتج الوسيط بحيث تتم إضافته إلى خليط التفاعل بمفرده أو فى خليط مع مركبات أخرى يمثل هو فيها المكوّن الرئيسى من حيث الكمية الجزيئية. ويمكن عندئذ إخضاع منتج ED المعالج لعملية غسيل باستخدام مذيبات مناسبة حتى يمكن استرداد المنتج النهائى. وعند الرغبة يمكن تكرار المعالجة بمركب ED المطلوب مرة واحدة أو أكثر. وإذا تم استخدام $MgCl_2$ مكوّن مسبقا كمركب بداية، يفضل أن يكون فى صورة نشطة. وتصف براءتا الاختراع الأمريكيتان ٤٢٩٨٧١٨ و٤٤٩٥٣٣٨ كيف يمكن الحصول على $MgCl_2$ فى صورة نشطة. ويفضل أن يكون مركب titanium هو titanium tetrachloride.

وفى هذه العملية الأساسية، يمكن عمل العديد من التغييرات التى يكون الغرض منها إضفاء خواص محددة على المحفز أو على العملية نفسها. ولذلك، وكما سبق ذكره، فإن المادة المنتجة Mg dihalide يمكن استخدامها باعتبارها مركب Mg الأساسى. ويمكن اختياره على سبيل المثال من بين مركبات Mg ذات الصيغة $MgR`_2$. حيث يمكن أن تكون مجموعات R` هى مجموعات هيدروكربون C1-C2O ويمكن أن يكون بها استبدال اختيارى، أو مجموعات OR، أو مجموعات

OCOR، أو halogen ، حيث تكون R هى مجموعات هيدروكربون C1-C2O بها استبدال اختيارى، بشرط ألا تكون مجموعات `R هى halogen كلها فى نفس الوقت، وهو شرط واضح بالطبع. ومن المركبات المناسبة كمواد منتجة، مركبات الإضافة للويس بين Mg dihalide وقواعد لويس مناسبة. وقد تم تكوين مجموعة خاصة ومفضلة بواسطة مركبات الإضافة $MgX_2(R``OH)m$ التى تكون فيها مجموعات ``R عبارة عن مجموعات هيدروكربون C1-C2O، ويفضل مجموعات C1-C2O alkyl، و x هى halogen ويفضل chlorine و m هى عدد يتراوح بين ٠.١ و٦، ويفضل أن يتراوح بين ٠.٥ و٣، والأفضل أن يتراوح بين ٠.٥ و٢. ويمكن، بصفة عامة الحصول على مركبات الإضافة من هذا النوع بخلط alcohol مع magnesium chloride فى وجود هيدروكربون خامل لا يمتزج مع مركب الإضافة، مع التقليب عند درجة حرارة الانصهار لمركب الإضافة (١٠٠-١٣٠ °م). وعندئذ يتم إخماد المستحلب بسرعة، وبذلك يتصلب مركب الإضافة فى صورة جسيمات صغيرة. وهناك أمثلة للطرق المستخدمة لتحضير مركبات الإضافة الكروية تلك نجدها على سبيل المثال فى براءتى الاختراع الأمريكيين ٤٤٦٩٦٤٨ و٤٣٩٩٠٥٤ والبراءة الدولية ٩٨/٤٤٠٠٩. وهناك طريقة أخرى مفيدة للكبرته وهى التبريد بالرش، والمشروحة على سبيل المثال فى البراءات الأمريكية رقم ٥١٠٠٨٤٩ و٤٨٢٩٠٣٤.

ومن المثير للانتباه بصفة خاصة مركبات الإضافة $MgCl_2.(EtOH)m$ والتى تتراوح فيها m بين ٠.١٥ و١.٧ والتى يتم الحصول عليها بإخضاع مركبات الإضافة ذات المحتوى العالى من alcohol إلى عملية نزع للـ alcohol بالحرارة يتم تنفيذها فى تيار من nitrogen عند درجات حرارة تتراوح بين ٥٠ و١٥٠ °م حتى يتم تقليل محتوى alcohol إلى القيمة السابق ذكرها. وهناك شرح لعملية من هذا النوع فى البراءة الأوروبية رقم ٣٩٥٠٨٣.

ويمكن أيضا تنفيذ عملية نزع alcohol كيميائيا بعمل تلامس لمركب الإضافة مع مركبات قادرة على التفاعل مع مجموعات alcohol .

وبصفة عامة تتميز مركبات الإضافة منزوعة alcohol تلك بالمسامية (مقاسة بطريقة الزئبق) نتيجة لوجود مسام ذات نصف قطر يصل إلى ٠.١ ميكرومتر تتراوح بين ٠.١٥ و٢.٥ سم٣/جرام، ويفضل بين ٠.٢٥ و١.٥ سم٣/جرام.

وبصفة عامة يتم تحويل مركبات الإضافة $MgX_2(R``OH)m$ إلى halide ات المناظرة عن طريق مادة كيميائية بها مجموعات وظيفية قادرة على التفاعل مع مجموعات OH. ومن المجموعات الخاصة للمواد التى تنزع alcohol يمكن ذكر مركبات aluminum . ومركبات alkyl aluminum المناسبة هى مركبات trialkyl aluminum مثل triethylaluminum ، وtriisobutylaluminum ، وtri-n-butylaluminum ، وtri-n-hexylaluminum ، وtri-n-octylaluminum وtris(2,4,4-trimethyl-pentyl)aluminum . كما يمكن أيضا استخدام خلائط من مركبات trialkyl aluminum مع :

alkylaluminum halides, alkylaluminum hydrides or alkylaluminum sesquichlorides مثل $AlEt_2Cl$ و $Al_2Et_3Cl_3$.

ومن المعروف أن مركبات alkyl aluminum يمكن أن يكون لها نشاط اختزالى لمركبات Ti. وبناء على ذلك، إذا لم يكن هذا النشاط مطلوباً، يمكن إضافة مادة مقللة للنشاط مثل O_2، وذلك قبل تنفيذ الخطوة (ب) وبذلك يتم تجنب اختزال مركب titanium .

وهناك مجموعة أخرى من المواد النازعة للـ alcohol وهى مركبات silicon المحتوية على halogen . وتشمل الأمثلة المحددة لمركبات silicon تلك silicon halides ذات الصيغة SiX_4.

X_nY_n، حيث تمثل X و Y ذرات halogen ، مثل Cl و Br، و n هى عدد يتراوح بين صفر و ٣.ويفضل بصفة خاصة استخدام $SiCl_4$.

وفى أحد النماذج الخاصة للاختراع الحالى يفضل تنفيذ تفاعل نزع alcohol فى نفس الوقت الذى تتم فيه خطوة التفاعل المتضمنة استخدام مركب titanium . وبناء على ذلك، تتفاعل مركبات الإضافة تلك مع المركب $TiXn(OR`)_{4-n}$ (أو يحتمل مع خلائط منه) والسابق ذكره، والذى يفضل أن يكون titanium tetrachloride . ويمكن تنفيذ التفاعل مع مركب titanium بتعليق مركب الإضافة فى TiCl4 (وهو بارد بصفة عامة) وتسخين الخليط حتى درجات حرارة تتراوح بين ٨٠ و ١٣٠ م والاحتفاظ به عند درجة الحرارة تلك لمدة تتراوح بين ٠.٥ و ٢ ساعة. ويمكن إجراء المعالجة بمركب titanium مرة واحد أو أكثر. ويفضل تكرارها مرتين. كما يمكن تنفيذها أيضا فى وجود مركبات مانحة للإلكترونات كتلك السابق ذكرها. وفى نهاية العملية، يتم استرداد المادة الصلبة بفصل المعلق بالطرق التقليدية (مثل الترويق وإزالة السائل، والترشيح، والطرد المركزى) ويمكن إخضاعه للغسيل بالمذيبات. وبالرغم من أن عمليات الغسيل يتم تنفيذها نمطيا باستخدام سوائل هيدروكربون خاملة، يمكن أيضا استخدام مذيبات قطبية (لها ثابت عزل كهربى عال على سبيل المثال) مثل الهيدروكربونات المهلجنة halogenated hydrocarbons.

