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

[11] **رقم البراءة:** ١٣٨٧
[45] **تاريخ المنح :** ١٤٢٧/٠٩/١٥ هـ
الموافـــق: ٢٠٠٦/١٠/٠٨ م

[12] براءة اختراع

[72] **اسم المخترع:** لاري د. كادي، كريستوفر جيه. فراي، فيليب هوارد، تيريزا بـــي. كارجـــالا، بيتـــر جيـــه. مادوكس، ايان م. مونرو، ديباك آر. بـــاريخ ، اس. روي بابتينجتون

[73] **مالك البراءة :** بي بي كيميكالز ليمتد
عنوانه: بريتانيك هاوس، ١ فينسبيري سيركيس، لندن ايه سي ٢ ام ٧، بريطانيا

[74] **الوكيل:** احمد نجدت بازارباشي

[21] **رقم الطلب:** ٩٧١٨٠٣٥١

[22] **تاريخ الإيداع :** ١٤١٨/٠٤/٢٨ هـ
الموافق : ١٩٩٧/٠٨/٣١ م

[51] **التصنيف الدولي[٧] :**
Int. Cl.[7]:C08F 210/16

[56] **المراجع:**
براءة أمريكية ٥٢٨١٦٧٩ ١٩٩٤/٠١/٢٥ م

اسم الفاحص: محمد بن سعد اليحيى

[54] **اسم الاختراع:** تركيبة عديدة الأولفـين polyolefin ذات أقصي وزن جزيئي يمكن تواجـده فـي ذلـك الجزء من التركيبة الذي يحتوي على أعلىمحتـوي مـن أحـادي الأصـل الإسـهامي (كمونـومير comonomer)

[57] **الملخـص:** يتعلـق الاختـراع بالتركيبـة البوليمـرية المتـساهمة لعديـد الاولفينـات polyolefin copolymer التي يتم إنتاجها بواسطة محفز ميتالوسـيني metallocene . حيـث يـتم الارتباط داخـل مفاعـل وحيـد إنتـاج البـوليمر polymer من أحادي الأصـل الأولفينـي alpha-olefin الأولى مع واحد او أكثر من أحادي الأصل الإسهامي الأولفيني olefin ذو أقصي وزن جزيئي يمكن تواجده في ٥٠٪ من وزن التركيبة الذي يوجد به أعلي محتوي من أحادي الأصـل الإسـهامي . وبفضل ان يكون عامل تجزئـة أحـادي الأصـل الإسهامي للتركيبة $C_{pf} \leq 1,1$ او أن يكـون عامـل تجزئة الـوزن الجزيئـي للتركيبـة $M_{pf} \leq 1,5$ ، وتحتوي التركيبة المفضلة علي الأقل ٠,٠١ تفرعات طويلة السلسلة لكل ١ ذرة كربـون carbon atom علي امتداد هيكل البوليمر polymer backbone . هذه المركبات ذات الهندسة العكسية الجزيئيـة لهـا خواص مميزة كما يسهل معالجتها نظـرا للوجـود المتزامن لاقتران الوزن الجزيئي العالي مع المحتوي العالي من أحادي الأصل الإسهامي مع التفرع طويل السلسلة .

٥٠ عنصر حماية، ١٤ شكل

تركيبة عديدة الأولفين polyolefin ذات أقصى وزن جزيئي يمكن تواجده في ذلك الجزء من التركيبة الذي يحتوي على أعلى محتوى من أحادي الأصل الإسهامي (كمونومير comonomer)

الوصف الكامل

خلفية الاختراع

يتعلق الاختراع بالتركيبة البوليمرية التساهمية لعديد الاولفينات polyolefin copolymer ذات أقصي وزن جزيئي يمكن تواجده في ذلك الجزء من التركيبة الذي يحتوي علي أعلي محتوي أحادي الأصل الإسهامي ويفضل أن تكون ذات تفرعات طويلة السلسلة والذي تم إنتاجها من أحادي الأصل الأولفيني alpha-olefin الأولي مع واحد أو أكثر من أحادي الأصل التساهمي الأولفيني الأولي في مفاعل وحيد باستخدام محفز ميتالوسيني metallocene catalyst مفرد وطرق إنتاج هذه المواد والمحفزات المستخدمة .

حديثاً ظهر تقدم ملموس في إنتاج التركيبة البوليمرية المتساهمة لعديد الاولفينات نظراً لاستخدام المحفزات المتالوسينية metallocene catalysts . تتميز المحفزات المتالوسينية metallocene catalysts بنشاطها العالي عن محفزات زيجلر التقليدية وتصوف دائماً هذه المحفزات بأنها ذات طبيعة احادية الموقع . وتبعاً لهذه الطبيعة تتميز البوليمرات التساهمية عديدة الاولفينات المنتجة بواسطة المحفزات الميتالوسينية metallocene catalysts بتركيبها الجزيئي المنتظم علي سبيل المثال بالمقارنة بالمواد المنتجة بواسطة المحفز زيجلر التقليدي . تتميز البوليمرات التساهمية العديد الاولفينات polyolefins المنتجة بالمحفزات الميتالوسينية بضيق توزيعات الوزن الجزيئي MWD وضيق توزيعات التفرع قصير السلسلة SCBD . يشار إلي ضيق توزيعات التفرع قصير السلسلة SCBD بتكرار تكون التفرعات قصيرة السلسلة حيث يتم إدراج المركبات الحادية الإسهامية في سلسلة عديد الاولفين بدون النظر لحد ما إلي الوزن الجزئي . علي الرغم من تحسن بعض صفات المنتجات الميتالوسينية بضيق توزيعات الوزن الجزيئي MWD . يتم ملاحظة بعض الصعوبات في تحويل هذه إلي مواد نافعة وأغشية بالنسبة للمركبات المنتجة بواسطة زيجلر Ziegler . بالإضافة إلي ذلك الطبيعة المنتظمة لتوزيعات التفرع قصير السلسلة في المركبات المنتجة بالمحفزات الميتالوسينية metallocene catalysts لا تسمح بالحصول علي تركيبات معينة بسهولة.

إن إدراج تفرع طويل السلسلة LCB هو طريقة لتحسين المعالجة والتي تفضل بصفة خاصة من وجهة نظر تحسين المعالجة بدون تدمير الخواص المميزة براءة الاختراع الأمريكية أرقام ٥,٢٧٢,٢٣٦ ، ٥,٢٧٨,٢٧٢ ، ٥,٣٨٠,٨١٠ وبراءة الاختراع الأوروبية EP ٦٥٩,٧٧٣ ، EP ٧٩٣٠,٦٧٦,٢٤١ / WO94 والذي يتعلق بإنتاج المركبات عديدة الأولفين ذات التفرع طويل السلسلة .

طريقة أخرى وهي إضافة مواد مساعدة لمعالجة البوليمر إلي البوليمر قبل التحويل إلي أغشية أو مواد . هذه الطريقة تحتاج لمعالجة إضافية . كما أنها مرتفعة التكاليف .

طريقة مختلفة لعلاج هذه المشكلة ألا وهي تصنيع المركبات علي هيئة مخلوطات متوالفة أو مخلوطات من مواد بوليمرية ويهدف ذلك إلي تعظيم الخواص المفيدة وتقليل مشاكل المعالجة . هذه الطريقة تحتاج لمعالجة إضافية مما يزيد من تكلفة المواد المنتجة .

براءة الاختراع الأمريكية أرقام ٤,٥٩٨,١٢٨ ، ٤,٥٤٧,٥٥١ ، ٥,٤٠٨,٠٠٤ ، ٥,٣٨٢,٦٣ ، ٥,٣٨٢,٦٣١ ، ٥,٣٢٦,٦٠٢ و W/O ٩٤,٢٢,٩٤٨ و W/O ٩٥,٢٥١٤١ المتعلقة بالمخلوطات المتوالفة .

أسلوب آخر لإيجاد حل لمشاكل المعالجة وللعمل علي تنوع SCBD ألا وهو تطوير عمليات متسلسلة متنوعة حيث يتم إنتاج المادة عن طريق سلسلة من تفاعلات . بصفة أساسية تنتج هذه الطريقة مواد متشابهة لحد ما الخلط المتوافق مع اختلاف عارض في أكثر من صفة من الصفات الطبيعية المتنوعة . مثل توزيع الوزن الجزيئي . بواسطة هذه الطريقة يمكن إنتاج تركيبات عديدة الاولفينات ذات قابلية عالية للمعالجة ولكنها طرق عالية التكاليف ومعقدة بالنظر إلي استخدام مفاعل وحيد . الطرق ذات الأهمية تم الإعلان عنها في براءة الاختراع الأمريكية رقم ٥,٤٤٢,٠١٨ ، ٩٥,٢٦٩٩٠ ، ٩٥,٠٧٩٤٢WO و WO ٩٥,١٠٥٤٨ . WO

طريقة أخرى عملية لتحسين القابلية للمعالجة وتنوع SCBC تتضمن استخدام محفز عدد الأجزاء في بعض الحالات يستخدم محفز يحتوي علي محفز ميتالوسيني metallocene catalyst ومحفز زيجلر – نات Ziegler-Natta التقليدي علي نفس المادة الداعمة لإنتاج مود عديدة الأشكال . بينما يستخدم محفزان ميتالوسينيان metallocenes catalysts في تفاعلات بلمرة عديد الأولفين في حالات أخرى يتم إنتاج المكونات ذات الوزان الجزيئية والتركيبات المختلفة في مفاعل وحيد تحت مجموعة ظروف بلمرة واحدة . تعتبر هذه الطريقة صعبة من حيث التحكم في العملية وتحضير المحفز.

الأنظمة الحفزية ذات الأهمية تم الإعلان عنها في WO ٩٥/١١٢٦٤ . وبـراءة الاختـراع الأوروبية ٦٧٦,٤١٨.

الوصف العام للاختراع

انه من المفضل القدرة عل انتاج تركيبة بوليمرية متساهمة لعديد الاولفين ذات اقـص وزن جزئي يمكن تواجده في ذلك الجزء من التركيبة الذى يوجد به اعلي رقم من التفرعـات قصيرة السلسلة كما يسهل معالجتها .

ويفضل ايضا اتمام ذلك باستخدام محفز ميتالوسيني metallocene catalyst وحيد يـتم دعمه في عملية البلمرة داخل مفاعل وحيد ويفضل حدوث التفاعل في الوسط الغزي بـصورة شبه مستمرة ويفضل ان تكون مستمرة تحت مجموعة واحدة من ظروف التفاعـل انـه مـن المفضل بصورة خاصة انتاج تركيبة بوليمرية متساهمة لعديد الاولفين ذات اقصي وزن جزئي يمكن تواجده في ذلك الجزء من التركيبة الذى يوجد به اعلي رقم مـن التفرعـات قـصيرة السلسلة ويحتوي علي تفرع طويل السلسلة ذو مغزي .

يرجع التوزيع المتفرع قصير السلسلة داخل تركيبة عديد الاولفين الي ادراج المركب الاحادي الاصل الاسهامي الاوليفيني الاولي خلال تفاعل بلمرة احادي الاصل الاولفيني الاولي ويمكن اختبار هذا التوزيع بعدة تقنيات مثل علي سبيل المثال PGC-FIIR . وف حالة تقـسيم مادة التركيبة الي اجزاءتبدأ من احد طرفي التوزيع ويمكن هذا من تحديد العلاقة بين المحتوي العالي للتفرعات قصيرة السلسلة تبعا للمحتوي العالي من المركب الاحـادي الاسـهامي مـع الوزن الجزئي .

من احد تطبيقات هذا الاختراع يتم انتاج التركيبة البوليمرية المتساهمة لعديد الاولفين polyolefin باستخدام محفز يحتوي علي معقد ميتالوسيتي داخل مفاعل وحيد لبلمـرة احـادي الاصل اولفني اولي مع واحد او اكثر من المركبات احادية الاصـل الاسـهامية الاوليفينيـة تحتوي التركيبة علي تفرعات طويلة السلسلة علي امتداد هيكل البوليمر وتكون ذات اقـصي وزن جزئي يمكن تواجده في ٥٠٪ من الوزن والذى يحتوي علي اعلي نسبة مئوية من وزن المركبات احادية الاصل الاسهامية .

تطبق مفضل للاختراع والذى يتم فيه انتاج تركيبة بوليمرية متساهمية لعديد الاولفين polyolefin والذى فيه عامل تجزئية المركبات الاحاديـة الاسـهامية CPF > ١,١ او عامـل

تجزئية الوزن الجزيئي MPF > ١,١٠ او يكون MPF > ١,١٥ حيث يتم حساب عامل تجزئة المركبات الاحادية الاسهامية CPF من المعاملة

والتي فيها Ci هو القاسم المولاري لمحتوي المركبات الأحادية الإسهامية و Wi هو قاسم الوزن الطبيعي ويمكن تعينيهم بواسطة DPC/FTIR باستخدام وحدة بيانات الرسم البياني n FTIR فوق مستوي متوسط الوزن الجزيئي بينما Cj هو القاسم المولاري لمحتوي المركبات الأحادية الإسهامية و WJ هو قاسم الوزن الطبيعي والذي يتم تعينيهم بواسطة GCP/FTIR باستخدام وحدة بيانات الرسم البياني m FTIR تحت مستوي متوسط الوزن الجزيئي . وحيث يتم استخدام قواسم الوزن المذكورة فقط WI ، WJ المقترنة بالقاسم المولاري لمحتوي المركبات الأحادية الإسهامية في حساب CPF ، Cn ، Cm والتي تكون ≤ ٣ . ويتم حساب عامل تجزئة الوزن الجزيئي Mpf من المعادلة

والتي فيها mi هو لزوجة متوسط الوزن الجزئي و wi هو قاسم الوزن الطبيعي والذى يتم تعيينهم بواسطة Atree-de باستخدام بيانات الرسم البياني r في الاجزاء تحت متوسط درجة حرارة الشطف بينما mj هو لزوجة متوسط الوزن الجزئي .

Wi هو قاسم الوزن الطبيعي والذى يتم تعيينهم بواسطة atree باستخدام بيانات الرسم البياني m في الاجزاء فوق متوسط درجة حرارة الشطف حيث يتم استخدام قواسم الوزن المذكورة wi او wj المقترنة ملزوجة متوسط الاوزان الجزئية > صفر في حساب Mm, Mn, Mpf والتي تكون > ٣ .

في تطبيق اخر للاختراع يتم انتاج تركيبة بوليمرية متساهمة لعديد الاوليفين polyolefin باستخدام محفز يحتوي علي معقد ميتالوسيتي في مفاعل وحيد عن طريق البلمرة المتواصلة في الوسط الغازي الاحادي الاصل الاولفني الاولي مع واحد او اكثر من المركبات الاحادية الاسهامية الاولفيتية بحيث يكون للتركيبة عامل تجزئة للمركبات الاحادية الاسهامية cpf > ١,١ او عامل تجزئة للوزن الجوئي mpf > ١,١٥ تم تعريف cpf عامل تجزئة المركبات الاحادية الاسي mpf عامل تجزئة الوزن الجزيئي سابقا .

في تطبيق اخر للاختراع يتم انتاج تركيبة بوليمرية متساهمة لعديد الاولفين polyolefin باستخدام ما خص الاختراع .

محفز يحتوي علي معقد ميتالوسيني ثنائي CP داخل مفاعل وحيد عن طريق بلمرة احادي الاصل الاولفيني الاولي مع واحد او اكثر من المركبات الاحادية الاسهامية الاليفاتية بحيث يكون للتركيبة عامل تجزئة للمركبات الاحادية الاسهامية MPF > ١,١ او عامل تجزئة للوزن الجزئي MPF > ١,١٥ تم تعريف كلا من CPF و MPF سابقا .

في تطبيق اضافي للاختراع يتم انتاج تركيبة بوليمرية تساهمية لعديد الاولفين polyolefin باستخدام محفز يحتوي علي مركب فلزي عضوي داخل مفاعل وحيد عن طريق بلمرة احادي الاصل الاوليفني الاولي مع واحد او اكثر منن المركبات الاحادية الاسهامية الاولفنية بحيث تحتوي التركيبة علي تعدعات طويلة السلسلة علي امتداد هيكل البوليمر وتكون ذات اقصي وزن جزيئي والذى يتواجد في ٥٠٪ وزن التركيبة والذى يحتوي علي اعلي نسبة مئوة من وزن المركبات الاحادية الاسهامية .

عمليات البلمرة المستخدمة في انتاج التركيبات سابقة الذكر تندرج تحت مجال الاختراع وفي احد تطبيقاته تتم بلمرة احادي الاصل الاولفيني الاولي مع واحد او اكثر من المركبات الاحادية الاسهامية داخل مفاعل وحيد باستخدام محفز ميتالوسيني metallocene catalyst بحيث تحتوي التركيبة علي تفرعات طويلة السلسلة علي امتداد هيكل البوليمر وتكون ذات اقصي وزن جزئي والذى يتواجد في ٥٪ من وزن التركيبة الذى يحتوي علي اعلي نسبة مئوية لوزن المركبات الاحادية الاسهامية .

التطبيق المفضل للاختراع الذى يكون فيه التركيبة عامل تجزئية للمركبات الاحادية MPF > ١,١ او عامل تجزئية للوزن الجزئيئ MPF > ١,١٥ تم تعريف كل من MPF > و MPF > سابقا .

في تطبيق اخر للاختراع تتم بلمرة احادي لاصل الاولفيني الاولي مع واحد او اكثر من المركبات الاحادية الاسهامية الاوليفينية في الوسط الغازي باستخدام محفز يحتوي علي معقد ميتالوسيني داخل مفاعل وحيد التركيبة الناتجة لها عامل تجزئية للمركبات الاحادية الاسهامية MPF > ١,١ او عامل تجزئية للوزن الجزئ >١,١٥ تم تعريف كل من CPF و MPF سابقاً .

تطبيق اخر للاختراع يتم فيه بلرة احادي الاصل الاولفيني الاولي مع واحد او اكثر من المركبات الاحادية الاسهامية الاوليفينية باستخدام محفز يحتوي علي معقد ميتالوسيني ثنائي CP داخل مفاعل وحيد التركيبة الناتجة لها عامل تجزئية للمركبات الاحادية الاسهامية MPF > ١,١ او عامل تجزئة للوزن الجزيئي MPF > ١,١٥ تم تعريف كل من CPF و MPF سابقاً .

في تطبيق اخر للاختراع تتم بلمرة احادي الاصل الاولفيني الاولي مع واحد او اكثر من المركبات الاحادية الاسهامية الاوليفينية باستخدام محفز يحتوي علي مركب فلزي عضوي داخل مفاعل وحيد تحتوي التركيبة الناتجة علي تفرعات طويلة السلسلة علي امتداد هيكل البوليمر polymer وتكون ذات اقصي وزن جزئي متواجد في ٥٪ من الوزن الذى يحتوي علي اعلي نسبة مئوية من وزن المركبات الاحادية الاسهامية .

في تطبيق اخر للاختراع تتم بلمرة احادي الاصل الاولفيني الاولي مع واحد او اكثر من المركبات الاحادية الاسهامية الاوليفينية باستخدام محفز يحتوي علي مركب فلزي عضوي داخل مفاعل وحيد تحتوي التركيبة الناتجة علي تفرعات طويلة السلسلة علي امتداد هيكل البوليمر polymer وتكون ذات اقصي وزن جزئي متواجد في ٥٪ من الوزن الذى يحتوي علي اعلي نسبة مئوية من وزن المركبات الاحادية الاسهامية .

تتميز مركبات هذا الاختراع بخصائص مرعوبة كما يتميز بسهولة معاجلته الي اغشية او صور اخري مصنعة والتي لها قوة الانصهار اكبر من ٢٨١٤ او التي لها قوة منع تسرب اكبر من ١,٩ كجم (٤,٢ باوند) او التي لها تميزع حراري اكبر من ٠,٢٣ كجم (٠,٥ باوند) او التي لها قوة استيعاب رشق اكبر من ١٠٠ جم تطبيق اضافي للاختراع يتعلق بخليط متوافق من اثنين او اكثر من المكونات الراتنجية والذى يشتمل علي :

(أ) ١٪ الي ٩٩٪ من الوزن عبارة عن تركيبة بوليمرية متساهمة لعديد الاولفين polyolefin والتي يتم انتاجها بواسطة بلمرة احادي الاصل اولفيني اولي مع واحد او اكثر من المركبات الاحادية الاسهامية الاولية باستخدام محفز يحتوي علي معقد ميتالوسيني تحتوي التركيب علي

تفرعات طويلة السلسلة علي امتداد هيكل البوليمر وتكون ذات اقصي وزن جزئي متواجد في ٥٠٪ من الوزن الذى يحتوي علي اعلي نسبة مئوية من وزن المركبات الاحادية الاسهامية .