ويمكن أن يخضع المركب الصلب الوسيط الذى تم الحصول عليه بهذه الطريقة إلى معالجة لاحقة باستخدام مركبات خاصة مناسبة لإكسابه صفات معينة، فعلى سبيل المثال، يمكن إخضاعه لمعالجة بمركب مختزل مثل مركب Al-alkyl ، لتخفيض حالة الأكسدة لمركب titanium الموجود فى المادة الصلبة.

ومن الأمثلة الأخرى للمعالجات التى يمكن إجراؤها على المركب الوسيط يمكن ذكر خطوة البلمرة.ويمكن تنفيذ خطوة ما قبل البلمرة باستخدام أى مركبات olefin $CH_2 = CHR$، حيث R هى H أو مجموعة هيدروكربون Cl-Cl0. وبصفة خاصة يفضل إجراء بلمرة مسبقة للـ ethylene أو propylene أو خلائط منهما باستخدام واحد أو أكثر من alpha- olefins ، وتحتوى تلك الخلائط على ما يصل إلى ٢٠٪ من مولات alpha- olefin ، مكونة كميات من البوليمر من حوالى ٠.١ جم إلى حوالى ١٠٠٠جم لكل جم من المركب الصلب الوسيط، ويفضل من حوالى ٠.٥ إلى حوالى ٥٠٠جم لكل جم من المركب الصلب الوسيط. ويمكن تنفيذ خطوة البلمرة المسبقة عند درجات حرارة تتراوح بين صفر و X٨٠ م، ويفضل أن تتراوح بين ٥ و ٧٠ Xم، فى الطور السائل أو الغازى liquid or gas phase . ويفضل بصفة خاصة أن تتم البلمرة المسبقة للمركب الوسيط باستخدام ethylene وpropylene حتى يمكن إنتاج كمية من البوليمر تتراوح بين ٠.٥ و٢٠جم لكل جم من المركب الوسيط. ويتم إجراء البلمرة المسبقة باستخدام محفز مناسب مثل مركبات الليثيوم العضوية التى يمكن أيضا استخدامها بالاشتراك مع واحد أو أكثر من المواد المانحة الخارجية التى ستتم مناقشتها لاحقا بالتفصيل.

وكما سبق ذكره، يتم عندئذ عمل تلامس للمركب الوسيط مع المركب المانح للإلكترونات فى ظروف تجعل من الممكن تثبيت كمية كافية من المادة المانحة على المادة الصلبة. ونظرا للتنوع الكبير لتلك الطريقة، فإن كمية المادة المانحة المستخدمة يمكن أن تختلف بشدة. وكمثال، يمكن استخدامها بنسبة مولارية بالنسبة لمحتوى Ti فى المركب الوسيط تتراوح بين ٠.٥ و٢٠، ويفضل أن تتراوح بين ١ و١٠. وبالرغم من أنه ليس من المحتم ذلك، فإن التلامس يتم تنفيذه فى وسط سائل مثل الهيدروكربون السائل. ويمكن أن تختلف درجة الحرارة التى يحدث عندها التلامس طبقا لطبيعة المواد. وبصفة عامة فإنه يقع فى المدى من -١٠ م إلى ١٥٠ م ويفضل أن

يقع بين صفر و ١٢٠ م. ومن المتعارف عليه أن درجات الحرارة التى تسبب التحلل أو التكسر لأى مادة متفاعلة محددة يجب تجنبها حتى لو كانت تقع داخل المدى المناسب بصفة عامة.

كما يمكن أيضا أن يختلف زمن المعالجة طبقا لظروف أخرى مثل طبيعة المواد المتفاعلة، ودرجة الحرارة، والتركيز إلخ. وبصفة عامة يمكن أن تستمر خطوة التلامس هذه فترة تتراوح بين ١٠ دقائق و ١٠ ساعات، والأكثر شيوعا بين ٠.٥ و٥ ساعات. وعند الرغبة، ولكى نحصل على زيادة أكبر فى المحتوى النهائى للمادة المانحة، يمكن تكرار تلك الخطوة مرة واحدة أو عدة مرات. وفى نهاية تلك الخطوة يتم استرداد المادة الصلبة بفصل المعلق بطرق تقليدية (مثل الترويق وإزالة السائل، والترشيح، والطرد المركزى) ويمكن إخضاعها لعمليات غسيل بالمذيبات. وبالرغم من أن عمليات الغسيل يتم تنفيذها نمطيا باستخدام سوائل هيدروكربونية خاملة، فإنه يمكن أيضا استخدام المزيد من المذيبات القطبية (التى لها ثابت عزل كهربى أعلى على سبيل المثال) مثل الهيدروكربونات المحتوية على halogen أو المحتوية على halogenated or oxygenated hydrocarbons.

كما يمكن أيضا فى هذه الحالة أن تخضع المادة الصلبة التى تم الحصول عليها بهذه الطريقة لمعالجة لاحقة بمركبات مناسبة لإكسابها صفات معينة. فعلى سبيل المثال، يمكن إخضاعها لمعالجة بمركب مختزل مثل مركبات alkyl aluminum ، لكى يتم تخفيض حالة التأكسد لمركب titanium الموجود فى المادة الصلبة.

وقد تم بالفعل توضيح أن المواد المانحة المختلفة بكميات كبيرة بالنسبة لمحتوى titanium يمكن استخدامها فى العملية الخاصة بالاختراع. وبصفة عامة، أظهرت كل المحفزات التى تم الحصول عليها مستوى طيب من الأداء، وبصفة خاصة فى البلمرة الذاتية للـ ethylene ، وفى بلمرتها

المشتركة مع C3-C10 alpha-olefin لإنتاج بوليمرات مشتركة alpha olefin من ethylene تحتوى على ما يصل إلى ٢٠٪ بالمول من alpha olefin . ومن المحفزات المثيرة للاهتمام بصفة خاصة مكونات المحفزات التى تشتمل على مركب Ti ومانح للإلكترونات ED يتم اختياره من :

alcohol, ketones, amines, amides, nitriles, alkoxysilanes, aliphatic ethers, and esters of aliphatic carboxylic acids

محملة على $MgCl_2$ حيث تتراوح فيها النسبة المولارية بين ED و Ti بين ١.٥ و٣.٥ وتكون فيها النسبة المولارية بين Mg و Ti أكبر من ٥.٥. ويفضل أن تتراوح النسبة المولارية بين ED و Ti بين، و٣.٤ والأفضل أن تتراوح بين ٢.٢ و٣.٣. ويفضل أن تتراوح النسبة المولارية بين Mg و Ti بين ٧و١١٠، والأفضل أن تتراوح بين ٨ و٨٠ ويفضل بصفة خاصة أن تتراوح بين ٨ و٥٠.

والمواد المانحة المفضلة هى تلك السابق ذكرها. وعلاوة على ذلك، تفضل أيضا aliphatic ethers وخصوصا C2-C2O aliphatic ethers. ويفضل أن يكون فى cyclic ethers من ٣-٥ ذرات كربون مثل tetrahydrofurane (THF) أو dioxane المفضلان بصفة خاصة.

وقد تم الحصول على نتائج ممتازة باستخدام esters مثل ethylacetate كمركب مانح للإلكترونات. أما المركبات ذات التركيب الداكن والتى هى أيضا مبلمرة مسبقاً فهى مفضلة أيضا.

ويتم تحويل مكونات المحفز الصلب وفقا للاختراع الحالى إلى محفزات لبلمرة olefins بتفاعلها مع مركبات ألومنيوم عضوية organoaluminum وفقا لطرق معروفة.

وبصفة خاصة، يتمثل أحد أهداف الاختراع الحالى فى الوصول إلـى محفـز لبلمـرة olefins CH2=CHR، حيث تكون R هى hydrogen أو شق hydrocarbyl بـه مـن ١ إلـى ١٢ ذرة كربون، ويشتمل على منتج التفاعل بين:

(أ) مكوّن محفز صلب كما سبق شرحه،

(ب) مركب محفز صلب كما سبق شرحه،

(حـ) مركب خارجى مانح للإلكترونات.

ويمكن -بطريقة مفضلة- اختيار مركب alkyl aluminum مـن مركبـات trialkyl aluminum مثل:

trimethylaluminum (TMA), triethylaluminum (TEAL), triisobutylaluminum (TIBA), tri-n-butylaluminum, tri-n-hexylaluminum, tri-n-octylaluminum.

كما يمكن أيضا استخدام alkylaluminum halides وخصوصا alkylaluminum chlorides مثل :

diethylaluminum chloride (DEAC), diisobutylalumunum chloride, Al-sesquichloride and dimethylaluminum chloride (DMAC)

كما يمكن أيضا – وفى حالات محددة مفضلة- استخدام خلائط من مركبات trialkyl aluminum مع alkylaluminum halides . ومن بينها، تفضل خلائط TEAL مع DEAC وخلائط TIBA مع DEAC.

ويمكن أن يكون المركب الخارجى المانح للإلكترونات مساويا أو مختلفا عن المركب المانح للإلكترونات المستخدم فى مكوّن المحفز الصلب. ويفضل اختياره من المجموعة التى تتكون من ethers, esters, amines, ketones, nitriles, silanes ، وخلائط مما سبق. وبصفة خاصة يمكن اختياره بطريقة مفيدة من C2-C2O aliphatic ethers وبالذات من cyclic ethers والتى يفضل أن يكون بها من ٣ إلى ٥ ذرة كربون مثل tetrahydrofurane وdioxane .

بالإضافة إلى ذلك، يمكن أيضا –وبطريقة مفيدة– اختيار المركب المانح للإلكترونات من مركبات silicon ذات الصيغة $Ra^5Rb^6Si(OR^7)_c$ حيث a، وb هى أعداد صحيحة تتراوح قيمتها بين صفر و٢، وc هى عدد صحيح تتراوح قيمته بين ١ و٣، وحيث يكون مجموع (a+ b+ c) يساوى ٤. وتكون R^5 وR^6 وR^7 عبارة عن شقوق alkyl cycloalkyl ، أو aryl بها من ١ إلى ١٨ذرة كربون ويمكن أن تحتوى على ذرات عدم تجانس. ومن المركبات المفضلة بصفة خاصة يمكن ذكر مركبات silicon التى تكون فيها a عبارة عن صفر أو ١، و٢ عبارة عن ٢ أو ٣، و R^6عبارة عن مجموعة alkyl أو cycloalkyl ، ويمكن أن تحتوى على ذرات عدم تجانس ، وتكون R^7 عبارة عن methyl . ومن أمثلة مركبات silicon المفضلة تلك يمكن ذكر cyclohexyltrimethoxysilane, t-butyltrimethoxysilane and thexyltrimethoxysilane ويمكن التغذية بالمكونات السابقة من (a) إلى (c) بطريقة منفصلة إلى المفاعل، حيث يمكنه –فى ظروف البلمرة– استغلال نشاطها. ومع ذلك فإنه يشكل نموذجا مفيدا بصفة خاصة أن يتم عمل تلامس مسبق للمكونات السابق ذكرها، واختياريا فى وجود كميات صغيرة من olefins ، ولمدة تتراوح بين ٠.١ و١٢٠ دقيقة ويفضل أن تتراوح بين ١ و٦٠ دقيقة. ويمكن تنفيذ التلامس المسبق فى مخفف سائل عند درجة حرارة تتراوح بين صفر و٩٠ °م، ويفضل أن تتراوح بين ٢٠ و٧٠ °م.

ويمكن استخدام نظام المحفز المتكون بهذه الطريقة مباشرة فى عملية البلمرة الرئيسية، أو يمكن- بديلا لذلك-عمل بلمرة مسبقة له، خصوصا إذا لم يتم عمل بلمرة مسبقة للمادة الصلبة الوسيطة. وعادة ما يفضل إجراء خطوة البلمرة المسبقة عندما يتم تنفيذ عملية البلمرة الرئيسية فى الطور الغازى. ويمكن تنفيذ خطوة ما قبل البلمرة باستخدام أىمركبات olefin $CH_2 = CHR$، حيث R هى H أو مجموعة هيدروكربون Cl-Cl0. وبصفة خاصة يفضل إجراء بلمرة مسبقة للـ ethylene أو propylene أو خلائط منهما باستخدام واحد أو أكثر من alpha- olefins ، وتحتوى تلك الخلائط على ما يصل إلى ٢٠٪ من مولات alpha- olefin ، مكونة كميات من البوليمر من حوالى ٠.١ جم إلى حوالى ١٠٠٠جم لكل جم م المركب الصلب الوسيط، ويفضل من حوالى ٠.٥ إلى حوالى ٥٠٠جم لكل جم من المركب الصلب الوسيط. ويمكن تنفيذ خطوة البلمرة المسبقة عند درجات حرارة تتراوح بين صفر و ٨٠ م، ويفضل أن تتراوح بين ٥ و ٧٠ م، فى الطور السائل أو الغازى liquid or gas phase . ويمكن تنفيذ خطوة البلمرة المسبقة أثناء العمل فى الموقع كجزء من عملية بلمرة مستمرة، أو بصورة منفصلة فى عملية تنتج دفعات مستقلة. وتفضل البلمرة المسبقة على دفعات للمحفز الخاص بالاختراع باستخدام ethylene أو propylene لإنتاج كمية من البوليمر تتراوح بين ٠.٥ و ٢٠جم لكل جرام من مكوّن المحفز.

كما يمكن أيضا إخضاع مكوّن المحفز المبلمر مسبقا إلى معالجة تالية باستخدام مركب titanium قبل الاستخدام فى خطوة البلمرة الرئيسية. وفى هذه الحالة، فإن استخدام $TiCl_4$ يكون مفضلا بصفة خاصة. ويمكن تنفيذ التفاعل مع مركب Ti بتعليق مكوّن المحفز المبلمر مسبقا فى مركب Ti سائل واختياريا فى خليط مع مادة مخففة سائلة، ويتم تسخين الخليط إلى درجة حرارة تتراوح بين ٦٠ و ١٢٠ م والحفاظ عليه عند درجة الحرارة تلك لمدة تتراوح بين ٠.٥ و ٢ ساعة.

والأمثلة على العمليات التى تجرى فى الطور الغازى، حينما يكون من الممكن استخدام المحفزات الخاصة بالاختراع، موجودة البراءة الدولية رقم ٩٢/٢١٧٠٦ والبراءة الأمريكية ٥٧٣٣٩٨٧. وتشتمل تلك على العمليات خطوة تلامس مسبق لمكونات المحفز، وخطوة بلمرة مسبقة، وخطوة بلمرة فى الطور الغازى فى مفاعل واحد أو أكثر موصلين على التوالى فى طبقة مميعة أو يتم تقليبها ميكانيكيا. وفى نموذج خاص، يمكن- بطريقة مناسبة- تنفيذ عملية الطور الغازى وفقا للخطوات الآتية:

(١) عمل تلامس لمكونات المحفز (a) و(b) واختياريا (c) لمدة من الزمن تتراوح بين ٠.١ و ١٢٠ دقيقة، وعند درجات حرارة تتراوح بين صفر و ٩٠ °م، اختياريا

(٢) عمل بلمرة مسبقة بـ olefin واحد أو أكثر من الصيغة CH_2=CHR، حيث R هى H أو مجموعة هيدروكربون C1-C10، وحتى تكوين كميات من البوليمر تتراوح بين ٠.١ و ١٠٠٠جم لكل جم مكوّن المحفز الصلب (a)؛ و

(٣) عمل بلمرة فى الطورة الغازى للإيثلين gas-phase ethylene ، أو خلائط منه مع alpha olefin s CH2=CHR التى تكون فيها R عبارة عن شق هيدروكربون به من ١ إلى ١٠ ذرة كربون، فى واحد أو أكثر من المفاعلات ذات الطبقة المميعة أوالمقلبة ميكانيكيا، وذلك فى وجود المنتج الناتج من الخطوة (١) أو (٢).