شرح مختصر للرسومات :

الشكل ١ هو مخطط ATREF-DV الخاص بتركيبة المثال ١ .

الشكل ٢ هو مخطط ATREF-DV الخاص بتركيبة المثال ٢

الشكل ٣ هو مخطط ATREF-DV الخاص بتركيبة المثال ٣

الشكل ٤ هو مخطط ATREF-DV الخاص بتركيبة المثال ٤

الشكل ٥ هو مخطط ATREF-DV الخاص بتركيبة المثال ٥

الشكل ٦ هو مخطط ATREF-DV الخاص بتركيبة المثال DOWIEXT D ٢٥٦ عديد ايثلين متوافر تجاريا محضر باستخدام الزيجلر – ناتا Ziegler-Natta الشكل ٨ هو مخطط ATREF-DV الخاص بتركيبة الماثل المقارن A ٧٢٠٩ BPINNOVEX TM

الشكل ٩ هو مخطط ATREF-DV الخاص بتركيبةالمثال المقارن E محلول AFINITY. TM, INSITE. TM المحفز بواسطة محفز ميتالوسيني

الشكل ١٠ هو مخطط ATREF-DV الخاص بتركيبة المثال المقارن C NAVOCAVE PE عديد اثيلين polyolefin محضر في الوسط الغازي gas phase الشكل ١١ هو مخطط لبيانات CPC-FTIR الخاصة بترطيبة المثال قد يرتبط مجموعتي L سوياً اختيارياً ليكونا تركيب متصل وايضاً قد تتصل مجموعة L اختيارياً مع X .

الشكل ١٢ هو مخطط لبيان GPC-FTIR الخاصة بتركيبة المثال ١

الشكل ١٢ هو مخطط لبيان GPC-FTIR الخاصة بتركيبة المثال ٢ .

الشكل ١٣ هو مخطط لبيان GPC-FTIR الخاصة بتركيبة المثال ٣ .

الشكل ١٤ هو مخطط لبيان GPC-FTIR الخاصة بتركيبة المثال ٥ .

الوصف التفصيلي

كل المراجع المستخدمة في هذا الاختراع للعناصر او الفلزات التابعة لمجموعة من ١٩٨٩ الجدول الدوري للعناصر يتم نشرها وحفظ حق طباعتها بواسطة جرائد CRC ويجب ايضا ان يوضح أي مرجع يختص بمجموعة او مجاميع من الجدول الدوري للعناصر وضع المجموعة باستخدام نظام الايوباك IUPA لترقيم المجموعة .

وقد تكون المحفزات المناسبة المستخدمة هنا علي هيئة مشتقات لاي فلز وسطي وتتضمن اللانثينيدات Lanthanide metals ولكن يفضل عناصر المجموعة ٤,٣ او فلزات لانثينيدية Lanthanide metals ذات حالة اكسدة oxidation اساسية + ٢ و + ٣ او + ٤ المركبات المفضلة تتضمن معقدات فلزية تحتوي علي من واحد الي ثلاثة مجاميع رابطة صاعدة (انيونية) متصلة بروابط باي والتي قد تكون مجاميع حلقية او غير حلقية غير محددة الموضع . امثلة لهذه المجاميع الرابطة بالفلز الوسطي بواسطة رابطة باي .

كل ذرة في المجموعة ذات الرابطة باي غير محدد الموضع يمكن استبدالها بشق يتم اختياره من بين الهيدروجين hydrogen الهالوجين halogen الهيدروكاربيل hydrocarbyl والهلوهيدروكاربيل halohydrocarbyl والشقوق الفلزية المستبدلة بالهيدروكاربيل hydrocarbyl والتي فيها العنصر الفلزي يتم اختياره من المجموعة ١٤في الجدول الدوري للعناصر ويمكن الاستبدال في الهيدروكاربيل او الشقوق الفلزية المستبدلة والهيدروكاربيل hydrocarbyl بجزء يحتوي علي ذرة غير متماثلة من المجموعة ١٥ او ١٦ . لفظ هيدروكاربي يتضمن C_1 - C_2 شقوق الكيلية مستقيمة متفرعة او حلقية و C_2-C_6 شقوق ارماتية aromatic و C_2-C_7 شقوق اروماتية aromatic مستبدلة بمجموعة الكيل و C2-C7 شقوق الكيلية مستبدلة بمجموعة اريل بالاضافة الي ذلك قد يتحد شقين او اكثر ليكونا نظام حلقي مدمج ونظام حلقي مدمج مهدرج (مختزل) او يكونا مع الفلز مركب حلقي فلزي الشقوق الفلزية العضوية المناسبة المستبدلة الهيدروكاربيل hydrocarbyl تتضمن الشقوق الفلزية العضوية لعناصر المجوعة ١٤ احادية وثنائية .

(ب) ٩٩٪ الي ١٪ من الوزن عبارة عن واد او اكثر من الراتنجات المختلفة عن المكون R .

في تطبيق اخر للاختراج والذى يتعلق بخليط متوافق من اثنين او اكثر من المكونات الراتنجية والذى يشتمل علي:

١- ١٪ الي ٩٩٪ من الوزن عبارة عن تركيبة بوليمرية تساهمية لعديد الاولفين polyolefin والتي يتم انتاجها بواسطة بلمرة مستمرة في الوسط الغازي لاحادي الاصل الاولفيني الاولي مع واحد او اكثر من المركبات الاحادية الاسهامية الاولفينية باستخدام حفز يحتوي علي معقد ميتالوسيني التركيبة الناتجة لها عامل تجزئة للمركبات الاحادية الاسهامية CPF > ١,١ او عامل تجزئة للوزن الجزيئي MPF > ١,١٥ تم تعريف كلاً من CMP و MPF سابقا.

٢- ٩٩٪ الي ١٪ من الوزن عبارة عن واحد او اكثر من الراتنجات المختلفة عن المكـــون (١).

M هو عنصر فلزي من المجموعة ٤ من الجدول الدوري للعناصر في حالة الاكسدة الاساسية + ٠,٢ + ٣ او + ٤ .

٥ X هو مستبدل ثنائي التكافؤ اختياري يحتوي علي ذرات تصل الي ٥٠ ذرة غير هدروجينيـــة nonhydrogen حيث يتحد مع L ليكونا مركب حلقي فلزي metallocycle مع M.

X هو قاعدة لويس Lewis المتعادلة الاختيارية والتي تحتوي علي ذرات تصل الـــي ٢٠ ذرة غير هيدروجينية hydrogen.

X تمثل جزء (مجموعة) صاعدي (اينوني) احاد التكافؤ يحتوي علي ذرات تصل الي ٤٠ ذرة ١٠ غير هيدروجينية hydrogen اختياريا قد يحدث ارتباط برابطة تساهمية بـــين مجمـــوعتي X ليكونا جزء (مجموعة) صاعد ثنائي التكافؤ في كلا الهيئتين (التكافؤين) يتحـــد X مـــع M او اختيارياً قد يحدث ارتباط تساهمي بين مجموعتي X ليكونا مركب دايين متعادل مترافـــق او غير مترافق يرتبط برابطة باي مع M (تبعا لذلك توجد M في حالة الاكسدة oxidation + ٢) او قد يحدث ارتباط اختياري بين مجموعة او اكثر X مع مجموعة او اكثر X ليكونـــا جـــزء ١٥ (مجموعة) ترتبط مع M تساهميا وت ناسقيا عن طريق قاعدة لويس .

I هي ٠,١ او ٠,٢ .

M هي صفر او ٠,٠١ .

N هي رقم من صفر الي ٠,٣ .

P هو عدد صحيح من صفر الي ٣ .

٢٠ ويكون مجموع I + M+ P هو حالة الاكسدة oxidation الاساسية للعنصر M ما عدا في حالة ارتباط مجموعتي X سويا ليكونا مركب دايين متعادل مترافق او غيـــر مترافـــق او ثلاثية الاستبدال والتي فيها كل مجموعة هيدروكاربيل hydrocarbyl تحتوي من ١ لي ٢٠ ذرة كربون امثلة الشقوق الفلزية العضوية المناسبة المستبدلة بالهيدروكاربيل hydrocarbyl تتضمن مجاميع ثلاثي ميثيل السيليل وثلاثي ايثيل الميليل ايثيل ثنائي يثيل السيليل ومثيل ثنائي ايثيـــل ٢٥ السيتيل وثلاثي فيني الجرميل وثلاثيميثيل الجريل . امثلة الاجزاء (المجاميع) المحتوية علـــي ذرة غير متماثلة من المجموعـــة ١٥ او ١٦ تتـــضمن مجـــاميع لامـــين amine والفوســـفين phosphine ، الايثير ether او الايثرالكبريتي thioether او المشتقات ثنائيةالتكافؤ مـــن هـــذه

المجموعات مثل مجاميع الاميدو amide الفوسفيد phosphide الايثر ether او الايثير الكبريتي thioether المتصلة بالفلز الوسطي او الفلـز اللانثينيـدي Lanthanide metalloid ومرتبطـة بالمجاميع الفلزية المستبدلة الهيدروكاربيل hydrocarbyl.

امثلة المجايع الصاعدة غير محددة الموضع ذات الرابطة باي تتضمن حلقي البنتادينيل والاندينيل والفلورينيل ورباعي هيدرو الاندينيل ورباعي هيدرو الفلورينيل وثمـاني هيـدرو الفلورينيل والبنتادينيل وحلقي الهكسادينيل وثنائي هيـدرو الانترياسـينيل وسداسـي هيـدرو الانثراسينيل وعشاري هيدرو الانتراسنيل او المـشتقات C_1-C_1 المـستبدلة بالهيـدروكاربيل hydrocarbyl او المشتقات C_1-C_1 المستبدلة بالهيدروكاربيل hydrocarbyl المستبدلة بالسلسبيل من هذه المجاميع . المجاميع الصاعدة (الاينوتية) غير محددة الموضـع ذات الرابطـة بـاي المفضلة هي حلقي النتادينيل و خماسي ميثيل حلقي البنتادينيل ورباعي ميثيل حلقي البنتادينيل ورباعي ميثيل سلسبيل حلقي البنتادينيل والاندينيل و ٣,٢ ثنائي ميثيل الاندينيل والفلورينيل. ميثيل الاندينيل و ٢- ميثيل ٤- الاندينيل ورباعي هيدرو الفلورينيل و ثماني هيدرو الفرورينيل ورباعي هيدروالانينيل .

المجموعة المناسبة من المحفزات هي معقدات الفلزات الوسيطة ذات الصيغة L1 MXM XN XM او مركب ثنائي منه . والذي فيه :

L تمثل مجموعة صاعدية (اينونية) غير محددة الموضع ذات رابطة باي مرتبطة بـ M وتحتوي علي عدد ذرات يصل الي ٥٠ ذرة غير هيدروجينية hydrogen يصل الي ٤٠ ذرة غير هيدرجينية و او يتم الارتباط بين مجموعتي X ليكونا مجموعة رابطة صاعدة ثنائية التكافؤ تحتوي علي عدد ذرات يصل الي ٤٠ ذرة غير هيدروجينية hydrogen او يكونان سويا مركب دايين مترافق يحتوي علي عدد ذرات من ٤ الي ٣٠ ذرة غير هيدروجينية hydrogen كونا معقد باي مع العنصر M والذى تكون حالة الاكسدة oxidation الاساسية له + ٢ .

* X , E , R تم تعريفهم سابقا .

تتلائم المعقدات الفلزية السابقة بصورة خاصة مع تحضير البوليمرات ذات الهيكل الجزيئي منتظم التجسيم . يفضل ان يكون للمعقد في هذه السعة تماثل CS او يكون له هيكل جامد التجسيم كيرالي.

امثلة النوع الاولي هي المركبات التي تحتوي علي انظمة ذات رابطة باي غير محددة الموضع المختلفة مثل مجموعة حلقي البنتادينيل مع مجموعة الفرورينيل الانظمة المماثلة تعتمد علي ZR , IV , TI (IV) وتم الاعلان عل في تحضير البوليميرات الاولفينينة منتزمة التغير اوين وزملائه في جريدة المجمع الكيميائي الاميريكي ٦٢٥٥ – ٦٢٥٦ و ١١٠.

امثلة التركيبات الكيرالية والتي تتضمن معقدات ثنائي الاندينيل الراسيمية الانظمة المماثلة تعتمد علي NR IV , TI , IV والتي تم الاعلان عنها في تحضير البوليمرات الاولفينية متماثلة التوزيع ويلد وزملائه في جريدة الكيمياء الفلزية العضوية (١٩٨٢) و ٤٧ – ٢٣٣ و ٢٣٢ .

امثلة للمجاميع الرابطة الواصلة المحتوية عل مجموعتين ذات رابطة باي (ثنائي ميثيل سيليل ثنائي (حلقي البنتادينيل) وثنائي ميثيل سيليل – ثنائي (ميثيل حلقي البنتادينيل) و ثنائي ميثيل سليل – ثنائي (ميثيل حلقي البنتادينيل) .

(ثنائي ميثيل سبليل – ثنائي (ايثيل حلقي البنتادينيل)) .

(ثنائي ميثيل سبليل – ثنائي (ثالثي بيوتيل حلقي البنتادينيل)) .

(ثنائي ميثيل سبليل – ثنائي (رباعي ميثيل حلقي البنتاينيل)) .

(ثنائي ميثيل سبليل – ثنائي (اندينيل))

(ثنائي ميثيل سبليل – ثنائي (رباعي هيدواندينيل)) .

(ثنائي ميثيل سبليل – ثنائي (فلورينيل)) .

والذى يرتبط بها مع العنصر M برابطة باي في هذه الحالة يكون مجموع L+M مساويا لحالة الاكسدة oxidation الاساسية للعنصر M .

تتضمن المعقدات المفضلة المعقدات المحتوية علي مجموعة او مجموعتي L هذه المعقدات الاخيرة تحتوي علي مجموعة واصلة بين المجموعتي L والمجاميع الواصلة المفضلة تتبع الصيغة ER*2 والتي فيها :

E يمثل السيليكون والجر ماينوم والقصدير او الكربون .

*R يمثل بصورة منفردة الهيدروجين hydrogen او مجموعة من بين السيليل والهيدروكابيل واليهدروكاربيولكسي واو مزيج منهم .

المجموع المذكورة *R تحتوي علي عدد ذرات يصل الي ٣٠ ذرة كربون او سيليكون و X هو عدد من ١ الي ٨ .

وفضل ان تكون المجموعة *R مجموعة ميثيل وايثيل وبروبيل وبنزيل و

١٣

ثالث بيوتيل وفينيل وميثوكسي وايثوكسي او فينوكسي.

امثلة المعقدات المحتوية علي مجموعتي L هي المركبات ذات الصيغة #STR1 والتي فيها :

M هي الزركونيوم والزركونيوم او الهافنيوم ويفضل الزركونيوم او الهافنيوم في حالة الاكسدة الاساسية +٣ او + ٤ .

R3 يتم اختيارها بصورة منفردة من بين الهيدروجين hydrogen والهيدروكاربيل hydrocarbyl والسيليل و الجرميل والسيانو والهالو او خليط مدهم و R3 تحتوي علي عدد ذرات يصل الي ٢٠ ذرة غير هيدروجينية او تكون مع مجموعة R3 تحتوي علي عدد ذرات يصل الي ٢٠ ذرة غير هيدروجينية او تكون مع مجموعة R3 مقابلة مشتق ثنائي التكافؤ (مثل مجاميع الهيدروكاربايدل والسيلاديل او الجرماديل) مكونات نظام حلقي مدمج .

و X تمثل بصورة منفردة مجموعة رابطة صاعدة (انيونية) تحتوي علي عدد ذرات :

(ثنائي ميثيل سبليل – ثنائي (ايثيل حلقي البنتادينيل)) .

(ثنائي ميثيل سبليل – ثنائي (ثالثي بيوتيل حلقي البنتادينيل)) .

(ثنائي ميثيل سبليل – ثنائي (رباعي ميثيل حلقي البنتاينيل)) .

(ثنائي ميثيل سبليل – ثنائي (انديل))

(ثنائي ميثيل سبليل – ثنائي (رباعي هيدواندينيل)) .

(ثنائي ميثيل سبليل – ثنائي (فلورينيل)) .

١و ١و ٢و ٢ – رباعي ميثيل – ٢,١ ثنائي سيليل – ثنائي – حلقي البنتادينيل)

٢,١ ثنائي – حلقي النتادينيل) الايثان .

ايزو بروبيلدين – حلقي البنتادينيل – الفلورينيل) .

المجاميع X المفضلة يتم اختيارها من مجاميع الهيدريد والهيدروكاربيل hydrocarbyl و السيليل والجرميل و الهالوهيدروكاربيل والهالوسيليل وسيليل الهيدروكاربيل و امين الهيدروكاربيل او يتم الارتباط بين مجموعتي X ليكونا مشتق ثنائي التكافؤ من داينين مترافق او ايضا يكونان سويا مركب دايين متعادل وذات الرابطة باي والمتدافق المجاميع X الاكثر تفضيل هي مجاميع الهيدروكاربيل C1-C2 .

مجموعة اخري من المعقدات الفلزية المستخدمة في الاختراع الحالي والتي تتبع الصيغة السابقة L1 MXM XN XM او مركب ثنائي منه والذى فيه X تمثل مستبدل ثنائي التكافؤ يتكون من عدد من الذرات يصل الي ٥٠ ذرة غير هيدروجينية hydrogen والتي مع L تكون حلقة ميتالوسينية مع M .

المستبدلات X ثنائية التكافؤ المفضلة تتضمن المجاميع الحتوية علي عدد ذرات الي ٣٠ ذرة غير هيدروجينية والتي تشتمل علي الاقل علي ذرة واحدة من الاكسجين الكبريت البورون او عنصر من المجموعة ١٤ في الجدول الدوري للعناصر والتي ترتبط مباشرة الي المجمعة المرتبطة برابطة باي غير محددة الموضع وذرة مختلفة يتم اختيارها من بين النيتروجين الفسفور والاكسجين او الكبريت والتي ترتبط برابطة تساهمية مع M

المجموعة المفضلة مثل المجموعة ٤ للمعقدات التساهمية الفلزية المستخدمة في الاختراع الحالي تتبع الصيغة

والتي فيها :

M هو عنصر اتيتانيوم اوالزركونيوم في حالة الاكسدة oxidation الاساسية + ٢ او + ٤ R3 والذى يتواجد بصورة مستهلة يتم اختياره من بين الهيدروجين hydrogen والهيدروكاربيل السلسبيل والحرميل والسينانو الهالو او خليط منهم .

R3 المذكورة تحتوي علي الي ٢٠ ذرة غير هيدروجينية او تكون مع مجموعة R3 مقابلة مشتق ثنائي التكافؤ (مثل هيدروكاربديل والسيلانيل او الجرمنيل) مكون نظلم حلقي مدمج .

كل X تمثل مجموعة هالور هيدروكاربيل او سيليل المجموعة الذكورة يحتوي علـــي الي ٢٠ ذرة هيدروجينية hydrogen او مجموعتان X يكونان سوياً مركب داين C30-5 متعادل متوافق او مشتق ثنائي التكافؤ منهم.

Y تمثل ٠٠٥٠٠ و S .. , *NR .. , *PR .

٥ و Z تمثل *SIR2 و CR*2 و CR*2 SSIR*Z, SIR*2 , CR*2CR*2 , CR* DBD CR* و CR*2 SIR*Z , حيث سبق تعريف *R.

المجموعة المفضلة من معقدات الفلزات الوسيطة والتي يمكن استخدامها في محفزات هذا الاختراع هي المعقدات التي تم الاعلان عليها في براءة الولايـــات المتحـــدة الامريكيـــة رقم٥,٤٧٠,٩٩٣ والتي تم ادراجها في هذه البراءة علي سبيل المرجع والتي لها الصيغة

١٠

والتي فيها :

M تمثل ذرة التيتانيوم او الزركونيوم في حالة الاكسدة oxidation الاساسية + ٢ .

L تمثل مجموعة تحتوي علي نظام حلقي صاعد (انيولي) غير محدد الموضع والذى من خلاله ترتبط المجموعة مع M وايضا مع Z

١٥ Z هي جزء مرتبط مع M بواسطة رابطة سيجما قوية ويشتمل علي البورون وعناصر المجموعة ١٤ من الجدول الدوري للعناصر ويشتمل ايضا علي عنصر .

يتم اختياره من المجموعة التي تتكون من النيتروجين والفوسفور والكبريت والاكسجين والجزء المذكور يحتوي علي ذرات يصل الي ١٠ ذرة غير هيدروجينية hydrogen و X تمثل مركب داينين متعادل مترافق او فير مترافق يتم استبداله اختياريا بمجموعة او اكثر من بـــين ٢٠ مجاميع مختارةمن مجموعة هيدروكاربيل hydrocarbyl او مجموعة ثلاثـــي ميثيـــل ســـيليل المركب X المذكور يحتوي علي ذرات يصل الي ٤٠ ذرة و يكون غير هيدروجينية معقد باي مع M .

الامثلة توضيحية للمعقدات الفلزية في المجموعة ٤ والتي يمكن استخدامها في تطبيق الاختراع الحالي تتضمن :

- ثلاثي ميثيل حلقي البنتادينيل التيتانيوم .
- ايثيل ميثيل حلقي البنتادينيل التيتانيوم .
- ايزوبروبيل حلقي البنتادينيل التيتانيوم .
- فينيل حلقي البنتادينيل التيتانيوم .
- بنزيل حلقي البنتادينيل التيتانيوم .
- ٤,٢ ثنائي ميثيل بنتادينيل حلقي البنتادينيل التيتانيوم .
- ٤,٢ ثنائي ميثيل بنتادينيل ثلاثي ايثيل فوسفينين حلقي البنتادينيل التيتانيوم ثنائي ميثيل ميثوكسيد حلقي البنتادينيل التيتانيوم .
- ٤,٢ ثنائي مثيل بنتادينيل ثلاثي ميثيل فوسفين حلقي البنتادنيل التيتانيوم.
- ثنائي مثيل كلوريد حلقي البنتادينيل التيتانيوم .
- ثلاثي ميثيل نماسي ميثيل حلقي البنتادينيل التيتانيوم .
- ثلاثي ميثيل اندينيل التيتانيوم .
- ثلاثي ايثيل اندينيل التيتانيوم .
- بروبيل اندينيل التيتانيوم .
- فينيل اندينيل التيتانيوم .
- بنزيل – رباعي هيدرو اندينيل التيتانيوم .
- ثلاثي ايزوبروبيل – خماسي ميثيل حلقي البنتادينيل – التيتانيوم .
- ثلاثي بنزيل – خماسي مثيل حلقي البنتادينيل التيتانيوم .
- ثنائي ميثيل ميثوكسيد – خماسي ميثيل حلقي البنتادينيل التيتانيوم .
- ثنائي ميثيل لوريد – خماسي ميثيل حلقي البنتادينيل التيتانيوم .
- ثنائي (ايتا – ٤,٢ ثنائي مثيل بنتادينيل) التيتانيوم .
- ثلاثي ميثيل فوسفين – ثنائي ٠ ايتا – ٤,٢ ثنائي مثيل بنتادينيل) التيتانيوم .
- ثلاثي ايثيل فوسفين ثنائي (ايتا – ٤,٢ ثنائي ميثيل بنتادينيل) التيتانيوم
- ثلاثي ميثيل ثماني هيدروفلورنيل التيتانيوم .
- ثلاثي ميثيل رباعي هيدرواندينيل التيتانيوم .
- ثلاثي ميثيل رباعي فلورنيل التيتانيوم .

- ثنائي ميثل (اميد ثالثي البيوتيل) (١,١ ثنائي ميثيل ١٠,٩,٤,٣,٢ اتيا ٨,٧,٦,٥,٤ سداسي هيدرونافتالينيل)ثنائي ميثيل سيلان التيتانيوم .
- ثنائي ميثيل (اميد ثالثي لينوتيل) (٣,٢,١,١ رباعي ميثيل ١٠,٩,٤,٣,٢ اتيا ٨,٧,٦,٥,٤,١ سداسي هيدرونافتالينيل) ثنائي ميثيل سيلان التيتانيوم .
- ثنائي بنزيل اميد ثالثي البيوتيل) (رباعي ميثيل – ايتا – حلقي النتادينيل) ثنائي ميثيل سيلان التيتانيوم .
- ثنائي ميثيل (اميد ثالث البيوتيل) (رباعي ميثيل – ايتا – حلقي النتادينيل) ثنائي ميثيل سيلان التيتانيوم .
- ثنائي ميثيل (اميد ثالثي البيوتيل) (رباعي ميثيل – ايتا – حلقي البنتادينيل) ٢,١ ايثانديل التيتانيوم .
- ثنائي ميثيل (اميد ثالثي البيوتيل) رباعي ميثيل – اتيا – اندينيل) ثنائي ميثيل سيلان التيتانيوم .
- (اميد ثالثي بيوتيل)(رباعي ميثيل – اتيا – حلقي النتادينيل) ثنائي ميثيل سيلان
- ٢ (مين ثنائي الميثيل) التيتانيوم III .
- (اميد ثالثي بوتيل) (رباعي ميثيل – ايتا – حلقي البنتادينيل) ثنائي ميثيل سيلان الليل التيتانيوم III .
- (اميد ثالثي بيوتيل) (رباعي ميثيل – اتيا – حلقي البنتادينيل) ثنائي ميثيل سيلان ٤,٢ ثنائي ميثيل البنتادينيل التيتانيوم III .
- (اميد ثالثي بيوتيل) رباعي ميثيل – اتيا – حلقي البنتادينيل) ثنائي ميثيل سيلان و ٤,١ ثنائي فينيل – ٣,١ بيوتادين التيتانيوم II .
- (اميد ثالثي بيوتيل) (رباعي ميثيل – اتيا – حلقي – البنتادينيل) ثنائي ميثيل سيلان و ٣,١ بنتاديين التيتانيوم II .
- (اميد ثالثي بيوتيل) (٢- مثيل اندينيل) ثنائي ميثيل سيلان و ٤,١ ثنائي فينيل ٣,١ بيوتاديين التيتانيوم II .
- (اميد ثالثي بيوتيل) (٢- ميثيل ندينيل) ثنائي ميثيل سيلان و ٤,٢ هكسادين التيتانيوم II .

(اميد ثالثي بيوتيل) (٢- ميثيل اندينيل) ثنائي ميثيل سيلان ٣,٢ ثنائي ميثيل – ٣,١ بيوتادينين الاينتانيوم IV .

(اميد ثالثي بيوتيل) (٢- ميثيل اندينيل) ثنائي ميثيل سيلان ايزوبرين التيتانيوم IV

(اميد ثالثي بيوتيل) (٢- ميثيل اندينيل) ثنائي ميثيل سيلان و ٣,١ نيواديين التيانويم < IV

(اميد ثالثي بيوتيل) (٣,٢ ثنائي مثيل اندينيل) ثنائي ميثيل سيلان و ٣,٢ ثنائي ميثيل ٣,١ بيوتاديين التيتانيوم IV .

(اميد ثالثي بيوتيل) (٣,٢ ثنائي ميثيل اندينيل) ثنائي ميثيل سيلان وايزوبرين التيتانيوم IV .

(اميد ثالثي بيوتيل) (٣,٢ ثنائي ميثيل اندينيل) ثنائي ميثيل سيلان وايزوبرين التيتانيوم IV .

(اميد ثالثي بيوتيل) (٣,٢ ثنائي ميثيل اندينيل) ثنائي ميثيل سيلان وايزوبرين التيتانيوم IV .

(اميدثالثي بوتيل) (٣,٢ ثنائي ميثيل اندينيل) ثنائي ميثيل سيلان و ٣,١ – بيوتاديين التدتايوم IV .

(اميد ثالثي بيوتيل) (٣,٢ ثنائي ميثيل اندينيل) ثنائي ميثيل سيلان و ٣,١ بنتاديين التيتانيوم II .

(اميد ثالثي بيوتيل) (٣,٢ ثنائي ميثيل اندينيل) ثنائي ميثيل سيلان و ٤,١ ثنائي فينيل ٣,١ بيوتاديين التيتانيوم II .

(اميد ثالثي بوتيل) (٢- مثيل اندينيل) ثنائي ميثيل سيلان و ٣,١ بنتاديين التيتانيوم II

(اميد ثالثي بوتيل) (٢- مثيل اندينيل) ثنائي ميثيل سيلان و ثنائي ميثيل التيتانيوم II

(اميد ثالثي بوتيل) (٢- مثيل اندينيل) ثنائي ميثيل سيلان وثنائي بنزيل التيتانيوم II

(اميد ثالثي بوتيل) (٢- ميثيل -٤ فينيل اندينيل) و ٤,١ ثنائي فينيل ٣,١ بيوتاديين التيتانيوم II

(اميد ثالثي بيوتيل) ٢- ميثيل – ٤ فينيل اندينيل) ثنائي ميثيل سيلان و ٣,١ بنتاديين التيتانيوم II .

(اميد ثالثي بيوتيل) (٢- ميثيل -٤ فينيل اندينيل) ثنائي ميثيل سيلان و ٤,٢ هكساديين التيتانيوم II .

(اميد ثالثي بيوتيل) (رباعي ميثيل – اتيا – حلقي البنتادينيل) ثنائ ميثيل سيلان و ٣,٢ ثنائي ميثيل ٣,١ البيوتادين التيتانيوم IV .

(اميد ثالثي بيوتيل) (رباعي ميثيل – اتيا – حلقي البنتادينيل) ثنائي ميثيل سيلان وايزوبـــرين التيتانيوم IV

(اميد ثالثي بيوتيل) (رباعي مثيل – اتيا – حلقي البنتادينيل) ثنائي ميثيل سيلان و ٤,١ ثنائي بنزيل – ٣,١ بيوتاديين التيتانيوم II .

(اميد ثالثي بيوتيل) (رباعي ميثيل – اتيا – حلقي البنتادينيـــل) ثنـــائ ميثيـــل ســـين و ٤,٢ هكساديين التيتانيوم II .

(اميد ثالثي بيوتيل) (رباعي مثيل – اتيا – حلقي البنتادينيل) ثنائي ميثيل سيلان و ٣- ميثيل – ٣,١ بنتاديين التيتانيونيوم II .

(اميد ثالثي بوتيل) (٤,٢ ثنائي ميثيل بنتاديين -٣- ايل) ثنائي ميثيل سيلان وثنـــائي ميثيـــل التيتانيوم .

(اميد ثالثي بيوتيل) (٦,٦ ثنائي ميثيل حلقي الهكسادينيل) ثنائي ميثيل ســـيلان ثنـــائي ميثيـــل التيتانيوم .

(اميد ثالثي بيوتيل) (١,١ ثنـــائي ميثيـــل ١٠,٩,٤,٣,٢ – ايتـــا – ٨,٧,٦,٥,٤,١ سدادســـي هيدرونافتالين ٤- ايل) ينائي ميثيل سيلان وثنائي ميثيل التيتانيوم .

(اميد ثالثي بيوتيل) (رباعي ميثيل – ايتا – حلقي البنتادينيل) مثيل فينيل سيلان ثنائي ميثيـــل التيتانيوم IV .

(اميد ثالثي بيوتيل) (رباعي ميثيل – ايتا – حلقي البنتادينيل) ايثانديل و ثنائي ميثيل التيتانيوم IV .

(اميد ثالثي بيوتيل) ٢-٢ (رباعي ميثيل – ايتا – حلقي البنتادينيل) ايثانيل و ٤,١ ثنائي فينيل ٣,١ بيوتاديين التيتانيوم II .

المعقدات التي تحتوي علي مجموعتي L تتضمن معقدات واصـــلة مناســـبة للاســـتخدام فـــي الاختراع الحالي وتشمل :

ثنائي (حلقي البنتادنيل) ثنائي ميثيل الزروكونيوم .

ثنائي (حلقي البنتادنيل) وثنائي بنزيل الزروكونيوم .

ثنائي (حلقي البنتادنيل) ومثيل بنزيل الزروكونيوم .

ثنائي (حلقي البنتادنيل) وميثيل فينيل الزركونيوم .

ثنائي (حلقي البنتادنيل) وثنائي فينيل الزركونيوم .

ثنائي (حلقي البنتادنيل) والليل التيتانيوم .

ثنائي (حلقي البنتادنيل) ميثيل ميثوكسيدا الزروكونيوم .

ثنائي (حلقي البنتادنيل) وكلوريد ميثيل الزروكونيوم .

ثنائي (خماسي ميثيل حلقي البنتادينيل) وثنائي ميثيل الزركونيوم .

٥ ثنائي (خماسي ميثيل حلقي البنتادينيل) وثنائي ميثيل التيتانيوم .

ثنائي (اندينيل) ثنائي ميثيل الزركونيوم .

اندينيل فلورينيل – ثنائي ميثيل الزركونيوم .

ثنائ (انيدينل) ميثيل ٢- امين ثنائي الميثيل بنزيل الزركونيوم .

ثنائي (اندينيل) وميثيل تلاثي ميثيل سلسبيل الزروكونيوم .

١٠ ثنائي (رباعي هيدرواندينيل) وميثيل ثلاثي ميثيل سيليل الزروكونيوم.

ثنائي (خماسية ميثيل حلقي البنتادينيل) وميثل بنزيل الزركونيوم .

ثنائي (خماسية ميثيل حلقي البنتادينيل) وثنائي بنزيل الزركوميوم .

ثنائي (خماسية ميثيل حلقي البنتادينيل) وميثيل ميثوكسيد الزروكونيو .

ثنائي (خماسية ميثيل حلقي البنتادينيل) وكلوريد ميثيل الزركونيوم .

١٥ ثنائي (مثيل ايثيل حلقي البنتادينيل) وثنائي ميثيل الزركونيوم .

ثنائي (بيوتيل حلقي البتادينيل) وثنائي ميثيل الزركوبيوم .

ثنائي (ايثيل رباعي ميثيل حلقي البنتادينيل) وثنائي ميثيل الزركونيوم .

ثنائي (ميثيل) بروبيل حلقي البنتادينيل) وثنائي بنزيل الزروكونيوم

ثنائي (ثلاثي ميثيل حلقي البنتادينيل) وثنائي بنزيل الزركونيوم .

٢٠ ثنائي (ثلاثي ميثيل سيليل حلقي البنتادينيل) وثنائي بنزيل الزركونيوم .

ثنائي ميثيل سيليل – ثنائي (حلقي البنتادنينل) ثنائي ميثيل الزركونيوم .

ثنائي ميثيل سيليل – ثنائي (رباعي ميثيل حلقي البنتادنيل) وثنائي كلوريد الزركونيوم .

ميثلين – ثنائي (رباعي ميثيل حلقي البنتادينيل) و ٢- امين ثنائي ميثيل البنزيل التيتانيوم III .

٢٥ ميثلين – ثنائي (بيوتيل عادي حلقي البنتادينيل) و ٢ (امين ثنائي ميثيل بنزيل التيتانيوم III .

ثنائي ميثيل سيليل – ثنائي اندينيل وكلوريد بنزيل الزركونيوم .

ثنائي ميثيل سيليل – ثنائي (٢ ميثيل اندينيل) ثنائي ميثيل الزركونيوم .

ثنائي ميثيل سيليل – ثنائي (٢- كيثيل ٤- فينيل اندنيل) ثنائي ميثيل الزركونيوم

ثنائي ميثيل سيليل – ثنائي (٢- ميثيل اندنيل) ارع ثنائي فينيل ٣,١ بيوتاديين الزركونيوم .

ثنائي ميثيل سليل – ثنائي (٢ ميثيل – فينيل اندينيل) و ٤,١ ثنائي فنيل ٣,١ بيوتاديين) .

ثنائي ميثيل – ثنائي (فلورينيل) وكلوريد ايثيل الزروكونيوم .

ثنائي ميثيل سيليل – ثنائي (رباعي هيدروالفورنيل) وثنائي (ثلاثي ميثيل سيليل) .

(ايزو بروبيلدين) (حلقي البنتادينيل) (فلورينيل) ثنائي بنزيل الزروكونيوم و ثنائي ميثيل سيليل (رباعي ميثيل حلقي البنتادينيل) (فلورينيل) وثنائي ميثيل الزروكونيوم .

معقد ثنائي CP المفضل استخدام كمحفزات في هذا الاختراع هي معقدات ثنائية CP الواصلة في براعة الاختارع الاوروبية ٦٧٦,٤٢١ والذى يتبع الصيغة

والذى فيها :

CP2, CP1 تمثل بصورة مستقلة كلاً علي حدة مجموعة اندينيل مستبدلة او غير مستبدلة .

Y يمثل جزئ مربوط صاعد (انيوني) احادي التكافؤ او Y2 يمثل مركب داينين .

M هي ذرة الزروكونيوم والتيتانيوم او الهافنيوم .

وz هي مجموعة واصلة تشتمل علي مجموعة الكيلين تحتوي علي ذرات كربون من الي ٢٠ ذرة او مجموعة الجرميل او فوسفين الالكيل او شق اميني amine

المخفزات الاخري بصفة خاصة هي المحفزات المحتوية علي عناصر المجموعة ٤ الاخري والتي بالطبع معروفة لدي الاشخاص المهرة في هذا المجال العديد من المركبات الفلزية العضوية والتي تتضمن المركبات غير الميتالوسينية والتي يتم استخدامها في هذا الاختراع هي ايضا معروفة لدي الاشخاص المهرة في هذا المجال .

يتم تنشيط المعقدات حفزياً باضافة محفزات مساعدة منشطة او تقنية تنشيط . المحفزات المساعدة المنشطة المناسبة للاستخدام في هذا الاختراع تتضمن الالومينوكسان

البوليمري اون الاولويجومري (قليل القسيمات) خاصة الميثيل الومينو كسان وثلاثي اليزوبيوتيل الالومنيوم معدل الالومينوكسان او ثنائي ايزوبيوتيل الوميتوكسان واحماض كويس القوية مثل مركبات المجموعة ١٣ المستبدلة بالهيدروكاربيل hydrocarbyl خاصة ثلاثي (هيدروكاربيل) الالونيوم او ثلاثي .

(هيدروكاربيل hydrocarbyl) مركبات البورون والمشتقات المفصلة منهم والتي تحتوي من ١ / ١٠ ذرات كربون في كل مجموعة يدروجاربيل او مجموعة هيدروكاربيل مهلضة وخاصة ثلاثي (خماسي فولروفنيل) البوران والمركبات المكونة للايونات غير البولويجرية والخاملة المتوافقة غير التناسسقية (والتي تتضمن استخدام هذه المركبات تحت ظروف اكسدة oxidation) تقنية التنشيط المناسبةهي التحلل الكهربي الحجمي (سيتم شرحه لاحقا) الجميع بين المحفزات المساعدة المنشطة السابقة وتقنيات التنشيط ثم الاستعانة بهذه في المعقدات الفلزية المختلفة في هذه المراجع .

براءة الاختراع الاوروبية A ٢٧٧,٠٠٣

براءة الاختراع لامريكية رقم ٥,١٥٣,١٥٧ .

براءة الاختراع الامريكية رقم ٥,٠٦٤,٨٠٢

براءة الاختراع الاوروبية A ٤٦٨,٦٥١ (المكافئة لبراءة الاختراع الامريكية ٠٧/٥٤٧,٧١٨) .

براءة الاختراع الاوروبية A ٥٢٠,٧٣٢ (المكافئة لبراءة الاختراع الامريكية رقم ٠٧/٨٧٦,٢٦٨) .

٢١و W/O ٩٣/٢٣٤١٢ (المكافئة لبراءة الاختراع الامريكية رقم ٨٨٤,٩٦٦/ ٧ في ١ مايو ١٩٩٢) تم ادراج الملخص التعليمي لهذه البراءات هنا علي سبيل المرجع .

المركبات المكونة للايونات غير البوليمرية والحاصلة والمتوافقة غير التناسقية المستخدمة كمحفزات مساعدة في احد تطبيقات الاختراع الحالي هي عبارة عن مركب هابط (كايتوني) مثل حمض بروتستد القادر علي اعطاء بروتون والمجموعة A الصاعدة (الايونية) المتوافقة غير التناسقية .؟

الصواعد (الاينونات) المفضلة هي تلك الصواعد التي تحتوي علي معقد تناسقي وحيد والذى يتكون من فلز مشحون او قلب شبه فلزي حيث تتعادل شحنة العنصر المحفز التنشيط بواسطة الصاعد (الانيون) عندما يتم الارتباط بين المكونين وايضا يمكن استبدال الصاعد

بمركبات اولفينية اولفينية ثنائية واسيتكانية غير مشبعة او قواعد لويس المتعادلة الاخري مثل الايثيرات او مركبات النيتريل الفلزات المناسبة تتضمن وليس علي سبيل الحصر علي الالمونيوم الذهب والبلاتينيوم اشباه الفلزات المناسبة تتضمن وليس علي سبيل الصحر علي معقدات تناسقية تحتوي علي فلز وحيد او عنصر شبه فلزي هي مركبات معروفة جيدا .