وكما سبق ذكره، فإن محفز الاختراع الحالى مناسب بصفة خاصة فى تحضير مركبات البولى إيثيلين الخطية منخفضة الكثافة (LLDPE والتى تقل كثافتها عن ٠.٩٤جم/سم٣) والتى تتكون من بوليمرات مشتركة من ethylene مع واحد أو أكثر من polyolefin التى بها من ٣ إلى ١٢ ذرة كربون، والتى بها محتوى من المولات من الوحدات المشتقة من ethylene يزيد عن ٨٠٪ .

ومع ذلك، يمكن أيضا استخدامها لتحضير مدى واسع من منتجات polyolefin تشمل-على سبيل المثال- بوليمرات ethylene عالية الكثافة (HDPE، الذى له كثافة أكبر من ٠.٩٤جم/سم٣)، ويشتمل على بوليمرات متجانسة وبوليمرات مشتركة للـ ethylene مع alpha-olefin به من ٣ إلى ١٢ ذرة كربون، وelastomeric copolymers of ethylene للـ ethylene وpropylene وelastomeric terpolymers of ethylene للـ ethylene وpropylene مع كميات صغيرة من الدايين المحتوى على نسبة وزنية صغيرة من الوحدات المشتقة من ethylene تتراوح بين ٣٠ و٧٠٪ ، ومركبات polypropylenes منتظمة التكرار والبوليمرات المشتركة المتبلرة للـ propylene وethylene و/أو alpha-olefin الأخرى ذات الوحدات المشتقة من propylene والتى يزيد محتواها عن ٨٥٪ بالوزن، والبوليمرات المقاومة للصدمات والمصنوعة من propylene والتى يتم الحصول عليها بالبلمرة المتتابعة للـ propylene وخلائط من propylene مع ethylene ، والتى تحتوى على حتى ٣٠٪ بالوزن من ethylene ، والبوليمرات المشتركة للـ propylene 1-butene الذى به عدد من الوحدات المشتقة من 1-butene يتراوح بين ١٠ و٤٠٪ بالوزن.

والأمثلة التالية معطاه لإضفاء المزيد من الشرح على الاختراع الحالى بطريقة غير حاصرة لنطاقه.

تحديد الخواص

يتم تحديد الخواص وفقا للطرق الآتية:

معامل الانصهار: مقاس عند ١٩٠°م وفقا لـ ASTM-D 1238- الحالة "هـ" (حمل يساوى ٢.١٦ كجم)، والحالة "و" (حمل يساوى ٢١.٦ كجم).

الجزء الذى يذوب فى xylene

تم تحديد قابلية الذوبان فى xylene عند ٢٥ م وفقا للطريقة الآتية: تم وضع حوالى ٢.٥ جم من البوليمر و ٢٥٠ مل من xylene فى قارورة ذات قاع مستدير مزودة بمبرد ومكثف عاكس والحفاظ عليها فى جو من nitrogen . وتم تسخين الخليط الناتج حتى ١٣٥ م مع الاستمرار فى تقليبه لمدة ٦٠ دقيقة تقريبا. وترك المحلول النهائى ليبرد حتى ٢٥ م مع التقليب المستمر، وتم عندئذ تبخير الرشيح فى تيار من nitrogen عند ١٤٠ م للوصول إلى وزن ثابت. ويتم التعبير عن محتوى ذلك الجزء القابل للذوبان فى xylene كنسبة مئوية من كمية الـ٢.٥ جرام الأصلية.

محتوى المونومر المشترك

تم تحديد 1-butene عن طريق القياس الطيفى بالأشعة تحت الحمراء.

تم تحديد alpha- olefins الأعلى من 1-butene عن طريق التحليل بالأشعة تحت الحمراء.

الكثافة الفعالة: ASTM-D 1505

التحليل الحرارى : تم تنفيذ القياسات الحرارية باستخدام مسعر تفحصى تفاضلى. DSC من نوع Perkin-Elmer.

وتمت معايرة الجهاز بعينات indium والقصدير القياسية. وتم إدخال العينات الموزونة (٥-١٠مجم)، والتى تم الحصول عليها من تحديد "معامل الانصهار" وذلك فى أحواض من aluminum وإغلاقها بإحكام، وضبط درجة حرارتها عند ٥ م لمدة ٣ دقائق، وتسخينها حتى ٢٠٠ م بمعدل ٢٠ م/دقيقة والحفاظ عليها عند درجة الحرارة تلك لفترة زمنية كافية (٥ دقائق) للسماح بانصهار كامل لكل الحبيبات البلورية. وبالتتابع، وبعد التبريد بمعدل ٢٠ م/دقيقة حتى -

٢٠ م. تم افتراض أن أقصى درجة حرارة هى درجة حرارة الانصهار (Tm) وتـم اعتبـار أن المساحة هى المحتوى الحرارى الكلى للانصهار (ΔH).

تحديد Mg و Ti: تم تنفيذه بالقياس الطيفى لانبعاث البلازما المقترن بالحث. (ICP).

تحديد Cl: تم تنفيذه بالمعايرة بقياس فرق الجهد.

٥ تحديد ED: عن طريق التحليل بكروماتوجرافيا الغاز.

الوصف التفصيلي

الأمثلة:

الإجراء العام لتحضير مركبات الإضافة ($MgCl_2$ (EtOH فى صورة كروية:

تم تحضير مركب إضافة من magnesium chloride و alcohol يحتوى على مولات من alcohol

١٠ وذلك باتباع الطريقة المشروحة في مثال ٢ من براءة الاختراع الأمريكية ٤٣٩٩٠٥٤ ولكن مع العمل بـ٢٠٠٠ لفة في الدقيقة بدلا من ١٠٠٠٠ لفة في الدقيقة.

وتم تحضير مركبات إضافة تحتوى على كميات أقـل مـن alcohol (٤٧٪ بـالوزن، و٣٥٪ بالوزن، و٢٥٪ بالوزن، و١٥٪ بالوزن) عن طريق المعالجة الحرارية مع استخدام تيار مـن nitrogen ، وعند درجات حرارة تتراوح بين ٥٠ و١٥٠ م.

١٥ الإجراء العام لتحضير المركب الوسيط لمكون المحفز الصلب:

فى قارورة مستديرة سعة ٥٠٠ مل بها أربع فتحات، ومغسولة بـ nitrogen ، تم إدخـال ٢٥٠ مل من $TiCl_4$ عند صفرْم. وعند نفس درجة الحرارة، تمت إضافة ١٧.٥جم من مركب الإضافة

$MgCl_2/EtOH$ الذى على شكل كريات والمحتوى على ٢٥٪ بالوزن من ethanol والمحفز بالطريقة السابق شرحها، وذلك مع التقليب. وتم رفع درجة الحرارة حتى ١٣٠ م خلال ساعة والحفاظ بها لمدة ٦٠ دقيقة. وعندئذ تم إيقاف التقليب، وترك الناتج الصلب ليستقر وتم طرد السائل الطافى.

٥ وتم غسل المادة الصلبة ست مرات بـ hexane لامائى (٦×١٠٠مل) عند ٦٠ م ومرة واحدة عند ٢٥ م. وأخيرا تم تجفيف المادة الصلبة تحت ضغط منخفض وتحليلها (Ti=٤.٩٪ بالوزن، وMg=١٩.٤٪ بالوزن).

الإجراء العام لتحضير مكوّن المحفز الصلب النهائى (تلامس المركب الوسيط مع المركب المانح للإلكترونات):

١٠ فى قارورة مستديرة سعة ٥٠٠ مل ذات أربع فتحات مزودة بقلاب ميكانيكي ومغسولة بـ nitrogen ، تم إدخال ٢٠٠مل من هكسان لامائي و١٠جم من المكوّن الوسيط الصلب الذى تم الحصول عليه بالطريقة التى سبق الكشف عنها، وذلك عند درجة حرارة الغرفة. وعند نفس درجة الحرارة، ومع التقليب، تمت إضافة كمية من المادة المطلوبة المانحة للإلكترونات للوصول إلى نسبة مولارية بين المادة المانحة للإلكترونات وtitanium تبلغ ٤، وذلك قطرة قطرة. وتم ١٥ رفع درجة الحرارة إلى ٥٠ م وتقليب الخليط لمدة ٣ ساعات. وعندئذ تم إيقاف التقليب، وترك الناتج الصلب ليستقر وتم طرد السائل الطافي .