وعلي وجه الخصوص تتوافر المركبات المحتوية علي ذرة بورون وحيدة في الجزء الصاعد تجاريا .

ويفضل ان تمثل المحفزات المساعدة بالصيغة العامة التالية L*-H D A-D . والتي فيا L يمثل قاعدة لوس المتعادلة .

L*... H يمثل حمض برونستر .

A-D يمثل صاعد متوافق غير متناسق يحمل شحنة سالبة مقدارها D هو رقم صحيح من الي ٣ .

ويفضل بصورة اكبر ان تكون D أي ان A-D هي A-1 هي BQ4

والتي فيها :

B هي ذرة بورون في حالة الاكسدة oxidation الاساسية + ٣ .

و Q يتم اختيارها بصورة منفردة من بين الهيدروبد واميد ثنائي الالكيل والهاليدر الاركوكسيد والاريلوكسيدر والهيدروكاربيل hydrocarbyl والهالوكاربيل وشقوق الهارلوكاربيل المستبدل بالهالوجين Q halogen المذكورة تحتوي علي عدد ذرات كربون يحتل الي ٢٠ذرة شريطة الا يكون هناك اكثر من مجموعة Q واحدة في صورة الهاليد في احد التطبيقات عالية التميز للاختراع توجد Q علي هيئة مجموعة هيدروكاربيل C المفلورة ويفضل بصورة اكبر ان تكون علي هيئة مجموعة هيدروكاربيل خاصة خماسي فلوروالفنيل.

الامثلة التوضيحية للمركبات المكونة للايونات غير البوليمرية والخاملة والتوافقية غير التناسقية المستخدمة كمحفزات مساعدة منشطة في تحضير محفزات هذا الاختراع هي وليست للحصور واملاح الامنيوم ثلاثيةالاستبدال وثل بورات ثلاثية ميثيل الامونيا ورباعي الفينيل وبورات ثلاثي ايثيل الامونيوم ورباعي الفينيل وبوروات ثلاثي بروبيل الامونيوم رباعي الفينيل بورات ثلاثي بوتيل عادي الامونيوم رباعي الفينيل وبورات ثلاثي (ثالثي بيوتيل) الامونيوم رباعي الفنييل وروات N,N ثنائي ميثل انيلينوم رباعي الفينيل.

بورات N,N ثنائي ميثيل ٦,٤,٢ ثلاثي ميثيل اينلينوم رباعي الفينيل .

بورات ثلاثي ايثيل الامونيوم – رباعي متكرر (خماسي فلور والفينيل) .

بورات ثلاثي بروبيل الامونيوم – رباعي متكرر (خماسي فلور والفينيل) .

بورات ثلاثي (البوتيل العادي) الامونيوم – رباعي متكرر (خماسي فلور والفينيل).

بورات ثلاثي (ثالثي البيونيل) الامونيوم – رباعي متكرر (خماسي فلور والفينيل).

بورات N,N ثنائي ميثيل الانيليوم رباعي متكرر (خماسي فلورو الفنيل) .

بورات N,N ثنائي ايثيل الانيليوم – رباعي متكرر (خماسي فلورو الفينيل) .

بورات N,N ثنائي ميثيل (٦,٤,٢ ثلاثي ميثيل انيليوم) رباعي متكرر (خماسي فلورو الفينيل) .

بورات ثلاثي ميثيل الامونيوم – رباعي متكرر (٦,٤,٣,٢ رباعي فلورو الفينيل).

بورات ثلاثي ايثيل الامونيوم – رباعي متكرر (٦,٤,٣,٢ رباعي فلورو الفينيل) .

بورات ثلاثي بروبيل الامونيوم – رباعي متكرر (٦,٤,٣,٢ رباعي فلورو الفينيل).

بورات ثلاثي ثالثي بيوتيل الامونيوم – رباعي متكرر (٦,٤,٣,٢ رباعي فلورو الفينيل) .

بورات N,N ثنائي ميثيل الانيلينوم – رباعي متكرر (٦,٤,٣,٢ رباعي فلورو الفينيل .

بورات N,N ثنائي ايثيل الانيلينوم – رباعي متكرر (٦,٤,٣,٢ – رباعي فلورو الفينيل)

وبورات N,N ثنائي مثيل (٦,٤,٢ ثلاثي ميثيل الانيليوم – رباعي متكرر (٦,٤,٣,٢ رباعي فلورو الفينيل) .

واملاح الامونيوم ثنائية الالكيل مثيل .

بورات ثنائي ايزو بروبيل رباعي متكرر (خماسي فلورو الفينيل) .

وبورات ثنائي حلقي الهكسيل رباعي متكرر (خماسي فلورو الفينيل) .

واملاح الفوسفونيوم ثلاثة الاستبدال الامثل .

بورات ثلاثي فينيل الفوسفونيوم – رباعي متكرر خماسي فلورو الفينيل .

بورات ثلاثي فينيل الفوسفونيوم – براعي متكرر (خماسي فلورو الفينيل) .

وبورات ثلاثي (٦,٢ ثنائي ميثيل فينيل) الفوسفونيوم – رباعي متكرر (خماسي فلورو الفينيل) .

والاملاح المفضلة هي :

بورات N,N ثنائي ميثيل الانيليزوم – رباعي متكرر خماسي فلور و الفنيل)

وبورات ثلاثي بيوتيل الامونيوم – رباعي متكرر (خماسي فلورو الفينيل) .

المحفزات الاخري مساعدة المنشطة المكونة للايونات والتي يشتمل علي ملح لعامل مؤكسد هابط (كايتوني) وصاعد متوافق غير متناسق لها الصيغة .

$(OX^{+e})^{d}(A\text{-}d)^{e}$

والتي فيها :

OX^{+e} هو عامل مؤكسد هابط يحمل شحنة موجبة مقدارها e هي رقم صحيح من ١ لي ٣ .

وتم تعريف كلا من OX^{+e}

تتضمن امثلة العوامل المؤكسدة الكاتيونية فيروسنيوم ، هيدروكاربيل فيرو سنيوم المستبدل ، pb+2 , ag التطبيقات المفضلة من ad هي الانيونات التي سبق تعريفها نسبة الي حمض برونستد تحتوي مواد حفزية مساعدة خاصة رباعي متكرر (خماسي فلوروفينيل) بورات .

مادة حفزية مساعدة اخري مكونة لايون مناسبة وتشتمل علي مركب عبارة عن ملح لايون الكاربينام او السيليليام وانيون متوافق غير متناسبق ممثل بصيغة C+A- بحيث تكون C+ هي ٢٠ ايون الكاربينيام او السيلبليام وتم تعريف A- سابقاً. ايون الكاربينيام المفضل هو كابيون تريتايل الذى هو عبارةعن ثلاثي فينيل كاربينيام وايون السيليام المفضل هو ثلاثي فينيل السيليام .

تقنية التحفيز القادمة والمحفزات المساعدة مكونة الايون يفضل ايضا استخدامها بالاشتراك مع مركب ثلاثي (هيدروكاربيل) الالومنيوم لدية من ١-٤ ذرات كربون في كل مجموعة هيدرواربيل ، مركب الومينوكسان بوليمري او ليجومري (قليل القسيمات) او خليط من مركب ثلاثي (هيدروكاريل) الالومنيوم الذى لديه ١-٤ ذرات كربون في كل مجموعة هيدروكاربيل hydrocarbyl مع الالومنيوكسان اوليجوميري أو بوليمري.

يفضل بالخاصة المحفز المساعد المنشط الذى يشكل توليفة من مركب ثلاثي الكيل الالومنيوم الذى لديه من ١-٤ ذرات كربون في كل مجوعة الكيل وملح الامونيوم لبورات رباعي متكرر (خماسي فلوروفينيل) بنسبة هولاريسة من ١٠٠ : ٠,١ الي ٠,٠١ : ١ يوجد ايضا الكيل الالومينكسان بصورة اختيارية بنسبة مولارية تقبل الي ١٠٠٠٪ بنسبة الي M .

تقنية التحفيز للتحليل الكهربي في الحجم تستلزم اكسدة oxidation كهروكيميائية للمركب الفلزي تحت ظروف الكهرلة في وجود متحلل كهربي المدعامي يشكل انيون خامل ير منزم تستخدم المذيبات والمتحللات الكهربية العامة والجهد المتحلل الكهربي اللازمين لعملية الكهرلة في التقنية بحيث لا يتسببوا في تكوين منتجات جانبية تجعل المركب الفلز غير نشط حفزياً

خلال التفاعل بصورة اكثر خصوصية فان المذيبات المناسبة هي خامات تكون سائلة عند ظروف التحليل الكهربي (عامة عند درجة حرارة من سليزيس الي ١٠٠ سليزيس تكون قادرةعلي اذابة المخلل الكهربي الدعامي وتكون خاملة"المذيبات الخاملة" هي التي لا تختزل ولا تتأكسد تحتي ظروف التفاعل الموظفة لعملية التحليل الكهربي من الممكن بصفة عامة من وجهة تفاعل التحليل الكهربي المطلوب ان مذيب ومكهرل دعامي لا يتأثروا بالجهد الكهربي اللازم للتحليل الكهربي المطلوب – تتضمن المذيبات المفضلة ثنائي فلورو وبنزين (جميع المتماثلات) و DME والخليط منهم .

يمكن ان توصل عملية التحليل الكهربي في خلية تحليل كهربي نموذجية مكون من انود وكاثود (ايضا يشار اليها كقطب يعمل والقطب المضاد بالترتيب) .

المواد المناسبة لانشاء الخلية هي الزجاج ، البلاستيك ، السيراميك والفلز المبطن بالزجاج يتم تحضير القطبين من مواد خاملة موصلة جيدا للكهرباء ، المواد الموصلة للكهرباء التي نعنيها هي تلك التي لا تتأثر بخليط التفاعل ولا ظروف التفاعل يعتبر البلاتينيام والبلاديام من المواد الموصلة الخاملة المفضلة – عادة ما تقسم الخيلة الي غرف منفصلة عن طريق غشاء يسمح بمرور الايونات مثل قطع الزجاج المنصهرة الرقيقة غرفة القطب العامل وغرفة القطب المضاد يغمر القطب العامل في وسط التفاعل والذى يشتمل علي معقد فلزي حيث يتم تنشيطه ، مذيب ، متحلل كهربي دعامي واي مادة اخري لا زمة لتهدئة التحليل الكهربي وثبات المركب الناتج .

يغمر القطب المضاد في خليط من المذيب والمتحلل الكهربي الدعامي يمكن تحديد الجهد المرغوب الحسابات النظرية او التجريبية باكتساح الخلية باستخدام قطب مقارن مثل قطب الفضة الذى يغمر في المتحلل الكهربي بالخلية . تيار الخلفية والخلية هو التيار الساري في غياب عملية التحليل الكهربي المطلوبة ، ويمكن ايضا تحديده . تنتهي عملية التحليل الكهربي عند سقوط التيار من المستوي المطلوب الي مستوي تيار الخلفية – بهذه الطريقة يكتمل التحول لمعقد الفلز المبتدأ به الذى من السهل الكشف عنه .

المتحللات الكهربائية الدعامية المناسبة هي املاح تشتمل علي كانيون .

وانيون خامل متوافق غير متناسقة A المتحللات الكهربائية الدعامية المفضلة هي املاح تتبع الصيغة G+A- .

بحيث تكون G+ هي الكاتيون غير المتفاعل مع المعقد البادئ والناتج .

-A هي انيون متوافق غير متناسق.

امثلة الكاتيون +G تتضمن كاتيونات الامنيوم المستبدل برباعي هيدروكاربيل hydrocarbyl اوكاتيونات الفوسفونيوم التي لديها ذراتغير هيدروجينية hydrogen تصل الي ٤٠ ذرة الكاتيون المفضل هو كاتيوم الرباعي ان بيوتيل الامنيوم .

خلال تنشيط مركبات الاختراع الحالي بالتحليل الكهربي في الحجم يمر كانيون المتحلل الكهربي الدعامي للقطب المضاد ويهاجر -A للقطب العامل ليصبح انيون المنج المؤكسد يختزل المذيب او كاتيون المحلل الكهربي الدعامي عند القطب المضاد بكميات مولارية متساوية مع كمية مركب الفلز المؤكسد oxidation الذى تكون عند القطب العامل .

المتحللات الكهربية الدعامية المفضلة هي املاح رباعي هيدروكاربيل الامونيوم رباعي (خماسي فلوروارىل) الذى لدية من ١- ١٠ ذرات كربون في كل مجموعة هيدروكاربيل خاصة رباعي – ان – بيوتيل – اونيوم رباعي (خماسي فلوروفينيل) بورات .

يفضل ان تتراوح النسبة المولارية بين المحفز / المحفز المساعد الموظف من ١ : ١٠,٠٠ الي ١ : ١٠٠ ، يفضل اكثر ان يكون ١ : ٥٠٠٠ الي ١ : ١٠ ، الاكثر تفضيلاً ان تكون ١ : ١٠ الي ١٠ : ١ .

٢٥عامة ، يمكن تحضير المواد المحفزة باتحاد عنصرين (فلزي و منشط) في مذيب مناسب عند درجة حرارة من – ١٠٠ سليزيس الي ٣٠٠ درجة سيليزيس يمكن ان تحضر المادة المحفزة منفصلة قبل الاستخدام باتحاد العناصر النسبية او تحضير باتحادها في وجود احاديات الاصل المطلوب بلمرتهم .

ان من الواضح فهمه انه مع التوظف المناسب للمادة المحفزة او المحفز المساعد يمكن لنظام المادة المحفزة (المحفز او الحفز المساعد) بالمادة الدعامية او ايون .

تشتمل الدعامات المفضلة للاستخدام في الاختراع الحالي عل السليكا عالية المسامية الألومينا ، الألومينوسليكات ، والخليط منهم . المادة الدعامية الأكثر تفصيلاً هي السيلكا . يمكن للمادة الدعامة ان تكون في صورة حبيبات ، مكومة ، كريات أو أي صورة فيزيائية أخرى . الخامات المناسبة تتضمن ، وليس علي سبيل الحصر السليكا المتاحة من Grace Davison (جزء من W.R brace&Co) تحت موسمي ٣٢١٦,٣٠ SD ٢٤٥ Davison Syloid ، ٩٤٨ Davison و ٩٥٢ Davison و واردة من Crossfield تحت موسمي .ESV و من

Degussa AG تحت موسمي Aerosil ٨١٢ ، الألومينا المتاحة من AKZO Chemicals تحت مسمي Ketzen Geade B .

من المفضل أن تكون الدعامات التي تناسب الاختراع الحالي إليها مساحة سطح من ١٠ إلي ١٠٠ متر٢/جم والتي تم تحديدها بجهاز قياس المسامية بالنيتروجين بطريقة B.E.T ويفضل من ١٠٠ إلي ٦٠٠متر٢/جم تقريباً يحدد حجم مسام الدعامة من أمتداد النيتروجين ويكون مفيداً من ٠,١- ٣سم٣/جم ومفضلاً من ٠,٢ – ٢سم٣/جم يعتد متوسط مقاس الجسيم علي العملية المراد توظيفه فيها ولكن المقاس النمطي من ٠,٥ – ٥٠٠ mo-m ويفضل من ١- ١٠٠ mu.m .

يعرف عن السيلكا والألومينا تلازمهم بعمل جزء صغر من وظيفة الهيدروكسيل إذاً فهو يفضل عند استخدام هذه المواد كدعامات تعريضهم للمعالجة بالحرارة و/أو المعالجة الكيميائية لتقليل محتوي الهدروكسيل منهم . تجري المعالجة بالحرارة النمطية من درجة ٣٠ سليزيس إلي ١ سيلزيس (يفضل أن تكون ٢٥٠ درجة سيلزيس إلي ٨٠٠ سيلزيس لمدة ٥ ساعات أو أكثر) لفترة تتراوح من ١٠ دقائق إلي ٥٠ ساعة في محيط جوي خامل أو تحت ضغط قليل .

تشتمل المعالجة الكيميائية النمطية الاحتكاك بعوامل ألكلة حمض لويس مثل مركبات ثلاثي هيدروكاربيل الألومنيوم ، مركبات ثلاثي هيدرو كاربيل كلورو سيل ، مركبات ثلاثي هيدروكاربيل ألكوكسيسيلان أو مركبات مشابهة . ثم يزال مجموعات الهيدروكسيل المتبع بالمعاجلة الكيميائية .

يمكن توظيف الدعامة بعوامل التوظيف سيلان أو كلوروسيلان لربطها إلي بندانت سيلان = (si-R) – ، او كلورو سيلان = (Si-Cl) – المفيدة وظيفياً بحيث تكون R هي C_{1-10} مجموعة هيدروكاربيل – تكون عوامل التوظيف المناسبة هي مركبات تتفاعل مع سطح مجموعة الهيدروكسيل للدعامة أو تتفاعل مع سيليكون أو الومنيوم القالب . أمثلة لعوامل التوظيف فينيل سيلان ،ثنائي إيثيل سيلان ، ثنائي كلورو سيلان ثنائي كلورو ثنائي ميثيل سيلان ، تقنيات تكوين السيلكا الموظفة أو الألومينا قد نشرت سابقاً في براءات الاختراع الأمريكية أرقام ٩٢٠,٦٨٧,٣ و ٣٦٨,٨٧٩,٣ تم إدراج المحاضرات التعليمية هنا علي سبيل المرجع .

يمكن أيضاً معالجة الدعامة بعنصر الألومينوم من مركب ألومينوكسان أو مركب الألومنيوم التابع للصيغة $A^{I}_{R1}x1R^{2}_{y1}$ f بحيث يكون R1 كل مرة علي حدة هي هيدرايد أو R ، R2 هي هيدرايد R او OR ، X1 هي ٢ أو ٣ ، y1 هي صفر او ١ ومجموع x1 و y1 هو ٣ تشمل أمثلة مجموعة R1 و R2 المناسبة ميثيل ، ميثوكسي ، إيثيل ، إيثوكسي بروبيل (جميع المتماثلات) ، بروبوكسي (جميع المتماثلات) ، بيوتيل (جميع المتماثلات) ، بوتوكسي (جميع المتماثلات) ، فينيل ، فينوكسي بنزيل وبنزيلكسي . يفضل أن يختار عنصر الألومنيوم من مجموعة تتكون من مركبات الألومينوكسان وثلاثي (C1- هيدروكاربيل) ألومنيوم عناصر الألومنيوم الأكثر تفضيلاً هي الألومينوكسان ، وثلاثي ميثيل الأولومينوم ، ثلاثي إيثيل ألومنيوم ، ثلاثي ايزوبيوتيل ألومنيوم والخليط منهم .

الألومنيوكسانات (أيضاً تسمي ألومينوكسانات) هي مركبات بوليمرية أو أوليجومرية أكسجينية للألومنيوم تحتوي علي سلاسل من ذرات الألومنيوم والأوكسجين بالتبادل ، بحيث يحمل الألومنيوم مستبدل يفضل ما يكون مجموعة ألكلة . يعتقد أن يمثل تركيب الألوموكسان بالصيغة (A1(R)—O)--) ذلك لحلقي الألوموكسان و R2Al—O(--Al(R)—o) لمركب خطي ، بحيث سبق تعريف R ويكون m1 رقم يتراوح من ١ إلي ٥٠ ويفضل أن يكون علي الأقل ٤ . الألومنيوكسان هي المنتجات النمطية لتفاعل الماء وألكيل الألومنيوم الذي يمكن أن يتكون من مجموعة هالايد أو الكوكسيد بالإضافة إلي مجموعة ألكلةبتفاعل مركبات ألكيل ألومنيوم عديدة ومختلفة من ثلاثي ميثيل ألومنيوم وثلاثي أيزوبيوتيل ألومنيوم مع الماء ينتج فما يسمي بالألومينوكسان المخلط او المعدل . الألومينوكسانات المفضلة هي ميثيل ألومينوكسان والميثيل ألومينوكسان المعدل بكميات قليلة من مجموعات ألكلة C4-2 خاصة أيزوبيوتيل . عادة ما حتوي الألومنيوكسان علي كميات تتراوح بين قليلة وجوهرية من مركب الكيل ألومنيوم المبتدأ به .