وتم غسل المادة الصلبة ٣ مرات بـ hexane لامائي (٣×١٠٠مل) عند ٢٥ م، واستخلاصه، وتجفيفه تحت ضغط منخفض، ثم تحليله.

البلمرة المشتركة للـ olefin– alpha / ethylene : الإجراء العام

تمت تنقية معقام سعة ٤.٥ لتر مصنوع من الصلب غير القابل للصدأ ومجهز بقلاب معناطيسى ومبينات لدرجة الحرارة والضغط، وخط تغذية للـــ :

ethylene, propane, 1-butene, hydrogen ، وقنية من الصلب لحقن المحفـــز، وذلـــك بـــإمرار نيتروجين نقى عند ٧٠ °م لمدة ٦٠ دقيقة. وعندئذ تم غسله بـــ propane ، وتسخينه إلى ٧٥ °م، ثم فى النهاية شحنه بـــ ٨٠٠ جم من propane ، و1-butene (بالكمية الموضـــحة فـــى جـــدول، وجدول٤)، وethylene (ضغط جزئي ٧ بار)، وhydrogen (كما فى جدول٢ وجدول٤).

فى قارورة زجاجية سعة ١٠٠ سم٣ ذات ثلاث فتحات ثم إدخال ما يلى بنفس الترتيب: ٥٠سم٣ من هكسان لامائى، و٩.٦سم٣ من محلول TEA/هكسان ١٠٪ وزن/حجم (أو الكمية المكافئة من المحفز المعلن عنه فى جدول٢ وجدول٤)، واختياريا المركب الخـــارجى المـــانح للإلكترونـــات (جدول٢ وجدول٤) والمحفز الصلب المستخدم فى مثـــال (بالكميـــة المـــذكورة فـــى جـــدول٢ وجدول٤). وتم خلط تلك الكميات مع بعضها وتقليبها عند درجة حرارة الغرفة لمدة ٥ دقائق ثم إدخالها فى المفاعل من خلال قنينة من الصلب باستخدام ضغط زائد من nitrogen . ومع التقليب المستمر، تم الحفاظ على الضغط الكلى ثابتا عند ٧٥ °م لمدة ٦٠ دقيقة بالتغذية بـــ ethylene . وفى النهاية تم تخفيف الضغط فى المفاعل وتخفيض درجة الحرارة حتى ٣٠ °م. وتـــم تجفيـــف البوليمرات المستخلصة عند ٧٠ °م فى جو من nitrogen ثم وزنها.

<u>الأمثلة من ١ إلى ١٢</u>

تم تحضير سلسلة من مكونات المحفز باستخدام مركبات مختلفة مانحة للإلكترونات (ED). وتـــم تحضير المحفزات باستخدام مركبات إضافة (EtOH)، والتى عالجناها أولا بـــ $TiCl_4$ لتحضـــير

مركب وسيط وفقا للإجراء الذى سبق الكشف عنه، ثم تم عمل تلامس له، وفقا للإجراء العام، مع المركب المحدد المانح للإلكترونات والمستخدم بنسبة التغذية المذكورة فى الجدول رقم١.

وعندئذ تم استخدام المحفزات التى تم الحصول عليها بهذه الطريقة فى بلمرة ethylene والمنفذة وفقا للإجراء العام السابق ذكره وفى ظل الظروف المحددة المذكورة فى جدول٢ والذى يحتوى أيضا بيانات تتعلق بتحديد خواص البوليمر.

المثالان ١٣ و١٤

تم تحضير المحفز وفقا لنفس الإجراء الذى سبق الكشف عنه فى الأمثلة من ١ إلى ١٢ باستخدام AcOEt كمركب مانح للإلكترونات ولكن كانت نسبة التغذية المولارية بين المادة المانحة للإلكترونات وTi هى ٨و٤ و١ بالترتيب وعندئذ تم استخدام المحفزات التى تم الحصول عليها بهذه الطريقة فى البلمرة المشتركة للـ ethylene والمنفذة وفقا للإجراء العام السابق ذكره وفى الظروف المحددة المذكورة فى جدول٤ والذى يحتوى أيضا على البيانات المتعلقة بتحديد خواص البوليمر.

مثال ١٥

تم حقن مادة وسيطة صلبة محضرة وفقا للإجراء العام فى معقام والحفاظ عليها عند ٣٠ °م مع التقليب فى هكسان لامائى (كان تركيز المادة الصلبة ٤٠جم/ لتر) فى جو من nitrogen . وتمت معالجة المعلق بكمية من محلول triethylaluminum TEA، ١٠٪ بالوزن، فى hexane للوصول إلى نسبة بين TEA والمادة الصلبة تساوى ٠.٥ وزن/وزن. وعندئذ تم بطء وضع كمية من propylene تساوى ٠.٧ مرة قدر الكمية الأصلية للمادة الصلبة بمعدل مناسب للحفاظ على درجة الحرارة ثابتة عند ٣٠ °م. وبعد ٣٠ دقيقة تم إيقاف البلمرة. وتم غسل المادة الصلبة ٣

مرات بـــ hexane لامائى عند ٢٥٠ م، وتعليقه مرة ثانية فى hexane ومعالجته بـــــ AcOEt باعتباره المركب المانح للإلكترونات وفقا للإجراء العام ولكن مع جعل النسبة المولارية للتغذيـــة بين AcOEt وTi تساوى ٨. وتم إدراج خواص مكوّن المحفز فى جدول ٣ وإدراج نتائج البلمرة المشتركة فى جدول ٤.

٥

مثال ١٦

تم تحضير المحفز وفقا لنفس الإجراء الذى سبق الكشف عنه فى الأمثلة من١ إلى ١٢ باستخدام AcOEt كمادة مانحة للإلكترونات ولكن مع جعل درجة الحرارة التى يحدث عندها التلامس هى صفرْم. وتم إدراج خواص مكوّن المحفز فى جدول٣ ونتائج البلمرة المشتركة فى جدول٤.

١٠ **مثال ١٧**

تم تحضير المحفز وفقا لنفس الإجراء الذى سبق الكشف عنه فى الأمثلة من١ إلى ١٢ باستخدام AcOEt كمادة مانحة للإلكترونات ولكن تم تنفيذ التلامس عند ١٠٠ م فـــى heptane بـــدلا مـــن hexane . وتم إدراج خـــواص مكوّن المحفز فى جـــدول ٣ ونتـــائج البلمـــرة المشـــتركة فـــى جدول ٤.

١٥ **مثال ١٨**

تم تحضير المحفز وفقا لنفس الإجراء الذى سبق الكشف عنه فى الأمثلة من١ إلى ١٢ باستخدام AcOEt كمادة مانحة للإلكترونات ولكن تم تنفيذ التلامس فى toluene بدلا من hexane . وتـــم إدراج خواص مكوّن المحفز فى جدول ٣ ونتائج البلمرة المشتركة فى جدول ٤.

مثال ١٩

تم تحضير المحفز وفقا لنفس الإجراء الذى سبق الكشف عنه فى الأمثلة من ١ إلى ١٢ باستخدام AcOEt كمركب مانح للإلكترونات ولكن مع تنفيذ التلامس مرتين.

وتم تنفيذ أولاهما بنسبة تغذية مولارية بين AcOEt وTi تبلغ ١ لمدة ٣٠ دقيقة، وفى الثانية تم التنفيذ بعد غسل المادة الصلبة بـ hexane ، و كانت النسبة المولارية للتغذية بين AcOEt وTi هى ٤ واستمر التلامس لمدة ٢.٥ ساعة وتم إدراج خواص مكوّن المحفز فى جدول ٣ وتم إدراج نتائج البلمرة المشتركة فى جدول ٤.