هناك تقنيات معينة بتحضير مركبات الألوموكسان عن طريق احتكاك (تلامس) مركب الكيل الألومنيوم بملح غير عضوي يحتوي علي ماء للتبلور قد نشر في براءة الاختراع الأمريكية ١١٩ ، ٥٤٢ ، ٤ في تطبيق خاص ومفضل تم الاحتكاك بين مركب الكيل الألومنيوم ومادة تحتوي علي ماء متجدد مثل هيدرات الألومينا أو السليكا أو مادة أخرى . قد نشر ذلك في EP-A -٣٣٨,٠٤٤ إذا يمكن للألوموكسان ان يدمج في الدعامة بتفاعل السيلان ، السيلوكسان هيدروكاربيل أوكسي سيلان ، أو كلوروسلان مع مركب ثلاثي (ألكيل

C10-1) ألومنيوم باتباع تقنيات معروفة . بالنسبة للمحاضرات التعليمية التي تشمل بـــراءات الاختراع السابقة والإصدارات أو ما يوازيها في تطبيقات الولايات المتحدة والذي تم إدراجهم هنا علي سبيل المرجع . تتم معالجة مادة الدعامة لتشمل أيضاً من الالوموكسان أو ثلاثي الكيل ألومنيوم عن طريق الاحتكاك بنفس الطريقة السابقة بعدها أو في نفس الوقت يضاف المركب او المحفز المنشط فيما يلي مع مركب الألوموكسان او ثلاثي ألكيل الألومنيوم خاصة ثلاثـــي إيثيل الألومنيوم أو ثلاثي أيزوبيوتيل الألومنيوم .يمكن أيضاً أن يسخن الخليط تحت محـــيط جوي خالم لمدة وعند درجة حرارة كافيين لتثبيت الألوموكسان ومعقد ثلاثي الكيل الألومنيوم ، معقد او النظام الحفزي إل المادة الدعامية ، اختيارياً يمكن ان يتعرض مكون الدعامة المعالج الذي يحتوي علي الألوموكسان مركب ثلاثي ألكيل الألومنيوم لخطوة غسيل أو أكثر لإزالـــة الألومكسان أو ثلاثي الكيل ألومنيوم الغير مثبت بالدعامة .

بجانب احتكاك الدعامة بالألوموكسان يمكن توليد الألوموكسان خلال التفاعل الاحتكاك الألومينا أو السيليكا غير متحللة بالماء او سيلكا او ألومنيا مبللين بالماء مع مركب ثلاثي الكيل الومنيوم بالاختيار في وجود مخفف خامل . تلك العملية معروفة جيداً في المجال . قد ســـبق نشرها في EP-A- ٢٥٠,٦٠٠ و U.S. Pat . No. ٤,٦١٢,٠٧٥ و U.S.Pat.No. ٥,٠٠٨,٢٢٨ ،محاضراتها التعليمية او ما يوازيها في تطبيق .U.S والذي تم إدراجهم هنـــا . علـــي ســـبيل المرجع . تشتمل المذيبات الأليفتية الهيدروكربونية المناسبة علي بنتان ، أيزوبنتان ، هكسان ، هيبتان ، اوكتان ، ايزو أوكتان ، نونان أيزونونان ، ديكان ، حلقي الهكسان ، ميثيل حلقـــي الهكسان ودمج اثنين أو أكثر من تلك المذيبات . المذيبات الأروماتية aromatic الهيدروكربونية hydrocarbon المناسبة هي بنزين ، تولوين ، زايلين ، أو مركبات أروماتية aromatic مستبدلة بألكيل او هالوجين halogen . الأكثر تفصيلا ، أن يكون المـــذيب أرومـــاتي هيـــدروكربوني خاصة التولوين . بعد التحضير بالأسلوب السابق يقل محتوي الهدروكسيل المتبقي بـــصورة مرغوب فيها لمستوي اقل من ١,٠ مللي مكافئ OH/جم من الدعاة بأي من التقنيات التي تـــم نشرها سابقاً .

يمكن أيضاً استخدام المحفزات المساعدة لهذا الاختراع بالاشتراك مع مركب (ثلاثـــي (هيدروكربيل) الألومينوم الذي لديه من ١-١٠ في كل مجموعـــة هيـــدروكربيل ، مركـــب الألوموكسان البوليمري أو الأوليجومري ، مركب ثنائي (هيدروكربيل) (هيدروكربيولكـــسي)

ألومنيوم الذي لديه ١ إلي ١٠ في كل مجموعة هيدروكربيل أو هيدروكربيلوكسي . أو خليط من المركبات السابقة .

إذا رغب في ذلك يمكن استخدا مركبات الألمونيوم بصورة مفيدة نظراً لقدرتهم عل تنقية الشوائب مثل الأكسجين ، الماء ، والدهيدات من خليط البلمرة . مركبات الأولمنوم المفضلة تشمل C ثلاثي الكيل هي إيثيل ، بروبيل ، أيزوبروبيل ، بيوتيل عادي ، أيزوبيوتيل بنتيل ، نيو ينتيل أو أبزو بنتيل وميثيل ألوموكسان ، ميثيل ألومكسان معدل وثنائي أبزوبيوتيل الوموكسان . منالمفضل ان تكون النسبة المولارية بين مركب الألومنيوم الفلز من ١ : ١٠,٠٠٠ إلي ١٠٠٠ : ١ ، يفضل أكثر أن تكون من ١ : ٥٠٠٠ إلي ١٠٠ : ١ ، الأكثر تفضيلاص من ١٠٠ : ١ إلي ١ : ١٠٠ .

النسبة المولارية الموظفة بين المادة المحفزة / المحفز المساعد تتراوح بين ١ : ١٠٠ إلي ١ : ١٠٠ ، يفضل ان تتراوح بين ١ : ١٠٠ إلي ١٠٠ : ١ ، يفضل اكثر ان تتراوح من ٥ : ١ إلي ١ : ١ ، الأكثر تفضيلاً من ١,٢ : ١ إلي ١ : ١ . ايضاً يمكن توظيف خلطات من المحفزات المساعدة المنشطة للاختراع الحالي إذا كان مرغوباً في ذلك . تكون النسبة المولارية في غالبية تفاعلات البلمرة بين المادة المحفزة : المركبات الموظفة القابة للبلمرة $١٠^{-٢١}$: ١ إلي $١٠^{-١}$: ١ ، يفضل أكثر أن تكون من $١٠^{-٢}$: ١ إلي $١٠^{-٥}$: ١ .

يمكن استخدام عامل التحكم في الوزن الجزيئي بالاشتراك مع المحفزات المساعدة الحالية . تشتمل أمثلة هذه العوامل المتحكمة في الوزن الجزيئي علي هيدروجين hydrogen ، مركبات ثلاثي ألكيل الألومنيوم وعوامل اخرى ناقلة للسلسلة معروفة . غنه من المفهوم ، إمكانية تطبيق الاختراع الحالي في غياب .

أي من العناصر التي لم تذكر خصيصاً .

تعطي الأمثلة التالية لشرح الاختراع وليست علي سبيل الحصر . يعبر عن جميع الأجزاء والنسب علي أساس الوزن ، إلا إذا ذكر العكس .

يمكن استخدام المواد المحفزة سواء مدعمة أولاً في أي من عمليات البلمرة سواء طور غازي ، محلول ، رزعة ، أو أي عملية بلمرة أخرى لبلمرة أحاديات أصل إضافية قابلة للبلمرة والتي تشتمل علي أحاديات الأصل الإيثيلينة الغير مشبعة مركبات اسيتيلينية دايينات مترافقة وغير مترافقة ، بولي إينات وخليط منهم تشتمل احاديات الأصل المفضلة الأولفينات

مثل الأولفينات الأولية التي لديها من ٢ إلي ١٠,٠٠٠ ذرة كربونية ويفضل من ٢ إلـــي ٣٠ ، ويفضل أكثر من ٢ إلي ٨ ذرة كربون والجمع بين اثنين او أكثر من تلك الأولفينات الأولية . تشتمل الأولفينات الإسهامية المناسبة بصورة خاصة علي الإثيلين ، بروبلن ، ١- بيوتين / - ١ بنتين ، ٤- ميثيل بنتين -١ ، ١- هكسين ، -١ هيبتين ، -١ أوكتين ، -١ نـــونين ، ١- ديكين ، ١- اندكين ، ١- دودكين ، -١ ثلاثي ديكين ، ١- رباعي ديكـــين ، ١- خماســـي ديكين و C30-C16 أولفينات أولة او أولفينات منهم ، أيضاً منتجات التفاعـــل البولميريـــة أو الأوليجومرية طويلة السلسلة المنتهية بفنيل الت تكونت خلال البلمرة . يفضل من الأولفينـــات الأولية الإيثيلين ، بوربين ، ١- بيوتين ، ٤- مثيل بنتين -١ ، ١- هكـــسين ، ١- أوكتـــين وتوليفات من الإيثيلين و/أو بروبين مع واحد أو أكثر من تلك الأولفينات الأولية الأخرى .

تشمل أحاديات الأصل الأخـــرى المفضلة ستايرين ، ستابرينات مـــستبدلة بهـــالو أو ألكيل ، رباعي فلورو إيثيلين ، فينيل (متعدد الإيثيلين) حلق بيتين ، ١ ، ٤- هكساداين ، ثنائي حلق البنتاداين ، ايثيلدين ، نوربورنين و ١ ، ٧- وكتاداين . يمكن أيضاً توظيف خلطات من أحاديات الأصل السابق ذكرها .

تشمل المجموعة المفضلة من احاديات الأصل الإسهامية الأولفينية لعمليـــات البلمـــرة بحيث يكون الإثيلن احادي الأصل بروبين ، ١- بيوتين ، ١- بنتين ، ٤- ميثيل ، ١- بنتين ، ١- هكسين ، ١- هيبتين ، ١- اوكتين ، ١- نونين ، ١- ديكين ، ١ ، ٧- أوكتاداين ، ١ ، ٥- هكساداين ، ١ ،٤- بنتاداين ، ١ ، ٩- ديكاداين ، إيثليـــدين نوربـــورنين ، ســـتايرين أوخليط منهم . في عمليات البلمرة التي يكون فيها البروبين هي الأحادي الأصـــل ن تكـــون أحاديات الأصل الإسهامية المفضلة نفسها السابقة الذكر ، لكن بغـــدخال الإيـــثلن بـــدلاً مـــن البروبين .

يمكن للأولفينات الأولية عظيمة الجزئي طويلة السلسلة ان تنتهي بفينيل (متعدد الإيثلن) بقايـــا بوليمرية تكونت داخل التفاعل خلال تفاعلات بلمرة المحلول المستمرة .

تحت ظروف تشغيل مناسبة مكن لتلك الوحدات عظمة الجزئي طويلة السلسلة ان تبلمر إلـــي المنتج البوليمري سوياً مع الإثيلن والأولفينات أحادية الأصل قصيرة السلسلة الأخرى لتعطـــي كميات قليلة من التفرغات طويلة السلسلة في البوليمر الناتج .

عامة ، مكن إنجاز البلمرة عند ظروف معروفة جيداً في المجال مسبقاً لتفاعلات بلمرة الـــ Ziegler – Natta أو نوع Kaminsky – Sinn .

يمكن توظيف المعلق ، المحلول ، المستعلق ، طور غازي أ، الضغط العالي في صورة تشغيلية او بصورة مستمر وبأي ظروف تشغيل أخرى إا كان مرغوباً .

تم وصف أمثلة لتلك العمليات البلمرة المعروفة في WO ٨٨/٠٢٠٠٩ ، ٥,٠٣٢,٦٥٢٠ ، ٥٨٨,٧٩٠ ، ٤٠٥,٩٢٢,٤ ، ٠٨٤,٥٣٤٠ ، U.S.Pat NoS. ٥ ، ٥٢٢,٩٨٧ ، ٦٤٧,٤ ، ٤٠,٥٦٤ ، ٣٩٩ ، ٥٤٣ ، ٤ .

والذي تم إدراجها هنا علي سبيل المرجع .

تكون درجات الحرارة المفضلة للبلمرة من صفر – ٢٥٠ درجة سيلزيس ويفضل للضغط المطلوب للبلمرة أن يكون من الضغط الجوي إلي ٣٠٠٠ ضغط جوي .

من المفضل ان تجري العملية لهذا الاختراع في مفاعل واحد ، كون لديه وعاء تفاعل واحد او اثنين او اكثر فنتاج نفس التركيبة البولمرة المتساهمة لعديد الأولفينات polyolefins بصورة أساسية .

إذا فعمليات البلمرة لهذا الاختراع لا تنتج خلطات ، او عندما يستخدم اكثر من وعاء واحد فان ذلك لا يتطلب الخطل لضرورة إنتاج تركيبات بوليمرية متساهمة عديدة الأولفينات متجانسة .

تكون النسبة المولارية للمادة المحفزة : المركبات الموظفة القابلة للبلمرة في أغلب تفاعلات البلمرة من ١٠$^{-١٢}$: ١ إلي ١٠$^{-١}$: ١ ، يفضل أكثر ان تكون من ١٠$^{-١٢}$: ١ إلي ١٠$^{-٥}$: ١ .

تكون المذيبات المناسبة للبلمرة عن طريق عملية المحلول سوائل خاملة غير متناسقة . تشتمل الأمثلة علي هيدروكربونات مستقيمة ومتفرعة السلسلة مثل أيزوبيوتان ، بيوتان ، بنتان ، هكسان ، هيبتان ، أوكتان والخليط منهم ، هيدروكربونات حلقية وأليفتية حلقية مثلي حلقي الهكسان ، حلقي الهيبتان ، ميثيل حلقي الهكسان ، ميثيل حلقي الهيبتان والخليط منهم ، هيدروكربونات عديدة الفلورة مثل بيرفلورناتيد C_{10-4} ألكانات ، والمركبات الأورماتية والورماتية المستبدلة بألكيل . مثل بنزين ، تولوين وزيلين . أضاً المذيبات المناسبة الأولفينات السائلة الت تعمل كأحاديات الأصل او كأحاديات الأصل الإسهامية بما فيها غيثيلين ، بروبيلن ، ١– بيوتين ، بيوتادايين ، ٤– ميثيل ، ١– بنتين ، ١ ، ٤– هكساداايين ، ١ ، ٧– وكتادايين ، ١ ،٩– ديكادايين ، ١– وكتن ، ١– ديكين ، ستارين ، ثنائي فينل بنزين ، ايثيلدين

نور بورنين ، لل بنزين ، فينل تولوين (باشتمال جميع المتماثلات وحدها او في مزيج) ، ٤- فنيل حلقي هكسين وفنيل حلق هكسان ، الخليط من السوائل السابقة يكون أيضاً مناسب .

تشتمل احد عمليات البلمرة بصورة اختيارية علي أحتكاك واحد أو أكثر من الأولفينات الأولية مع المادة المحفزة في مذيب داخل واحد او أكثر من الخزنات المقلبة باستمرار او مفاعلات أنبوبية ٥,٢٧٨,٢٧٢ و ٥,٢٧٢,٢٣٦ U.S. Pat. Nos . تتعلق ببلمرة الأولفينات في المحلول وتم إدراجهم هنا علي سبيل المرجع .

يمكن توظيف عملية الاختراع الحالي للاستفادة في الطور الغازي للبلمرة المتساهمة للأولفينات . حيث ان عمليات الطور الغازي لبلمرة الأولفينات خاصة البلمرة المتجانسة والبلمرة المتساهمة للإيثيلن والبروبيلين والبلمرة المتساهمة للإيثلن باولفينات اولية أعلي مثل ١- بيوتين ، ١- هكسين ، ٤- ميثيل -١- بنتين معروفة جيداً في المجال . تستخدم تلك العمليات تجارياً علي نطاق واسع لتصنيع عديد الإيثيلين polyolefin عالي الكثافة (HDPE) ، عديد الإيثيلن متوسط الكثافة (MDPE) ، عديد الإيثيلين منخفض الكثافة الخطي (LLDPE) وعديد البروبلين .

يمكن لعملية الطور الغازي الموظفة ن تكون مثلاً من النوع الذي يستخدم مقلب الطبقات الميكانيكي او مائع الطبقات الغازي كمنطلق لتفاعل البلمرة . لعلملية المفضلة هي التي يجري فيها تفاعل البلمرة في مفاعل البلمرة الأسطواني الراسي الذي تحتوي الطبقة المائعة فيه علي الجسيمات البوليمرية مسندة فوق شرحة مثقبة ، شبكة مائعة الغاز المائع.

الغاز المستخدم لتمييع الطبقة يشتمل علي أحادي الأصل او علي أحاديات الأصل المطلوب بلمرتهم ويعمل أضاً كوسط لتبادل الحرارة بحيث يزيل حرارة التفاعل من الطبقة . تخرج الغازات الساخنة من أعلي المفاعل عادة عن طريق نطاق التهدئة والمعروف بنطاق تقلل السرة وذلك لاتساع قطرة عن الطبقة المكائعة حيث تاخذ الجسيمات الدقيقة التي جلبت في تيار الغاز لغفرصة ان تجنذب وترجع إلي الطبقة . استخدام اعصار حلزوني سيفيد أيضاً في إزالة الجسيمات الدقيقة من تيار الغاز الساخنة. ثم يعاد الغاز طبيعياً إلي الطبقة باستخدام منفاخ او مكبس وواحد او أكثر من المبادلات الحرارية لإزالة غاز حرارة البلمرة .

هناك طريقة مفضلة لتبريد الطبقة ، بالإضافة للتبريد بالغاز المعاد المبرد ان يتغذي الطبقة بسائل طيار ليعطي تأثير تبريد بالبخر ، يمكن للسائل الطيار الموظف لهذه الحالة ان يكون مثلاً سائل طيار خامل مثلاً ، هيدروكربون مشبع لديه عدد ذرات كربون من ٣ الي ٨ تقريباً

ويفضل ان تكون من ٤ : ٦ في حالة ان احادي الاصل او احادي الاصل الاسهامي نفسه سائل طار او يمكن تكثفه لمثل هذا السائل ، فمن المناسب ان تغذي الطبقة به ليعطي تاثير التبريد المبخر . أمثلة لاحاديات الاصل الاوليفينية التي تظف لهذه الطريقة هي الاولفينات التي تحتوي تقريباً علي عدد من ٣ الي ٨ ذرة كربون ، فضل من ٣ الي ٦ ذرة كربون .

يتبخر السائل الطيار في الطبقة المائعة الساخنة ليتكن غاز يختلط بالغاز المانع . في حالة اذا كان السائل الطيار هو احادي الاصل او احادي الاصل الاسهامي فسوف يتعرض للبلمرة داخل الطبقة ثم يظهر السائل المبخر من الفاعل كجزء من الغاز المعاد الساخن حيث يدخل التضاغط/ المبادل الحراري والذى يعتبر جزء من دائنة الاعادة . يبرد الغاز المعاد داخل المبادل الحراري وفي حالة انخفاض درجة حرارة الغاز تحت مستوي نقطة الندي سيترسب السائل من الغاز ويفضل ان يتم اعادة هذا السائل باستمرار الي الطبقة المائعة يمكن اعادة السائل المترسب الي طبقة التفاعل حيث تحمل علي تيار الغاز المعاد .

هذا النوعه من العمليات تم وصفه علي سبيل المثال في براءة الاختراع الاوروبية ٨٩٦٩١.

براءة الاختراع الامريكية رقم ٤,٥٤٣,٣٩٩ w/o ٢٥٤٩٥ / ٩٤

براءة الاختراع الامريكية رقم٥,٣٥٢,٧٤٩ وتم ادارجهم في هذه البراءة علي سبيل المرجع . يعتبر عزل السائل من تيار الغاز المعاد واعادة حقنة داخل طبقة التغلغل طريقة مميزة لاعادة السائل الي طبقة التفاعل حيث فضل استخدام طويلة تولد قطرات دقيقة من السائل داخل طبقة التفاعل . هذا النوع من العمليات تم وصفع في كيماويات BP , w/o ، ٩٤/٢٨٠٣ والذي تم ادراجها هنا علي سبيل المرجع .

يتم تحفيز تفاعل البلمرة الحادث في الطبقة المائعة الغازية بالاضافة المستمرة او شبه المستمرة للمخفز . هذه المحفزات يمكن دعمها باستخدام موا داعمة عضوية او غير عضوية كما هو موضح سابقاً . يمكن ايضا ان يتعرض المحفز الي خطوة قبل البلمرة . علي سبيل المثال يتم بلمرة كمية قليلة من احادي الاصل الاولفيني في مخفف سائل خامل ليعطي خليط محفز يشتمل علي جزئيات الحافز المصورة داخل جزئيات احادي لاصل الاوليفيني يتم انتاج البوليمر مباشرة داخل الطبقة المائعة عن طريق البلمرة التساهمية المحفزة لاحادي الاصل ع واحد او اكثر من المركبات الاحادية الاسهامية بالجزئيات المائعة للمحفز والمحفز المعلوم او ما قبل البوليمر داخل طبقة التفاعل – يتم تحقيق بداية البلمرة عن طريق استخدام طبقة من

جزئيات البوليمر سابقة التحضير والتي يفضل ان تكون مشابهة لعديد الاوليفن polyolefin المطلوب ثم يتم تهيئة الطبقة بالتحفيف بواسطة غازات اخري والتي يفضل وجودها في تيار الغاز المعاد مثل الغاز المخفف وعامل نقل السلسلة الهيدروجينية hydrogen او أي غاز مكثف خامل عند التشغيل مما في نمط تكثيف الوسط الغازي . يتم تفريغ البوليمر الناتج بصورة مستمرة او غير مستمرة من الطبقة المائعة حسب الرغبة.