مثال ٢٠

تم تحضير المحفز وفقا للإجراء الذى سبق الكشف عنه فى الأمثلة من١ إلى ١٢ باستخدام AcOEt كمركب مانح للإلكترونات ولكن مع تنفيذ خطوة التلامس مع المركب المانح للإلكترونات لمدة ساعة. وتم إدراج خواص مكوّن المحفز فى جدول ٣ وإدراج نتائج البلمرة فى جدول ٤.

مثال ٢١

تم تحضير المحفز وفقا للإجراء الذى سبق الكشف عنه فى الأمثلة من١ إلى ١٢ باستخدام AcOEt كمركب مانح للإلكترونات ولكن مع تنفيذ خطوة التلامس مع المركب المانح للإلكترونات لمدة ساعتين. وتم إدراج خواص مكوّن المحفز فى جدول ٣ وإدراج نتائج البلمرة فى جدول ٤.

مثال ٢٢

تم تحضير المحفز وفقا للإجراء الذى سبق الكشف عنه فى الأمثلة من١ إلى ١٢ باستخدام AcOEt كمركب مانح للإلكترونات ولكن مع تنفيذ خطوة التلامس مع المركب المانح

للإلكترونات لمدة ٣ ساعات. وتم إدراج خواص مكوّن المحفز فى جدول ٣ وإدراج نتائج البلمرة فى جدول ٤.

مثال ٢٣

تم تقليب المادة الصلبة الوسيطة المحفزة وفقا للإجراء العام فى هبتان لامائى عند ٩٠ °م (كان تركيز المادة الصلبة ٤٠ جم/لتر) مع aluminium diethyl monochloride (DEAC)، وفى جو من nitrogen باستخدام DEAC بنسبة مولارية بين AL و Ti تبلغ ١٠.

وبعد ساعة واحدة تم إيقاف التقليب، وترك الناتج الصلب ليستقر وتم طرد السائل الطافى. وتم تنفيذ عملية معالجة بـــDEAC فى نفس الظروف السابقة.

وتم غسل المادة الصلبة مرة heptane لا مائى عند ٩٠ °م ومرتين بـــ hexane لامائى عند درجة حرارة الغرفة. وتم تجفيف المادة الصلبة تحت ضغط منخفض وتحليلها (Ti_{Total} = ٤.٦٪ بالوزن و Ti^{3+} = ٢.٩٪ بالوزن و Mg = ٢٠٪ بالوزن). ثم تم تنفيذ خطوة التلامس مع المركب المانح للإلكترونات كما سبق شرحه فى الإجراء العام باستخدام AcOEt كمركب مانح للإلكترونات ولكن مع جعل زمن التفاعل ساعتين. وتم إدراج خواص مكوّن المحفز فى جدول ٣ وإدراج نتائج البلمرة المشتركة فى جدول ٤.

مثال ٢٤

تم تعليق مركب وسيط مبلمر مسبقا تم الحصول عليه فى مثال ١٥ فى hexane ومعالجته، مع التقليب، عند ٥٠ °م لمدة ساعة باستخدام $TiCL_4$ (نسبة البوليمر المسبق إلى $TiCL_4$ تساوى ٢٤ وزن/ وزن). وتم غسل المادة الصلبة ٣ مرات بـــ hexane لامائى عند ٢٥ °م، وتعليقه مرة

ثانية فى hexane . وتم تنفيذ المعالجة التالية بـــ AcOEt كما سبق شرحه فى الإجراء العام ولكن مع جعل النسبة المولارية للتغذية بين المركب المانح للإلكترونات وtitanium تساوى ٨. وتـــم إدراج خواص مكوّن المحفز فى جدول ٣ ونتائج البلمرة المشتركة فى جدول ٤.

مثال ٢٥

تم تحضير المحفز وفقا لنفس الإجراء الذى سبق الكشف عنه فى الأمثلة من ١ إلى ١٢ باستخدام AcOEt باعتباره المركب المانح للإلكترونات ولكن مع تنفيذ عملية تحضير المركـــب الصـــلب الوسيط تمت معالجة $TiCl_4$ عند ١٠٠ °م بدلا من ١٣٠ °م وتم إدخال معالجة ثانيـــة لـــــ TiCl (٣٠ دقيقة) قبل خطوات الغسيل. (Ti = ١.٩٪ بالوزن، Mg=١٩.٤٪ بـــالوزن). وتـــم إدراج خواص مكوّن المحفز فى جدول ٣ وإدراج نتائج البلمرة المشتركة فى جدول ٤.

مثال ٢٦

تم تحضير المحفز بنفس الإجراء الذى سبق الكشف عنه فى الأمثلة من ١ إلى ١٢ ولكـــن فـــى خطوة تلامس المركب المانح للإلكترونات، تكوّن المركب المانح للإلكترونات من خلـــيط مـــن AcOEt وTHF (١/١ مول/مول).

وكانت النسبة المولارية الكلية بين ED وTi هى ٤. وتم إدراج خواص المحفز فـــى جـــدول ٣ وإدراج نتائج البلمرة المشتركة فى جدول ٤.

مثال ٢٧

تم تحضير مادة منتجة لـــ$MgCl_4$ باتباع الإجراء السابق شرحه فى مثال (أ) فى براءة الاختراع الأمريكية رقم ٤٢٢٠٥٥٤. وعندئذ تمت معالجة المادة الصلبة التى تم الحصول عليهـــا بهـــذه

الطريقة باستخدام $TiCl_4$ حتى يمكن تحضير المركب الصلب الوسيط، وفقا للإجراء العام، ولكن مع تنفيذ معالجة $TiCl_4$ عند ١٢٠ °م بدلا من ١٣٠ °من وتم إدخال معالجتين أخريين لـ $TiCl_4$ عند ١٢٠ °م (٣٠ دقيقة) قبل خطوات الغسيل. وتم غسل المادة الصلبة مرتين بـ hexane لامائى (٢ × ١٠٠مل) عند ٦٠ °م ثم مرتين عند ٢٥ °م.

٥ وأخيرا تم تجفيف المادة الصلبة تحت ضغط منخفض وتحليلها (Ti = ٥.٨٪ بالوزن، Mg=١٨.٨٪ بالوزن). وتم تنفيذ خطوة التلامس مع AcOEt وفقا للإجراء العام. وتم إدراج خواص مكوّن المحفز فى جدول ٣ وإدراج نتائج البلمرة فى جدول ٤.

<u>الأمثلة من ٢٨ إلى ٣٠</u>

تم تحضير مكونات المحفزات وفقا لنفس الإجراء السابق الكشف عنه فى الأمثلة من ١ إلى ١٣ ١٠ مع استخدام AcOEt باعتباره المركب المانح للإلكترونات ولكن كان فى مركبات الإضافة البادئة الكروية $MgCl_2(EtOH)$ محتوى من alcohol يبلغ ٤٧.٣٪ و٣٥٪ و١٤.٣٪ بالوزن بالترتيب. وتم إدراج خواص مكونات المحفز فى جدول ٣ وإدراج نتائج البلمرة المشتركة فى جدول ٤.

جدول ١

المثال	تحضير المحفز		تركيب المحفز					
	المركب المانح للإلكترونات (ED)	EO/Ti فى التغذية	Mg	Ti	Cl	ED	ED/Ti	MG/Ti
		نسبة جزيئية	٪ بالوزن	٪ بالوزن	٪ بالوزن	٪ بالوزن	نسبة جزيئية	نسبة جزيئية
١	Ethyl acetate	٣	١٧.٧	٤	٥٦.٦	٢٠.٧	٢.٨	٨.٧
٢	Diethyl malonate	٤	١٤.٣	٣.٧	٤٧.٧	٣٧.٤	٣	٧.٦
٣	داى إيثيل سكسينات	٤	١٣.٤	٣.٦	٤٧.٢	٣١.٥	٢.٤	٧.٣

٤	THF	٤	١٦.٩	٤	٥٤.٧	١٧.٦	٣	٨.٣
٥	Dimethylformamide	٤	١٦.٩	٤.١	٥٥.٢	١٤.٩	٢.٤	٨.١
٦	Diethylamine	٤	١٦.٩	٣.٤	٥٥.٩	١٨.٥	٣.٦	٩.٨
٧	di-i-propylamine	٤	١٩.٦	٥	٦٧.٩	٢٩.١	٢.٨	٧.٧
٨	Triethylamine	٤	١٩.٩	٥.١	٦٥.٧	٣٦.٢	٣.٤	٧.٧
٩	Tetrahydrofurfuryl Acetate	٤	١٦.٤	٣.٨	٥٣.٩	٢٢.٦	٢	٨.٥
١٠	Ehtylen-Glycol	٤	١٥.٨	٣.٦	لا ينطبق	١٢.٤	٢.٧	٨.٦
١١	DimethyldimethoxySilane	٤	١٩.٦	٥	٦٢.٧	١٩.٧	١.٦	٧.٧
١٢	MethyltrimethoxySilane	٤	١٩.٢	٤.٦	٥٩.٤	٢٤.٢	١.٨	٨.٢

جدول٢

المثال		ظروف البلمرة					خواص البوليمر					
		المحفز المشترك	النوع	Al/ED	α olefin	H2	الناتج	C`4	MIE	الكثافة	درجة الحرارة المتوسطة	X.S
	المحفز	النوع	النوع		C`4							
	مجم			مول	جم	بار	كجم/جم • ساعة	٪ بالوزن	جم/ ١٠	جم/سم٣	م°	٪ بالوزن
١	١٥	TMA	THF	٥	١٥٠	١.٨	١١.٨	٤.٩	٠.٦	٠.٩٠٥	١٢٢.٣	٢.٣
٢	٢٠.٥	TMA/DE AC2-1	THF	٥	١٨٠	١.٥	٤.٤	١٩.٣	٢.٢	٠.٩١٦	١٢٢.١	١٠.٢
٣	٢٠٠٨	TMA/DE AC2-1	THF	٥	١٨٠	١.٥	٣.٢	٩.٨	١.٢٦	٠.٩١٧٩	١٢٢.٧	١٤.٦

١٢.٨	١٢١.٥	٠.٩١٦١	١	٨.١	١٣.٤	١	١٥٠		---	TMA	١٣.٧	٤
١٢.١	١٢٣.٢	٠.٩١٧٥	٠.٧	٧.٩	٢.٧	١	١٥٠		---	TMA	٢٠.٧	٥
١٦.٥	١٢٢.٩	٠.٩١٩٥	٣.٥	١٠.٦	٢.٢	١	١٥٠		---	TMA	٢٢	٦
٢٥.٨	١١٨.٩	٠.٩١١٣	٢.١	١٤.٨	١٩.٣	١	١٥٠		---	TMA	٥.٣	٧
١٨.٨	١٢١.٢	٠.٩١١٥	٢.٥	٩.٨	٧.٧	١	١٥٠		---	TMA	٢١.٤	٨
١٩	١٢١.٥	٠.٩١٢٤	٠.٨	٨.٦	٧.٧	١	١٨٠		---	TMA	٢٤.٨	٩
١٥.٧	١٢١.٥	٠.٩١٦٨	٠.٨	٩.٧	٣.٥	١.٥	٢٠٠	٥	THF	TMA/DE AC2-1	٤١.١	١٠
١٠.١	١٢٢.٧	٠.٩٢٣٤	٢.٢	٦.٥	٨.٥	١	١٥٠		---	TMA	٢٠.٥	١١
٦.٧	٠.١٢٢٣	٠.٩٢٢٧	٠.٣	٧.٤	٨	١	١٥٠		---	TMA	٢١	١٢

جدول ٣

المثال	تركيب المحفز					
	MG	Ti	Cl	ED	ED/Ti	MG/Ti
١٣	١٤.٦	٣	٤٨.٧	٣٦.٥	٦.٦	٩.٦
١٤	١٥.٢	٣.٦	٥٢	٢٧	٤.١	٨.٣
١٥	١٠.١	٢.٣	لا ينطبق	٢٤	٥.٧	٨.٦
١٦	١٩	٤.٨	٦٢.٦	١٢.٦	١.٤	٧.٨
١٧	١٦.٥	٤.١	٤٩.٤	٢٦	٣.٤	٧.٩
١٨	١٨.٦	٢.٨	٦٠.٤	٢١.٧	٤.٢	١٣.١
١٩	١٤	٢.٩	٤٧	٣١.٩	٦.٠	٩.٥
٢٠	١٤.٢	٣.٢	٤٧.٧	٢٥.٩	٤.٤	٨.٧
٢١	١٥.٢	٣.٧	٥١.٧	٢٥.٩	٣.٨	٨.١
٢٢	١٥.١	٣.٤	٥٠.٦	٢٦.٧	٤.٣	٨.٧
٢٣	١٦.٥	٣.٧	٥٤.٩	٢٠.٧	٣	٨.٨
٢٤	٦.٤	٢	لا ينطبق	٢٣.٥	٦.٤	٦.٣
٢٥	١٩.١	٠.٩	٥٩.٤	١٠.٧	٦.٥	٤١.٨
٢٦	١٥.٧	٣.٧	٥٣.٩	/١٣.٥ ١٤١	٢.٥/٢	٨.٤
٢٧	١٤.٧	٣.٦	٥١.١	٢٨.٣	٤.٢	٨
٢٨	١٤.١	٤.٣	لا ينطبق	٣٣.٥	٤.٢	٦.٥
٢٩	١٤.١	٤.٢	لا ينطبق	٢٩.٢	٣.٩	٦.٦
٣٠	١٩.١	٢.١	لا ينطبق	١٧.٦	٤.٦	١٧.٩

جدول ٤

المثال	ظروف البلمرة				خصائص البوليمر						
		المحفز									
	المحفز	النوع	C`4	H2	الناتج	C4	MIE	الكثافة	درجة الحرارة المتوسطة	X.S
	Mg		جم	بار	كجم/جم* ساعة	٪ بالوزن	جم/ ١٠	جم/سم٣	م°	٪ بالوزن
١٣		TMA	١٥٠	١.٥	٢.٦	٦.٤	٠.٥	٠.٩٢.٦	١٢٠.٧	٢.٢
١٤		TMA/D EAC2-1	١٨٠	١.٥	١٠	٨.٦	١.٤	٠.٩٢١١	١٢١.٧	٨.٥
١٥		TMA	١٥٠	١.٥	١٣	٦.١	٠.٤٣	٠.٩١٨٩	١٢١.٧	٤.٨
١٦		TMA	١٥٠	١.٥	٣.٤	٦.٥	٠.٥	٠.٩٢١	١٢١.٢	٤.٧
١٧		TMA	١٥٠	١.٥	٥.١	٥.١	٠.٣	٠.٩١٦٥	١٢٢.٣	٢.٨
١٨		TMA/D EAC4-1	٢٠٠	١.٥	٢.٥	١٠.٥	٠.٧٦	٠.٩١٦١	١١٨.١	١١.٧
١٩		TMA/D EAC2-1	١٨٠	١.٥	٢.٣	٨.٥	٠.٧	٠.٩٢١	١٢٠.٦	٦.٧
٢٠		TMA/D EAC2-1	١٨٠	١.٥	١٢.٥	٨.١	١.٦	٠.٩٢٥٥	١٢١.٧	٦.٨
٢١		TMA/D EAC2-1	١٨٠	١.٥	١١.٢	٩	٢.٧	٠.٩٢٠١	١٢١.١	١١.٩
٢٢		TMA/D EAC2-1	١٨٠	١.٥	١١.٣	٨.٣	١	٠.٩١٧٤	١٢٠	١٢.٣
٢٣		TMA	١٥٠	١.٨	٩.٨	٤.١	٠.٣	٠.٩٢٣٨	١٢١.٦	٢.٣
٢٤		TMA	٢٠٠	١.٥	٢.٤٢	٩.٤	١.١	٠.٩١٦٨	١٢١.٦	١٢.٩
٢٥		TMA/D EAC2-1	١٨٠	١.٥	٧.٧	٦.٨	٠.٩	٠.٩٢٣٩	١٢٢	٣.٧
٢٦		TMA/D EAC2-1	١٥٠	١.٥	٤.٦	٩.٧	٢.٢	٠.٩١٨٨	١٢١.٥	١١.٠٦
٢٧		TMA	١٥٠	١.٥	٨.٨	٦	١.١	٠.٩٢٦٠	١٢٣.٥	٤.٨
٢٨		TMA	١٥٠	١.٨	٦.٣	٨.٤	٣.٣	٠.٩١٨	١٢٠.٨	١١.٧
٢٩		TMA	٢٠٠	١.٨	١٥.٨	٧.٢	٠.٩٦	٠.٩٢١	١٢٢.٢	٥.٧
٣٠		TMA	١٥٠	١.٨	٤.٢	٦.٩	٢	٠.٩٢١	١٢٢.١	٨.٨

- تم استخدام THF كمانح خارجى (عدا مثال ٣٣).