يفضل ان تكون عمليات الوسط الغازي المناسبة لمزاولة هذا الاختراع عمليات مستمرة والتي تتحقق بالامداد المستمر للمواد المتفاعلة الي داخل نطاق التفاعل في المفاعل وازالة المواد الناتجة من نفس الطبقة . يعمل هذا علي تحقق بيئة مستقرة علي المجال الكبيرة في نطاق التفاعل .

يتم تشغيل الطبقة المائعة لعمليات الوسط الغازي نموذجا عند درجة حرارة اكبر من ٥٠ درجة سيليزية ويفضل ان تكون ما بين ٦٠ الي ١١٠ درجة سيليزية ويفضل بصورة اكبر ان تكون ما بين ٧ الي ١١٠ درجة سيليزية .

تعتمد النسبة المولارية النموذجية بين احادي الاصل الاسهامي واحادي الاصل المستخدمين في تفاعل البلمرة علي الكثافة المطلوبة للتركيبة المنتجة والتي هو حوالي ٠,٥ او اقل . ويفضل عند انتاج مواد ذات كثافة ما بين ٠,٩١ الي ٠,٩٣ ان تكون النسبة اقل من ٠,٢ ويفضل بصورة اكبر ان تكون اقل من ٠,٠٥ ويفضل وفي "تحديد توزيعات التفرع قصير السلسلة لبولمير الاثيلين التساهمي بواسطة التحليل الالي لتاثير ارتفاع درجة الحرارة علي الشطف التجرئ AUTO-ATREF جريدة علوم البوليمر التطبيقية دورية البوليمر التطبيقي ٢٥,٤٥ – ٣٧ (١٩٩٠) ATREF-DV هو نظام تحليلي ثنائي الكاشف قادر علي تجزئة البوليمرات شبه البلورية مثل عديد الاثيلين الخطي قليل الكثافة LLDPE كدالة لدرجة حرارة التبلور وفي ان واحد يحدد الوزن الجزيئي للاجزاء . فيما يتعلق بالتجزئية تحليل ATREF-DN هو تحليل مماثل لتحليل تاثير درجة الحرارة علي الشطف التجرئ المنشور في المقالات علي مدي ١٥ عام الماضية الاختلاف الاساسي هو ان تقنية ATREF يتم تطبيقها علي المدي الصغير ولا يتم فصل الاجزاء بصورة حقيقية.

يتم استخدام كاشف الاشعة تحت الحمراء وحيد التردد بدلاً من كاشف الكتلة الكروماتودجرافي السائل التقليدي في التحديد الكمي للتوزيع البلوري كدالة لدرجة حرارة الشطف يمكن ان يتحول هذا التوزيع الي أي عدد من المجالات التبادلية مثل تردد التفرعات

القصيرة وتوزيع احادي الاصل الاسهامي او الكثافة – وهكذا يمكن تفسير هذا التوزيع المتحول تبعا لبعض المتغيرات الهيكلية مثل محتوي احادي الاصل الاسهامي علي الرغم من ان الاستخدام الروتيني لـ ATREF-DV في مقارنة العديد من LLDPE'S يتم مباشرة في مجال درجة حرارة الشطف .

للحصول علي بيانات ATREF-DV يتم جمع جهاز لقياس اللزوجة متاح تجارياً خاصة المهني للتحليل الكروماتوجرافي السائل مثل VISKOTEK TN مع كاشف يمتلئ بالاشعة تحت الحمراء يتم استخدام هاذين الكاشفين سويا لحساب اللزوجة الداخلية لشاطف ATREF-DV ثم يتم تقدير لزوجة متوسط الوزن الجزئي للجزء المعطي باستخدام ثوابت MARK HOBWINK المناسبة اللزوجة الداخلية التابعة له والمعاملات المناسبة لتقدير تركيز الاجزاء D1/GM المارة خلال الكواشف وهكذا يعطي تقرير ATREF-DV التقليدي بيانات وزن الجزء البوليمري ولزوجة متوسط الوزن الجزيئي كدالة لدرجة حرارة الشطف ثم يتم حساب MPF من المعادلة المعطاه .

عامل تجزئة الوزن الجزئي .

يتم حساب عامل تجزئية الوزن الجزئي MPF من بيانات TREF/DV حيث تصف نسبة متوسط الوزن الجزيئي للاجزاء ذات المحتوي العالي من احادي الاصل الاسهامي الي متوسط الوزن الجزئي للاجزاء ذات المحتوي المنخفض من احادي الاصل الاسهامي . يعرف الحتوي العالي والمنخفض من احادي الاصل الاسهامي بكونهم تحت او فوق متوسط جرجة حرارة الشطف في مخطط TREF علي التوالي . وهكذا تقسم بيانات TREF الي جزئان متساويان في الوزن يتم حساب MPF من المعادلة التالية

والتي فيها MI هي لزوجة متوسط الوزن الجزئي و WI هي قاسم الوزن الطبيعي.

والذى يتم تعينهم بواسطة ATREF-DV باستخدام بيانات الرسم البياني N في الاجزاء فوق مستوي درجة حرارة الشطف بينما MJ هي لزوجة متوسط الوزن الجزئي و MJ هو

قاسم الوزن الطبيعي والذى يتم تعيينهم بواسطة ATREF-DV باستخدام الرسم البياني M في الاجزاء تحت مستوي درجة حرارة الشطف حيث يتم استخدام قواسم الوزن المذكورة فقط WJ WI , المقترنة ملزوجة متوسط الاوزان الجزئية > صفر في حساب MPF لاجراء حسابات محيحة مقبولة يجب ان يكون M,N > ٣ .

يفضل ان يكون MPF للتركيبة البوليمرية التساهمية لعديد الاولفيني الخاصة بهذا الاختراع > ١,١٥ ويفضل بصورة اكبر ان يكون > ١,٣ وفضل ان يكون > ١,٤ وفضل بصورة اكبر ان يكون > ١,٥ وبصورة اكثر تفضل > ١,٦ ويفضل ان يكون > ١,٧ .
طاقة التنشيط لمؤشر علي التفرع طويل السلسلة .

تم وصف اهمية وطرق قياس طاقة تنشيط السريان والتي تمثل تاثير الحرارة علي اللزوجة بصورة شاملة في (جيه ام ديلي وكي اف ويسبون " الخواص التدفقية للمنصهر ودورها في معالجة البلاستيك فان نوستراند رينولد نيويرك ١١٩٠). لعديد الاولفينات يتم استخدام معادلة ارهنيس بصفة عامة لوصف تاثير درجة الحرارة علي اللزوجة حيث T > TG + ١٠٠ أي ان درجة الانصهار اكبر من عامل تجزئية احادي الاصل الاسهامي GPC – FTIR يتم حساب عامل تجزئية احادي الاصل CPF من بيانات الرسم البياني GPC/FTIR والذى يصف نسبةمتوسط محتوي احادي الاصل في الاجزاء ذات الوزن الجزئيي المنخفض يعرف الوزن الجزئي العالي والمنخفض يكون فوق او تحت متوسط الوزن الجزيئي علي التوالي . وعلي هذا يتم تقسيم توزيع الوزن الجزيئي الي جزئان متساويان في الوزن يتم حساب CPV من المعادلة التالية

حيث CI هو القاسم المولاري لمحتوي احادي الاصل الاسهامي و WI هو قاسم الوزن الطبيعي والذى يتم تعينهم بواسطة GPC/FRIR باستخدام وحدة بيانات الرسم البياني NFTIR فوق مستوي متوسط الوزن الجزئي بينما CJ هو القاسم المولاري لمحتوي احادي الاصل

الاسهامي و WJ هو قاسم الوزن الطبيعي والذى يتم تعينهم بواسطة GPC/FRIR باستخدام وحدة بيانات الرسم الباني NFRIT تحت مستوي الوزن الجزئي بحيث يتم استخدام قواسم الوزن المذكورة فقط المقترنة بالقاسم المولاري المحتوي احاي الاصل الاسهامي في حساب CPF لاجراء حسابات مقبولة يجب ان يكون M,N وحدة بيانات FTIR الخاصة بالاجزاء ذات الوزن الجزئي تحت ٥٠٠٠ في الحسابات نتيجة للشك (الالتباس) المتواجد في هذه البيانات .

فضل ان يكون CPF للتركيبات البوليمرية التساهمية لعديد الاولفين الخاصة بهذا الاختراع > ارا وفضل بصورة اكبر ان يكون > ١,١٥ وبصورة اكثر تفصيل > ١,٢ ويفضل بصورة اكبر ان يكون > ١,٣ او يفضل بصورة اكثر تفصيل ان يكون > ١,٤ . ويفضل بصورة اكبر ان يكون > ١,٥ وبصورة اكثر تفضيل > ١,٦ .

ATREF-DV التحليل الالي لتاثير ارتفاع درجة الحرارة علي الشطف التجزئي باستخدام كاشف ثنائي .

ثم وصف ATREF-DV في براءة الاختراع الامريكية رقم ٤,٧٩٨,٠٨١ والتي تم ادراجها هنا علي سبيل المرجع . ٤٤١ (١٩٨٢) في براءة الاختراع الامريكية رقم ٤,٧٩٨,٠٨١ (هازلت وزملائه) اوفي براءة الاختراع الامريكية رقم ٥,٠٨٩,٣٢١ (كيوم وزملائه) . ثم تضمين هذه البراءة هنا علي سبيل المرجع .

يفضل ان يكون SCBDI او CDBI للتجانس الخطي او لبموليمر الايثلين/ الاولفينيات الاولية في الهطي المستخدم في الاختراع الحالي اكب رمن ٥٠٪ في التركيبات البوليمرية لعديد الاولفين في هذا الاختراع يكون التفرع طويل السلسلة اطول من التفرع قصير السلسلة وينتج هذا من ادماج (ادراج) واحد او اكثر من احادي اصل الاسهامي الاولفيني الاولي داخل هيكل البوليمر .

يظهر بوضوح التاثير التجريبي لوجود تفرعات طويلة السلسلة في البوليمرات الاسهامية لهذا الاختراع في كسن الخواص التدفقية والتي تظهر في طاقات تنشيط السريان العالية و العالي عن المتوقع من الخواص الهيكلية الاخري في البوليمرات .

قياس محتوي احادي الاصل الاسهامي بالنسبة الي لوغاريتم الوزن الجزئي بواسطة GPC/FTIR .

يتم قياس محتوي احادي الاصل الاسهامي كدالة للوزن الجزئي لجميع الطيفي بالاشعة تحت الحمراء لتحول فوريمر FTIR مع الاستشراب النفوري الهمي WATERS (GPC) عند درجة

حرارة ١٥٠ سيليزية تم وصف تحضير وعايرة وتشغيل هذا النظام مع طريقة لمعالجة البيانات سابقا في (ال جي روز وزملائه " وصف البوليمرات التساهمية لعديد الايثيلين باستخدام النظام المدمج GPC/FTIR في " وصف البوليمرات التساهمية " .

تقنية رابرا – شاوبري المملكة المتحدة و ١٩٩٥ و ISBN (١-٨٥٩٥٧-٠٤٨-٨٦)

. من اجل تحديد درجة تركز احادي الاصل الاسهامي في الجزء من البوليمر ذو اقصي وزن جزئي عالي . يتم استخدام GPC/FTIR في حساب الباراتر المسمي بعامل تجزئة احادي الاصل الاسهامي CPF ايضا يتم حساب MW, ,N باستخدام تقنيات قياسية من بيانات GPC ٥٠ الي ٩٩,٩ وعلي واحد او اكثر من احادي الاصل الاسهامي الاولفيني بنسبة مولارية من ٥٠ الي ٠,١ تحتوي التركيبة في صورتها المتبلمرة في احد التطبيقات المميزة علي الاثيلين كاحادي الاصل بنسبة مولارية من ٩٦ الي ٩٩,٩ وعلي واحد او اكثر من احادي الاصل الاسهامي الاولفيني بنسبة مولارية من ٤ الي ٠,١ .

بصفة عامة يفضل ان تكون كثافة التركيبة من حوالي ٠,٨٧ الي ٠,٩٦ علي الرغم من انها قد تكون اكبر او اقل من هذا المدي ويفضل بصورة اكبر ان تكون الكثافة ما بين ٠,٩ الي ٠,٩٤ ويفضل من ٠,٩١ الي ٠,٩٢٥ ويفضل ان يكون للتركيبة منسب (مؤثر) انصهار من ٠,٠١ الي ١٥٠ و I21/IC > ٢٤ و MW/MN من حوالي ٢ الي ٣,٥ .

التركيبة البوليمرية التساهمية لعديد الاوليفين المفضلة هي التركيبة التي يكون فيها توزيع التفرعات قصير السلسلة متعدد الاوجه او التي يكون فيها توزيع الوزن الجزئي متعدد الاوجه .

تركيبة بوليمرية تساهية لعديد الاولفين اخري مفضلة هي التركيبة التي كثافتها ما بين ٠٩١ الي ٠,٩٢٥ والنسبة المولارية لاحادي الاصل الاسهامي الي احادي الاصل تكون اقل من ٠,٠٢ وبنسبة الهيدروجين hydrogen الي احادي الاصل تكون اقل من ٠,٠٢ ويتم انتاجها في نطاق تفاعل درجة حرارته ٧٠ درجة سيليزية او اعلي – يتم وصف تجانس البوليمرات بصورة نموذجية عن طريق SCBDI (مؤشر التوزيع التفرع قصير السلسلة) او CDBI (مؤشر توزيع الفرع للتركيبة) .

ويعرف بالنسبة المئوية لوزن جزئيات البوليمر والتي تحتوي علي احادي الاصل . الاسهامي في حيز ٥٠٪ من متوسط المحتوي الكلي لاحادي الاصل الاسهامي يتم حساب BCBDI لبوليمر سهولة من البيانات التي يتم الحصول عليها من تقنيات معروفة في المجال

مثل علي سبيل المثال تاثير ارتفاع درجة الحرارة علي الشطف التجزيئي (يتم اختصاره هنا بـ TREF) والذى تم وصفه في وايلر وزملائه جريدة علم البوليمر . الفيزياء البوليمرية جعله عدد ٢٠ صفحة بصورة اكثر تفصيلا ان تكون اقل من ٠,٢ ويمكن ان تكون اقل من ٠,٠٢ ويفضل بصورة اكثر تفضيلاً .

القيم المذكورة سابقاً لمتغيرات العمليات تكون مناسبة لعمليات الوسط الغازي لهذا الاختراع وقد تكون مناسبة للعمليات الاخري المهيئة لتطبق هذا الاختراع .

تم وصف عمليات الوسط الغازي والتي توظيفها للاستخدام عمليات هذا الاختراع في العديد من البراءات واصدارات البراءات علي وجه الخصوص براعاة الاختراع الامريكية ارقام ٤,٥٨٨,٧٩٠ / ٤,٥٤٣,٣٩٩ / ٥,٣٥٢,٧٤٩ / ٥,٤٣٦,٣٠٤ / ٥,٤٠٥,٩٢٢ / ٥,٤٦٢,٩٩٩ / ٥,٤٦١,١٢٣/ ٥,٤٥٣,٤٧١ / ٥,٠٣٢,٥٦٢ / ٥,٠٢٨,٦٧٠/ ٥,٤٧٣,٠٢٨ / ٥,١٠٦٨٠٤.

وتطبيقات براءات الاختراع الاوروبية ٦٥٩,٧٧٣ / ٦٩٢,٥٠٠ وتطبيقات W/O PC ٢٩٠٣٢/ ٠,٩٤ WO ٩٤/٢٥٤٩٧ و WO ٠,٩٤ /٢٥٤٩٥ WO ٠,٩٤/٢٨٠٣٢ WO ٠,٩٤/١٣٣٠٥ ٠,٩٥ و WO ٩٤/٢٦٧٩٣ WO ٩٥/٠٧٩٤٢ . ويتم ادراجهم جميعا هنا علي سبيل المرجع

يفضل ان تحتوي التركيبة البوليمرية التساهمية لعديد الاولفين لهذا الاختراع في صورتها المتبلمرة علي الايثيلين كاحادي الاصل بنسبة مولارية من يمكن التعبير عن تاثير درجة الحرارة علي اللزوجة بواسطة معادلة ارهنين والتي فيها تتبع طاقة التنشيط عامل التغير AT المستخدم في تحديد المنحني الرئيسي للمواد بانطباق الحرارة – الزمن لا تعتمد قيم عامل التغير AT علي الوزن الجزئي وتوزيع الوزن الجزئي .

(دابليو – دابليو – جريزلي) المرونة لزوجة والتدفق في مصهرات البوليمر والمحاليل المركزة وفي جيه أي مارك وزلائه اصدار " الخواص الفيزيائية للبوليمر " ٢ ايه اس سي ينيورك ١٩٩٣ .

في جيه وانج وار اين بورتر " سلوك اللزوجة الحراري في منصهرات البولمير" ريوك اكتا ١٩٩٥ ٣٤,٤٩٦ .

وفي ار اس بورتر وجيه بي نوكس وجيه اف جونسون "السريان وطاقة التنشيط في منصهرات عديد الايثلين المتفرع " وترانس سوك ريول ١٩٦٨ و ١٢,٤٠٩ .

وتبعا لذلك لا تعتمد طاقة التنشيط علي الوزن الجزئي او توزيع الوزن الجزئي في البولميرات التي تتبع علا قة ارهنيس بين عوامل التغير والحرارة العكسية اخرون مثل.

(في ارو داجو زملائه "خواص البوليمرات اليهيدروكربونية المتبلورة وغير المتبلورة خواص التدفق الانصهاري لعديد البوتاماين المختز الخطي والمتفرع النجمي" جريدة علوم البوليمر واصدار الخواص الفيزيائة للبولمير ١٩٧٩ ١٧,١٢٢٣ او ضحوا ان طاقات التنشيط العالية ١٠- ١٨ كيلو كالوري / مول لعديد البوتادين ذو التفرع طويل السلسلة مقارنة يمثلانها في عديد الايثلين الخطي ٦,٤ كيلو كالوري / مول ترجع الي التفرع طويل السلسلة يرجع التنوع في طاقة التنشيط للعينات المتفرعة طويلة السلسلة الي التنوع في متوسط اطوال الافرع .

تعيين طاقة التنشيط:

استقرار العينات :

يتم استلام العينات في صورة غير مستقرة يتم تثبيت العينات باستخدام عبوة الاستقرار : ١٢٥٠ زء لكل مليون ستيرات الكالسيوم و ٥٠٠ جزء لكل مليون ارجانوكس و ٨٠٠ جزء لكل مليون PEPQ يتم اذابة عبوة الاستقرار في الاسيتون ثم درجة حرارة تحول الزجاج ز TG بـ ١٠٠ درجة) اذا كانت هذه المبتاينة غير صحيحة يتم استخدام معادلة WLF وليام – لاندل – فيري لوصف تاثير درجة الحرارة علي اللزوجة – لقد تم التحقق من ان البوليمرات المتفرعة طويلة السلسلة لها طاقات تنشيط اعلي من البوليمرات الخطية المقابلة . هذه المقارنات ظهرت في البوليمر المتجانس لعديد الايثلين – والذى فيه طاقة التنشيط للمبولمير المتجانس الخطي ٦,٥ كيلو كالوري / مول مقارنة بطاقة تنشيط البوليمر المتوفرع طويل السلسلة والتي تتراوح من ١٢ الي ١٤ كيلو كالوري / مول والمنتج بعملية شقوق حدة عالة الضغط . عندما يتم استخدام تقنية طاقة التنشيط كمؤشر علي التفرع طويل السلسلة . يجب الاخذ في الاعتبار مصادر العوامل الخارجية مثل التصالب وتاثيرات محتوي احادي الاصل الاسهامي او الشوائب مثل بقايا المحفز المساعد .

البوليمرات التساهمية لعديد الاولفين . مع الاخذ في الاعتبار التاثيرات الموصوفة في الفقرة السابقة . تعتبر طاقة التنشيط بقيمة حوالي ٨ كيلو كالوري/ مول او اكثر مع I21/ I2 اكبر من المتوقع من الخصائص الهيكلية الاخري مؤشر علي وجود تفرع طويل السلسلة وتشير بصفة خاصة طاقة تنشيط يقيمة حوالي ١٠ كيلو كالوري/ مول او اكثر مع I21/ I2

اكبر من المتوقع من الخصائص الهيكلية الاخري للتركيبة الي وجود تفرعات طويلة السلسلة بصورة مؤكدة .

يفضل ان تحتوي التركيبات البوليمرية التساهمية لعديد الاولفين المفضلة في اخد التطبيقات هذا الاختراع علي الاقل علي حوالي ٠,٠١ تفرعات طويلة السلسلة لكل ١٠٠٠ ذرة كربون علي امتداد هيكل البوليمر . ويفضل بصورة اكبر ان تحتوي علي الاقل علي حوالي من ٠,٠١ الي ٨ تفرعات طويلة السلسلة لكل ١٠٠٠ ذرة كربون علي امتداد هيكل البوليمر وبصورة اكبر تفضل علي حوالي من ٠,١ الي ٣ تفرات طويلة السلسلة لكل ١٠٠٠ ذرة كربون علي امتداد هيكل البوليمر ويفضل ان تحتوي علي حوالي من ٠,٠١ الي ١ تفرعات طويلة السلسلة لكل ١٠٠٠ ذرة كربون علي امتداد هيكل البوليمر ويظل مفضلاً ان تحتوي علي حوالي من ٠,٠٢ الي ٠,٥ تفرعات طويلة السلسلة لكل ١٠٠٠ ذرة كربون علي امتداد هيكل البوليمر . يجب الفهم انه عندما يتم قياس التفرع طويل السلسلة ببعض التقنيات التجريدية مثل NMR الرنين النووي المغناطيسي تكون قيم المدي المذكورة هي ارقام التفرعات طويلة السلسلة لكل ١٠٠٠ ذرة كربون .

تضاف بهدوء فوق العينة ثمتوضع العينة في فرن حراري فراغي حيث يتم تحففها عند درجة حرارة ٥٠ الي ٦٠ سيليزية حتي تمام جفاف العينة (تقريبا لمدة يوم) . قولبة العينات (صياغتها علي شكل قالب) .

يتم قولبة كل العينات بالكبس باستخدام مكبس ساخن MTP.A رباعي الضلوع قبل اختبار التدفق . يتم استخدام صينية تحتوي علي العينات حيث تنقل العينات من والي الكس . يتم وضع طبق معدني علي اصينية ويوضع فرخ مايلار فوق الطبق النحاسي يتم استخدام رفادات للعينة والتي سمكها من ٢-٣ مللي وقطرها اكبر من ١ انش قليلا علي هيئة قرص دائري تملأ هذه الرفادات بالعينة حيث يستخدم حوالي ٨ رفادات في كل قولية في حالة الحاجة الي العديد من الاقراص للعينة المعطاة يتم استخدام رفادة ذات قطر ٣ انش يتم وضع قطعة اخري من مايلار فوق العينة ويوضع فوقها طبق معدني توضع صينية العينات بين الاطباق رباعية الضلوع والمسخنة عند درجة حرارة ٣٥٠ وهرنهليت – يتم تجميع (ضغط) الاطباق رباعية الضلوع سويا لمدة ٥ دقائق بقوة تساوي ١٥٠٠ باوند يتم ازالة الصينية من المكبس وتترك حتي تبرد يستخدم مثقاب قوسي ذو قطره ٢٥ مليمتر لتقطيع العينات لاختيار التفدق .

اختبار التدفق :

يتم اجراء اختبار التدفق علي مقياس التدفق RMS-800 باستخدام اطباق متوازنية قطرها ٢٥ ملليمتر في النمط المتحرك قبل اجراء تجارب طاقة تنشيط السريان يتم عمل تجربتي احتراف الشد (المط) لتحديد نسبة الشد اللازمة في اجراء تجارب طاقة التنشيط ولهذا يحدث الاختبار في المنطقة المرنة اللزجة الخطية وتكون اشارات عزم اللي واضحة يتم اجراء احد تجارب احتراف الشد عند اعلي درجة حرارة للاختبار (٢١٠ درجة سيليزية) عند تردد منخفض ٠,١ (راد / ثانية) لتحديد اقل نسبة مئوية للشد لازمة لتوليد اشارة واضحة لعزم اللي بينما تجري التجربة الاخري لاحتراف الشد عند اقل درجة حرارة للاختبار (١٧٠درجة سيليزية) عند اعلي تردد ممكن (١٠٠ راد/ ثانية) لتحديد اقصي نسبة مئوية للشد مسموحة للبقاء في حيز المنطقة المرنة اللزوجة الخطية بصفة عامة تتراوح بين النسبة المئوية للشد ما بين ١٠-٣٠٪ تبعا للوزن الجزئي / صلابة العينة .

يتم تعيين طاقات التنشيط بتحقيق تردد احتراف من ١٠ الي ٠,٠١ (راد / ثانية) عند خمسة نقاط لكل عقد (عشرة) عند درجات حرارة ١٧٠,١٩٠,٢١ سيليزية مع النسبة مئوية للشد المحددة سابقا – يتم استخدام قرص او لويحة من المادة ٢٥ ملليمتر قطر لكل تجربة . يتم تحليل بيانات التدفق باستخدام برنامج مقياس التدفق RHIOS ٤,٤ يتم اختيار الظروف التالية من منحني الزمن – درجة الحرارة المنطق T-T وتحديد طاقات تنشيط السريان EA تبعا لمعادلة ارهنيس EA/RT اس = شف والتي تربط عامل التغير AT بطاقة التنشيط E حيث R هو الثابت العام للغازات و T هي درجة الحرارة المطلقة) .

طريقة التغير	D2
دقة التغير	عالبة
الاحصاء	شريحي

تتم اجراء كل القياسات عند درجة حرارة ١٩٠ سيليزية درجة حرارة مرجعية . يفضل ان تكون للتركيبات البوليمرية التساهمية لعديد الاولفين لاحد التطبيقات المميزة لهذا الاختراع طاقة تنشيط سريان علي الاقل ٨ كيلو كالوري / مول ويفضل بصورة اكبر ان تكون علي الاقل ١٠ كيلو كالوري / مول وبصورة اكثر تفضيل ان تكون علي الاقل ١٢ كيلو كالوري/ مول وبصورة اكثر تفصيل ان تكون علي لاقل ١٥ كيلو كالوري/ مول .

قد يتم مزج التكريبات البوليمرية التساهمية لعديد الاولفين الخاصة لهذا الاختراع مع العديد من الراتنجات الاخري لتحقق توازن في الخواص الفيزيائية اولاسباب اقتصادية . بصفة

عامة يتوقع ان تكون الخواص الفيزيائية للمزيج هـي ادراج مـوزون للخـواص الفيزيائيـة لمكونات المزيج – مع توقع انحراف كبير لخطية العلاقة عندما تكون نـسبة احـد مكونـات المزيج الي الاخر صغيرة الي حد ما .

ويفضل ان يشتمل المزيج الخاص بهذا الاختراع علي اثبت او اكثر مـن المكونـات الراتنيجة (أ) و (ب) حيث يشتمل الخليط علي أ بنسبة ١٪ الي ٩٩٪ من الوزن ويشتمل علي واحد ان اكثر من الراتنجات المختلفة عن المكون (أ) بنسبة ٩٩٪ الي ١٪ من الوزن قد يكون المكون (أ) هو احد التركيبات البوليمرية التساهمية لعديد الاولفين polyolefin الخاصـة بهـذا الاختراع بينما (ب) قد يكون احد الراتنجات الاخري المتوافقة مع المكون (ب) المكونات (ب) المفضلة هي عديد الاولفينات المتنوعة .

في احد التطبيقات حيث يفضل ان يسود المكون (ب) يشتمل المزيج علي المكون ٣٧ (أ) بنسبة من ١٪ الي ٣٠٪ من الوزن وعلي المكون (ب) بنسبة من ٩٩٪ الـي ٧٠٪ مـن الوزن والذى يمثل واحد او اكثر من الراتنجات الختلفة عن المكون (أ) في حالة تفضيل حدوث تفاوت كبير في كميات المكونات فيشتمل المزيج علي المكون (أ) في حالة تفـضيل حـدوث تفاوت كبير في كميات المكونات فيشتمل المزيج علي المكون (أ) بنسبة من ١٪ الي ١٥٪ من الوزن وعلي المكون (ب) بنسبة من ٩٩٪ الي ٨٥٪ من الوزن والذي يمثل واحد او اكثر من الراتنجات المختلفة عن المكون (أ) في تطبيق بديل حيث يفضل ان يسود المكون (أ) يـشتمل المزيج علي المكونات (أ) في تطبيق بديل حيث يفضل ان يسود المكون (أ) يـشتمل المـزيج علي المكون (أ) بنسبة من ٩٩٪ الي ٧٠٪ من الوزن وعلي المكون (ت) بنسبة من ١٪ الـي ٣٠٪ من الوزن والذى يمثل واحد او اكثر من الراتنجات المختلفة من المكونات (أ) بنسبة من ٩٩٪ الي ٨٥٪ من الوزن وعلي المكون (ب) بنسبة من ١٪ الي ١٥٪ من الوزن والذى يمثل واحد او اكثر من الراتنجات المختلفة عن المكون (أ) .

الامثلة

امثلة ١-٣ تمثل ثلاث عينات تم اخذهم علي ثلاثة ايـام متتاليـة خلالتـشغيلةالبلمرة الواحدة باستخدام نفس المادة المحفزة من اول التشغيلة لاخرها واساسي تم تثبيت نفس ظروف البلمرة من اول التشغيلة لاخرها .

تحضير المادة المحفز للامثلة ١-٣ :

(ا) معالجة السيليكا :

يوضع ١١٠ لتر من الهكسان في وعاء سعته ٢٤٠ لتر تحت نيتروجين ويضاف اليه ٠,٧٥ جم من STADIS. TM ٤٢٥ (تم تخفيضة ١ من الوزن في المائة في الهكسان) ٤٢٥ STADIS.TM هو هيدروكربون يستعمل اساساً كمقلاوم استاني وارد من DUPONT CHEMICALS فيضاف ٥ كجم من SYLOPOL T.CHEMICAL تم تجفيفها عند درجة حرارة ٢٠٠ سليزيس لمدة ٥ ساعات – ثم يضاف ١٥٠ مل ماء عند درجة حرارة الجو خلال مدة ساعة واحدة بعد ذلك نضيف ١٦,٦٧ مول من TEA عند درجة حرارة ٣٠ يليزيس خلال مدة ساعة واحدة بعد فترة ابقاء ٣٠ دقيقة ، تغسل السليكا ٦ مرات بـ لتر من الهكسان .

(II) تصنيع المادة المخفزة :

تجفف السليكا المعالجة كما سبق ويضاف ٢٥ لتر من التولوين ويضاف ٥٩,٥٩ لتر من مخلول التريس (بنتافولورفينيل) بورون في الهكسان (٣,١ من الوزن في المائة) عند درجة حرارة الجو خلال مدة ٣٠ دقيقة يضاف ٣,٣٨ لتر من محلول (ثلاثي بيوتل اميدو) رباعي ميثيل ايتا) C5 ME4 SIME2 NCME3 TIME2 حلقي البنتادايل) ثنائي ميثيل سيلان تيتنايوم ثنائي ميثيل) في الهكسان ١٢,٢٥ من الوزن في المائة ، عند درجة حرارة الجو خلال مدة ١٥ دقيقة . يتم ابقاء المادة المحفزة عند درجة حرارة ٢١٥ سليزيس لمدة ساعة واحدة بعد ذلك يضاف ٠,١٢٥ جم من STADIS. TM ٤٢٥ (مخفف ١ من الوزن في المائة من الهكسان) يجفف المادة المحفزة عند ٤٠ درجة سليزيس تحت فراغ (٢٠مم زئبق) ليعطي بودرة سائبة ذات لون بني/ امغر .

(III) البلمرة باستخدام مفاعل المستمر للامثلة ١-٣ :.

يغذي مفاعل مانع الطبقات المستمر قطره ٤٥ سم بالايثلين ، هيكسين عادي هيدروجين normal hydrogen ونيتروجين ، يزال المنتج البوليمري بصورة مستمو من المفاعل ظروف التشغيل وخصائص التركيب مسجلة بجدول ١ :

جدول ١

الاسم الرانتج	مثال ١	مثال ٢	مثال ٣	مثال ٤	مثال ٥	مثال ٦
i (٢,١٦) Dg/min	١,٣٦	٠,٨٥	٠,٩١	٠,٨٦	١,٢٠	٠,٧٧
i (٢١,٦) Dg/min	٤٣,٨	٢٦,٧	٢٩,١	٢٠,٩	٠٠	٠٠
الكثافة جم / سم ٣	٠٩٢٣٠	٠٩١٥٨	٠٩١٢٠	٠٩١٧٨	٠٩٢٠٠	٠٩١٥٣
Mw	٨٦٠٠	٩٥٤٠٠	٩٥١٠٠	٠٠٠	١٢٠٠٠٠	٩٤٥٩٢
Mw/mn	٢,٦٨	٢,٦٣	٢,١٩	٣,٤	٦	٣,٤٣
Ka,kcal/,al	١٣,١٥	١١,٠٧	١٠,٣١	٧,٣٩	١٩,٢	–
Cpf	١,٣٤	١,٢٤	١,٢٦	١,٢٢	١,١٢	١,٦٧
Mpf	١,٥٢	١,٥٢	١,٦٣	١,٨	١,٢٣	–
١,٢ اشارة dsc	١١٩,٨٦	١١٧,٩٩	١١٧,٩	–	–	–
الحرارة بسليزيس	٨٠	٨٠	٨٠	٧٠	٨٠	٦٥
الاحادي المساعد	١– هيكسين	١– هيكسين	١– هيكسين	١– هيكسين	١– هيكسين	١– هيكسين

نوع المادة المخفزة	احادي cp	احادي cp	احادي cp	احادي cp	ثنائي bridged cp	ثنائي bridged cp
المنشط	بوران	بوران	بوران	بوران	Mad	Mad
ظروف تشغيل الطور الغازي						
الضغط الكلي بار	١٦	١٦	١٦	٩	٢٠,٢	٢٠
الحرارة بسليزليس	٨٠,٥	٨٠	٨٠,٣	٧٠	٨٠	٦٥
ضغط cp ربار	٦,٧	٧,٢	٧,٢	٨	١١	١٢
ضغط h2/c2	٠,٠٠٣	٠,٠٠٣٢	٠,٠٠٣٣	٠,٠٠١٨	٠,٠٠١١	٠,٠٠٥
ضغط c6/c2	٠,٠٠٣٤	٠٠,٠٠٤٥	٠,٠٠٤٨	٠,٠٠٣٣	٠,٠١٢	٠,٠٩٩
الانتاج كجم/ ساعة	١٠	١٠	١٥	٠٠	١١	٠٠

مثال ٤ :

(i) معالجة السليكا :

يتم تحضير معلق من سليكا .esv (٧ كجمتم تحميصها سابقا عند درجة حرارة ٥٠٠ سليزيس لمدة ٥ ساعات) في ١١٠ لتر من الهكسان (٩,١ مول محلول بقوة ٠,٩٧٦ m) ببطء للمعلق المقلب علي مدي ٣٠ دقيقة مع تثبيت درجة الحرارة عند ٣٠ سليزيس . يقلب المعلق لمدة ساعتين بعدها . يرشح الهكسان وتغسل السليكا ٤ مرات بالهكسان بحيث يكون محتوي الالومنيوم في الغسيل الاخير اقل من اميليمول / لتر اخيرا.

يخفف المعلق في الفراغ عند درجة حرارة ٤٠ سليزيس ليعطي بودرة سائبة من السليكا المعالجة .

(ii) تصنيع المادة المحفزة :

يضاف ٥٥ مل من التولوين المقطر المجفف بالصوديوم الي ١٣ جم من بودرة السليطا المعالجة في فلاسكه ٢٥٠ مل ذات قاعدة مستديرة في صندوق قفاز نيتروجين جاف ضاف الي المعلق محلول من تريس خماسي فلورو فينلي بورون في تولين (٧,٦ مل ، ٧,٨٥ من الوزن ف المائة ، كثافة = ٠,٨٨) بسرنجة فيضاف محلول من (ثلاثي بيوتيل الاميلو) (رباعي ميثيل – ايتاه حلق البنتا داينيل) ثنائي ميثيل سيلان تيتلينوم – ايتا ٤ – ١,٣ بنتاداي اين في تولوين ٢,٦ مل ، ١٠,٧ من الوزن في المائة ، كثافة ٣٢٠,٨٨ جم/ مل) بسرنجة . برج المعلق جيدا لمدة ٥ دقائق ثم يجفف في الفراغ عند درجة حرارة ٢٠ سيلزيس ليعطي بودرة سائبة لونها اخضر فاتح .

(iii) البلمرة باستخدام مفاعل مائع الطبقات شبه مستمر :

تم تغذية المفاعل المانع الطبقات شبه مستمر قطرة ١٥ سم بالايثلين ، الهيكسس عادي الهيدروجين hydrogen والنيتروجين بدءاً بطبقة المنشأ من بودرة lldpe (حوالي ١كجم) يحقن المادة المحفظة وتجري عملية البلمرة لتزيد من الطبقة الي ٣,٥ كجم تقريباً يتم سحب المنتج تاركاً ١ كجم تقريباً من البودرة في المفاعل . خطوات البلمرة وسحب المنتج تجري ٥ مرات في الاجمالي لحصد منتج متكون في المنطقة يمثل ٠,٣ من الوزن في المائة للطبقة المبتدأ بها . المنتج بودرة بيضاء سائبة بكثافة الحجم ٠,٣٦ جم/ سم٣ متوسط المنتجة للمادة المحفزة كان ١٠٠٠ جم بوليمر/ جم محفز ظروف التشغيل وخصائص التركيب موجودة بجدول ١

الضغط الكلي	٩ بار
الحرارة	٧٠ درجة سليزيس
ضغط c2	٨ بار
ضغط hc/c2	٠,٠٠١٨
ضغط c6/c2	٠,٠٠٣٣

مثال ٤ أ :

(i) معالجة السليكا :

يتم تحضير معلق من سليكا wsv (سبق تفتيتها ٧ كجم عند درجة حرارة ٥٠٠ سليزيس لمدة ٥ ساعات) في ١١٠ لتر من هكسان في وعاء ٢٤٠ لتر تحت نيتروجين يضاف محللو م tea في الهكسان (٩,١ مول محلول بقولة m.976) ببطء للمعلق المقلب علي مدي ٣٠ دقيقة ، مع تثبيت درجة حرارة المعلق عند ٣٠ درجة سليزيس – يقلب المعلق لمدة ساعتين بعدها . يرشح الهكسان ، ويغسل السليكا ٤ مرات بالهكسان بحيث يكون محتوي الالومنيوم في الغسيل الاخير اقل من ميلليمول al / لتر – اخيرا يجفف المعلق في الفراغ عند درجة حرارة ٤٠ سليزيس ليعطي بودرة سائبة من السليكا المعالجة.

(ii) تصنيع المادة المحفزة :

ضاف ٥٥ مل من التولوين المقطر المجفف بالصوديوم الي ١٣ جم من السليكا المعالجة في فلاسكة ٢٥٠ مل بقاعدة مستديرة داخل صندوق قفاز نيتروجين جاف – يضاف الي المعلق محلول من تريس (خماسي فلوروفينيل) بورون في تولوين (٧,٦ مل ، ٧,٨٥ من الوزن في المائة ، كثافة ٠,٨٨ كجم / مل) بسرنجة فيضاف محلول من (ثلاثي بيوتيل اميدو) (رباعي ميثيل – ايتيه حلقي البنتادايئيل) ثنائي ميثيل سيلان تيتانيوم – ايتا ٤-٣ ميثيل – ٣,١ بنتاداي اين في تولوين (٢,٦ مل ، ١٠,٧ من الوزن بالمائة كثافة ٠,٨٨ جم / مل) يرج المعلق جيداً لمدة ٥ دقائق ثم يجفف في الفراغ عند درجة رارة ٢٠ سليزيس ليعطي بودرة سائبة لونها اخضر فاتح .