- النسبة بين A1 وTHF تساوى ٥.

عناصر الحماية

١- عملية لتحضير مكون محفز محمل على MgCl2 بواسطة تلامس مركب Mg الذي تم اختياره من نواتج تفاعلات إضافة Lewis لها الصيغة MgX2 (R"OH)m حيث تمثل فيها مجموعات "R مجموعات C1-C20 هيدروكربونية، وX فيها تمثل chlorine ، و تتراوح m من ٠.١ إلى ٦، ومركب Ti، ومركب مانح للإلكترون (ED) تم اختياره من alchol ، وalkyl esters لأحماض كربوكسيلية أليفاتية aliphatic carboxylic acids C1-C20، و ketones و amines وamides وnitrites ، ومركبات alkoxysilanes و aliphatic ethers ، كمركبات أساسية، وتشتمل العملية المذكورة على عملية تفاعل في خطوتي تفاعل على الأقل تكون واحدة على الأقل خطوة تفاعل للمركبات الأساسية المذكورة كمادة تفاعل جديدة على بمفردها أو في خليط تمثل فيه مكون أساسي، وحيث يتم في البداية تفاعل نواتج تفاعلات إضافة Lewis مع مركب Ti، مما يؤدي إلى الحصول على مركب وسيط صلب، ويتم عزل المركب الوسيط الصلب، وفي نهاية الأخير يتم تلامس خطوتي التفاعل المذكورتين على الأقل للمركب الوسيط الصلب مع المركب المانح للإلكترون (ED) كمادة تفاعل جديدة.

٢- العملية وفقًا لعنصر الحماية رقم ١، حيث يتم انتقاء مركب ED من المجموعة التي تتكون من الإيثرات، وalkyl esters aliphatic carboxylic acids C1-C20 ومركبات alkoxysilanes .

١ ٣- العملية وفقًا لعنصر الحماية رقم ٢، حيث يتم انتقاء مركب ED من المجموعة التي
٢ تتكون من cyclic ethers ، و alkyl esters C_{1-C20} aliphatic carboxylic acids .

١ ٤- العملية وفقًا لعنصر الحماية رقم ١، حيث يتم انتقاء مركب ED من المجموعة التي
٢ تتكون من :
٣ tetrahydrofurane, methylformiate and ethylacetate ethylformiate, methylacetate,
٤ propylacetate, i-propylacetate, n-butylacetate, i-butylacetate,
٥ methyltrimethoxysilane, dimethyldimethoxysilane and trimethylmethoxysilane.

١ ٥- العملية وفقًا لعنصر الحماية رقم ١ حيث يكون مركب titanium هو tetrahalide
٢ أو مركب له الصيغة TiXn(OR1)4-n، حيث صفر ≤ n ≤ ٣، و X هي halogen ،
٣ ويفضل chlorine ، و R1 هي مجموعة هيدروكربونات C1-C10.

١ ٦-العملية وفقاً لعنصر الحماية رقم ٥ حيث يكون مركب titanium عبارة عن
٢ TiCL4.

١ ٧- العملية وفقاً لعنصر الحماية رقم ١، حيث تتراوح m من ٠.٥ إلى ٢.

١ ٨- العملية وفقًا لعنصر الحماية رقم ١ حيث تتفاعل نواتج تفاعلات إضافة Lewis مع
٢ مركب titanium tetrahalide أو مركب له الصيغة TiXn(OR1)4-n، حيث صفر ≤ n

٣ ≥ ٣، وX هى halogen ، وR1 هي مجموعة هيدروكربونات C1-C10.

١ ٩- العملية وفقاً لعنصر الحماية رقم ٩ حيث يكون مركب titanium عبارة عن
٢ TiCL4.

١ ١٠- العملية وفقاً لعنصر الحماية رقم ١٠ حيث يتم تكرار تفاعل TiCL4 مع ناتج
٢ إضافة Lewis مرتين.

١ ١١- العملية وفقاً لعنصر الحماية رقم ٩ حيث يخضع المركب الوسيط الصلب لخطوة
٢ بلمرة مسبقة قبل تفاعله مع المركب المانح للإلكترون (ED).

١ ١٢- العملية وفقاً لعنصر الحماية رقم ١٢ حيث يتم القيام بخطوة البلمرة المسبقة
٢ بواسطة البلمرة المسبقة للـ ethylene أو بروبيلين أو خلائط منها، لتكوين كميات من
٣ البوليمر تتراوح من حوالي ٠.١ جم إلي ١٠٠٠ جم لكل جرام من المركب الوسيط
٤ الصلب.

١ ١٣- العملية وفقاً لعنصر الحماية رقم ٩ حيث يتم تلامس المركب الوسيط الصلب مع
٢ المركب المانح للإلكترون (ED) بكميات مناسبة بحيث يكون لـ ED نسبة مولارية
٣ بالنسبة لمحتوي Ti في المنتج الوسيط تتراوح من ٠.٥ إلي ٢٠.

١٤- العملية وفقاً لعنصر الحماية رقم ١١، حيث يتم تلامس المركب والوسيط الصلب مع المركب المانح للإلكترون (ED) في وسط سائل.

١٥- مكون محفز صلب خاص بعملية بملرة الأولفينات يشتمل على مركب Ti وذرات Ti ومركب مانح للإلكترون (ED) تم اختياره من alchol ، و ketones و amines و amides و nitrites ، ومركبات alkoxysilanes و aliphatic ethers ، و esters الأحماض الكربوكسيلية الأليفاتية aliphatic carboxylic acids C1-C20 محملة على Mg dichloride حيث تتراوح النسبة المولارية Ti/ ED من ١.٥ إلي ٣.٥ وتكون النسبة المولارية Ti/ ED أكبر من ٥.٥.

١٦- المكون المحفز الصلب وفقًا لعنصر الحماية رقم ١٨، حيث تتراوح النسبة المولارية ED/Ti من ٢ إلى ٣.٤، وتتراوح فيه النسبة المولارية Mg/Ti من ٧ إلى ١١٠.

١٧- المكون المحفز الصلب وفقًا لعنصر الحماية رقم ١٨، حيث يتم اختيار المركب المانح للإلكترون (ED) من aliphatic ethers حلقية و إسترات حمض كربوكسيلي carboxylic acids .

١٨- المكون المحفز الصلب وفقًا لعنصر الحماية رقم ٢٠، حيث يكون المركب المانح للإلكترون (ED) عبارة عن ethyl acetate ED أو tetrahydrofurane.

١٩- المكون المحفز الصلب وفقًا لعنصر الحماية رقم ١٨، حيث يتم اشتقاق ذرات titanium من مركبات titanium tetrahalide أو مركبات لها الصيغة TiXn(OR1)4-n، حيث صفر ≤n ≤ ٣، وX هى halogen ، وR هي مجموعة هيدروكربونات C_1-C_{10}.

٢٠- العملية وفقاً لعنصر رقم ٥ حيث X عبارة عن chlorine.