(iii) البلمرة باستخدام مفاعل مانع الطبقات شبه مستمر :

يتم تغذية تشغيلة مفاعل مانع الطبقات قطره ١٥سم بايثيلين الهكس عادي الهيدروجين normal hydrogen والنيتروجين بدءاً بطبقة المنشأ من بودرة lldpe (تقريباً ١كجم) تحقن المادة المحفزة وتجري عملية البلمرة لتزيد من كتلة الطبقة لتصل ٣,٥ كجم – يتم سحب المنتج تاركاً

١ كم تقريباً من البودرة في الكفاعل . تجري خطوات البلمرة وسحب المنتج ٥ مـرات فـي الاجمالي لحصد منتج متكون في المنطقة يمثل ٠,٣ في المائة من وزن الطبقة المبتدأ بها . يكون المنتج بودرة بيضاء سابئة بكثافة الحجم ٠,٣٦ / سم ٣ متوسط المنتجية للمادة المحفزة يكون ١٠٠٠ جم بوليمر / جم محفز تقريباً ظروف التشغيل وخصائص التركيب موجودة بدول (١)

الضغط الكلي	٩ بار
الحرارة	٧٠ درجة سليزيس
ضغط c2	٨ بار
ضغط hc/c2	٠,٠٠١٨
ضغط c6/c2	٠,٠٠٣٣

مثال (٥) :

تحضير المادة المحفزة في وعاء بمحيط جوي خامل سعة ١١٠ لتر يتم ضبطه تحـت محيط جوي خامل – يطبق الخلط بداخله باستخدام مقلب مجداف يعمل عند ٢٠ دورة / دقيقة – يضاف ٧,٥ مول من mao (١,٦ مول / لتر) في تولوين) عند درجة حـرارة الجـو – يضاف ٣,٨٨ لتر تولوين لشطف جهاز الافة .

ثم يضاف ١٠٠ ميليمول من ايثيلين bridged ثنائي (اندينيل) ثنائي كلوريد الزركونيوم مخففة بـ ٢,٣ لتر تولوين ثم يشطف لتر من التولوين – ترفع درجة الحرارة الي ٨٠٠ درجة سليزيس ونثبتها عند هذه القمة لمدة ساعة ثم نبرد الي درجة ٥٠ سليزيس ويضاف ٢ كجم من سليكا es70 (ثم تجفيفها لمدة ٥ ساعات عند ٨٠٠ درجة سليزيس) نرفع درجة الحرارة الي ٨٠ سليزيس ونثبتها عند هذه القيمة لمدة ساعتين ن يضاف ٠,٥ جم stadin tm.425 كمقـاوم ساتاني ف ٠,٥١ تولوين وتجفف المادة المحفزة عند درجة ٧٠ سليزيس تحت الفـراغ (٧٠٠ تورز) .

البلمرة باستخدام مفاعل مائع الطبقات المستمر لمثال (٥) :

يتم تغذية مفاعل مائع الطبقات المستمر ٤٥ سم بالايثلين الهكسين عادي الهيـدروجين normal hydrogen الونيتروجين – يزال المنتج البوليمري من المفاعل مـن خـلال صـمام ظروف التشغيل كما هو الاتي :

الضغط الكلي	٢٠,٢ بار
الحرارة	٨٠ درجو سليزيس
ضغط c2	١١ بار
ضغطhc/c2	٠,٠٠١١
ضغط c6/c2	٠,٠١٢

توجد خصائص التركيب بجدول ١ قيمة طاقة التنشيط موجوده بتحليل سريان التنشيط وكانت ١٩,٢ كيلو كالوري/ مول / مما يثير الي متفرع طويل السلسلة مميز .

مثال (٦) :

تحضير المادة المحفزة :

٥ تحضر المادة المحفزة في وعاء بمحيط جوي خامل سعته ١١٠ لتر يحفظ تحت محيط جوي خامل – يتم الخلط بواسطة مقلب مجداف يعمل عند ٢٠ دورة / دقيقة يضاف ٤٨,٨ مول mao (١,٨٥ مول/ لتر في التولوين) عند درجة حرارة الجو – ثم يضاف ٣,٨٨ لتر تولوين لشطف جهاز الاضافة – يضاف ٦٥٠ ميليمول من ايثلين bindged ثنائي (انديل) ثنائي كلوريد الزركونيوم مخفف في ٥ لتر تولوين بالاضافة الي ١,٢ لتر تولوين للشطف –

١٠ ترفع درجة الحرارة الي ٨٠ سليزيس وتحفظ عند هذه القيمة لمدة ساعة واحدة ثم تبرد الي ٥٠ درجة سليزيس ويضاف ١٣ كجم سليطا ESV (ثم تجفيفها عند ٨٠٠ درجة سليزيس) – ترفع درجة الحرارة الي ٨٠ درجة سليزيس ونحفظها عند هذه القيمة لمدة ساعتين يضاف ٠,٥ جم STADIS TM 425 كمقاوم استاتي في ٠,١١ من التولوين وتجفف المادة المحفزة عند درجة ٧٠ سليزيس تحت فراغ (٧٠٠ مم زئبق) .

١٥ البلمرة باستخدام مفاعل مائع الطبقات المستمر للمثال ٦ :

يتم تغذية مفاعل مانع الطبقات المستمر بقطر ٧٤ سم بـ ١ ثيلين هكسين عادي ، هيدروجين hydrogen ونيتروجين – يزال المنتج البوليمري من المفاعل من خلال صمام ظروف التشغيل كما هو آتي :

الضغط الكلي	٢٠,٢ بار
الحرارة	٦٥ درجو سليزيس
ضغط c2	١٢ بار
ضغط hc/c2	٠,٠٠٥
ضغط c6/c2	٠,٠٠٩

توجد خصائص التركيب بجدول ١ :

امثلة ١٠٠- ١٠٤ :

قد استخدم نفس صيغة المادة المحفزة وطريقة التخضير التي استخدموا للامثلة ١-٣ علي كل استخدام فقط ٣,٥ كجم من السليطا وتم تقليل بقية المكونات بالنسبة اذاً - اجريت البلمرة في نفس المفاعل مائع الطبقات المستمر بقطر ٤٥ سم ظروف التشغيل وخصائص التركيب مسجلة بجدول 1A .

في الجداول التالية تم قياس I21 - G21 باستخدام ASTM-1238 والكثافة بـ ١٥٠٥ - ASTMD .

جدول ١

الاسم الرانتج	مثال ١٠٠	مثال ١٠١	مثال ١٠٢	مثال ١٠٣	مثال ١٠٥	مثال ١٠٦	مثال ١٠٧
Dg/min (٢,١٦) ٠,٨٥	٠,٨٤	٣,٧٠	٣,٠٠	٢,٠٠	٠,٩٦	١,٤١	٠,٩٦
Dg/min (٢١,٦) ٢٧	٢٥,٦	٩٤	٧٨	٥٧	٢١,٧	٤٤	٢٤,٥
الكثافة جم / سم ٣ ٠٩١٧٠	٩١٦٠	٠٩٢٠٢	٠٩٢٠٠	٠٩١٧٨	٠٩١٦١	٠٩١٩٠	٠٩١٩٥
٧٨٩٠٠ Mw	٩٢٨٠٠						
٣,٢٤٦ Mw/mn	٣,١٣٥						
E٩ كيلو كالوري / مول ١٣,٤	١٤,٧	٨,٩	٧,٨	١٠,٢	٧,٦٦	١٣,٣	١١,١
١,٤ Cpf	١,٢٧	١,٤٤	١,٤	١,٣١	١,٣٨	١,٣٢	١,٣
١,٨٩ Mpf	١,٥٢	١,٨١	١,٨٤	١,٦٨	-	١,٥٤	١,٥٢
١,٢ اشارة dsc	١١٩,١٣	١١٩,٦٥					
الحرارة بسليزيس ٧٥	٨٠	٧٥	٧٥	٧٥	٧١	٧٥	٧٤

نـــوع المـــادة المخفزة	احادي cp	احادي cp	احادي cp	احادي cp	ثنائي bridged cp	ثنـــائي bridged cp
المنشط	بوران	بوران	بوران	بوران	بوران	بوران
ظروف تشغيل الطور الغازي						
الضغط الكلي بار ١٦	١٦	١٦	١٦	١٦	١٨	١٦
الحـــــرارة بسليزليس ٧٥	٨٠	٧٥	٧٥	٧٥	٧١	٧٥
ضغط cp ربار	٧,٤	٩	٩,٧	٩,٧	٨,٧	٦,٣
ضغط h2/c2	٠,٠٠٤	٠,٠٠٤٨	٠,٠٠٤٢	٠,٠٠٣٩	٠,٠٠١٩	٠,٠٠٢٥
ضغط c6/c2	٠,٠٠٣٢	٠,٠٠٣٢	٠,٠٠٣٤	٠,٠٠٣٥	٠,٠٠٣٩	٠,٠٠٣٦
الانتـــاج كجـــم/ ساعة	١٢	٩	١٣	١٢	٨	٦٥

تحضير المادة المحفزة لمثال ١٠٥ :

(I) معالجة السليكا :

يوضع ١١٠ لتر هكسان في وعاء ٢٤٠ لتر تحت نيتروجين ويضاف ٠,٧٥ جم مـن STADIS 425 وتخفيفـــه بالوزن في المائـــة هكســـان – يضاف ٢,٩ كجـــم ســليكا CORSSFIELD ES70 قد سبق تجفيفها عند درجة حرارة ٥٠ ســليزيس لمــدة ٥ ســاعات وتحتوي علي ١,١ ميليمول H5/G – يضاف ٣,٧٥ مول TEA عند درجة ٣٠ سليزيس خلال فترة زمنية ساعة واحدة – بعد فترة ابقاء ٣ دقيقة تغسل السليكا بالهكسان لازالة زيادات TEA ليصل معدل الالومنيوم المطلوب في الجزء الطاف لـــ ١ ميليمول / لتر هكسان .

(II) تصنيع المادة المخفزة :

تجفف السليكا المعالجة كما سبق ويضاف اليها ١٠,٤ لتر تولودين يضاف ٠,٢ مـن محلول ثلاثي (خماسي فلوروفينيل) بورون في ولوين (٧,٨٥ بالوزن٪) عند درجة حـرارة الجو خلال مدة ٣٠ دقيقة – فيضاف ٠,١٥ مول من ثلاثي بيوتيل اميدو) رباعي ميثيل – ايتا حلقي البنتاداينيل ثنائي مثيل سيلان تيتانيوم – ايتا٤ – ١ ن ٣ بنتادامين في تولـــوين (١٠,١٧ بالوزن ٪) عند درجة حرارة الجو خلال مدة ١٥ دقيقة ثم يضاف ٠,١٢٥ جم ٤٢٥ STADIS

مخفف الي ١٪ من الوزن في الهكسان) ثم يجفف المادة المحفزة عند درجة حرارة ٤٠ سليزيس تحت ضغط فراغ ٢٠ فم زئبق ليعطي بودرة سائبة لونها اخضر .

(III) البلمرة باستخدام مفاعل مائع الطبقات المستمر لمثال ١٠٥ :

يتم تغذية مفاعل مائع الطبقات المستمر بقطر ٤٥ سم بالايثلين الهكسيسن عادي الهيدروجين n-hydrogen والنيتروجين – يزال المنتج البوليمري باستمرار من المفاعل ظروف التشغيل موضحة بجدول IA .

مثال ١٠٦ :

تم استخدام نفس صيغة المادة المحفزة وطريقة التحضير كما استخدموا للامثلة ١-٣ للمثال ١٠٦ عل كل فقد استخدم ١٠ كجم سليكا وبالتالي سيزداد كميات جميع المكونات الاخري. أجريت البلمرة في مفاعل مائع الطبقات مستمرة قطره ٧٤سم ظروف التشغيل وخصائص التركيب مسجلة بجدول 1A .

مثال ١٠٧ :

قد استخدم نفس صيغة المادة المحفزة وطريقة التحضير لمثال ١٠٥ لتحضير المادة المحفزة لمثال ١٠٧ علي كل فقد استخدم ١٧ كجم سليكا وبالتالي ستزداد كميات جميع المكونات الاخري – اجريت البلمرة في مفاعل مائع الطبقات مستمر قطره ٧٤سم – ظروف التشغيل وخصائص التركيب مسجلة بجدول 1A .

امثلة مقارنة A-F :

امثلة للمقارنة AF هي خامات متاحة في السوق التجري تم اختبارها ومقارنتها تحت نفس الظروف للتركيبات (الامثلة ١-٦) .

بيانات الامثلةالمقارنة بجدول ٢

جدول٢

مقارن A	مقارن B	مقارن C	مقارن D	مقارن E	مقارنF
اسم المادة الراتنجية					
INNOVEX 7209					
(٢١,٦) Dg/min I ٠,٩٠	٤,٥٠	٠,٨٧	١,٠٠	١,٠٠	٠,٨٥
(٢١,٦) Dg/min i	–	–	–	–	–

مقارن A	مقارن B	مقارن C	مقارن D	مقارن E	مقارنF
كثافة جم/ سم ٠٩٢٠٠	٠٩١٧٠	٠٩١٧٠	٠٩٢٠٠	٠,٩١٥	٠٩٢٠٠
MW	–	١٢٤٢٠٠	١١٣١٠٠	٧٤٧٠٠	١١٨٧٠٠
MW/MN	٢,٣	٢,٩	٤,٠٣	٢,٢٤	٣,٣٦٣
Ea كيلو كللور/ مول ٦,٨٢	٨,٤٧	–	٧,٢٨	١٤,١	–
Cpf ١ >	–	١ >	–	١,٠٦	–
٠,٤٥ Mpf	١,١١	٠,٦١	٠,٦٢	٠,٧٣	٢,٣٢
Dsc peak,c	١١٦	١٢٤	١٢٢	–	–
الحرارة بسليزيس	–	–	١٩٥	–	–
الاحادي المساعد ٤-ميثيل	١-هكس	١-هكس	١-أوكتين	١-أوكتين	١-أوكتين
نوع المادة المحفزة التقليدي Zeigler-natta	ثنائي cp	التقليدي Zeigler-natta	التقليدي Zeigler-natta	احادي cp	
نوع ظروف تشغيل الطور الغازي	–	–	–	–	–
الحرارية يسليزس	–	–	–	–	–
ضغط ٢٢ بار	–	–	–	–	–
ضغط ٢٢/ ٢ h	–	–	–	–	–
ضغط ٢٢/٢٦	–	–	–	–	–
الانتاج كجم ساعة	–	–	–	–	–

المقارن A

هو InnovexTMV٢٠٩ / متاح في السوق التجار كمنتج طور غازي لعديد الإيثيلين تم إنتاجه من BP Chemicals باستخدام المادة المحفزة Zeigler – Natta التقليدية .

المقارن B

هو Exxon Exceed.TM.٤٠١ ، متاح في السوق التجاري كمنتج طور غازي لعديد الإيثيلين تم إنتاجه من Exxon Chemicals باستخدام المادة المحفزة ميتالوسينية (ملحوظة : تم تقييم عينة ثانية من هذه الخامة وتم تحديد قيمة Ea = ٧,٥٣ كيلو كالوري/مول وقيمة I٢١ = ٧٧,٩٢ I١٠ = ٢٧,٢٠ بالتالي قيمة I٢ / I٢١ = ١٧,٣ و I٢ / I١٠ = ٦,٠ بالإضافة إلي ان معدل القص الحرج عند لحظة التفتت الإنصهاري للسطح كن ٢٩٤ ثانية -١ عند ضغط القص ٢,١٥ × ١٠ /سم٢ وكان معدل القص عند لحظة تفتت انهضاري للجسيم في الإجمالي كانت ٧٩٥ ثانية . ضغط القص ٣,٤٥ × ١٠ / سم٢ هذه البيانات تدل علي غياب التفرع طويل السلسلة .

المقارن C

هو Nivapol TM.TD ٩٠٢ ، متاح في السوق التجاري كمنتج طور غازي لعديد الإيثيلن تم إنتاجه في .Novascor TM باستخدم المادة المحفزة Zeigler – Natta التقليدية .

المقارن D

هو DOWLEX.TM. ٢٠٥٦ A محلول ناتئ متاح في السوق التجاري لعديد الإيثلين تم إنتاجه من شركة DOW Chemical باستخدام المادة المحفزة Zeigler – Natta التقليدية .

المقارن E

هو AFFINITY.TM.FM ١٥٧٠ ، محلول ناتئ متاح في السوق التجاري لعديد الإيثيلين تم إنتاجه من شركة DOW Chemical باستخدام المادة المحفزة الميتالوسينية محكمة التصميم الهندسي .

المقارن F

هو عديد الإيثلين XU– ٥٩٠٠,٠٠ ، محلول ناتئ متاح في السوق التجاري تم إنتاجه من شركة DOW Chemical .

يلاحظ تحسن قابلية المركبات أمثلة ٢٩ (انظر الملاحظة ٥ بأسفل) و ٣ للمعالجة نتيجة لوجودمتفرع طويل السلسلة في البوليمر DOWLEX.TM ٢٠٥٦ A تم غنتاجه بعملية محلول باستخدام المادة المحفزة Zeigler – Natta التي لا تحتوي علي متفرع طويل السلسلة ، وجود متفرع طويل السلسلة يؤدي إلي قوة انصهار عالية التي تم قياسها بجهاز Goettfert Rheotens . البيانات مسجلة بجدول ٣ .

جدول ٣

DOWLEX.TM. ٢٠٥٦ A	مثال ٢٩	مثال ٣
خصائص المـــادة الراتنيجيـــة مؤشر الإنصهار / دقيقـــة ١,٠	١,١	٠,٩١
الكثافة جم/سم٣ ٠,٩٢٠	٠,٩١٥	٠,٩١٢
القابلية للمعالجة : تيار الموتور ، أمبير ٦٥	٥٣	٥٦
الصغط ، psig ٢٦٩٠	٢٦١٠	٢٧٧٠
قوة اللولبة ١٥	١٣	١٢
ثبات الفقاعة : قوة الإنصهار CN ٤	٩	٧
خصائص منع التسرب : القوة لمنع التسرب Ib ٤,٢	٤,٦	٤,٧
التمزيج نتيجـــة الحـــرارة Ib ٠,٤	٢,٧	٢,٨
تحمل الغشاء الطبقة : قوة استيعاب الرشق ٨٦	٨٥٠	٨٥٠

ملاحظات :

(١) غشاء خطي ٢,٥ إنش لولبة ، ٦- إنش توازي ٧٠ مللي فجوة ميتة .

١٢٠ Ib / ساعة معدل تشكيل البولمير .

(٢) قوة اصهار عند درجة ١٩٠ سيلزيس وبسرعة ١٢٠ ميليمتر / ثانية .

(٣) قوة انصهار ، قوة منع التسرب عند ١٢٠ درجة سيلزيس والتشريج بالحرار عند ١١٠ درجة سيلزيس .

(٤) قوة انصهار عند درجة اختيار "B" للرشق ١٧٠٩ – ASTM D .

(٥) خامة مثال a ٢ تم غنتاجها في التشغيلة التي أعطت الأمثلة ١-٣ بنفس اليوم كمثال ٢ ، لكن عند كفافة أقل .

تركبات البولمر المتساهم عديد الأوليفينات polyolefins لهذا الاختراع لها خصائص ميكانيكية مثل قوة استيعاب الرشق ، الخصائص المرئية وخصائص منع التسرب الحرار والت تفوق المركبات المنتجة بواسطة Zeigler المعروفة ذات الكثافة مقارنة (قريبة) .

أيضاً لهما مواطفات القابلية المعالجة والت تم قياسها ، مثل قوة الانصهار ، معدل سريان المنصهر والتي تفوق منتجات الميتالوسين المعروفة ذات الكثافة القريبة ومؤشر الانصهار ، خاصة في التطبيقات المفضلة أضاً عن خامات Zeigler المعروفة . ومركبات البوليمر المتساهم عدد الأوليفينات يقدم ميزة أخرى وهي تصنيعه باستخدام مادة محفزة واحدة في عملية مفاعل واحدة .

ان خامات الاختراع في التجسيم المفضل مكن تشكيلها من خلال مشكلات عديد الإيثيلين المعروفة باحتياجات للطاقة أقل ، ضغط للتشكيل أقل درجات حرارة للانصهار أقل عن منتجات Zeigler – Natta وميتالوسين المعروفة .

تم إنتاج اغشية ومواد .. اخرى للتصنيع بواسطة التركيبات البولميرية المتساهمة عديدة الأوليفينات polyolefins التي لديها قوة انصهار أكثر من CNN٤ يفضل أن تساوي او تزيد عن ٧ ويفضل أكثر أن تساوي أو تزيد عن ٩ ويفضل ان تكون قوة عدم التسرب أكثر من ٤,٢ Ib ، يفضل ان تساوي اوتزيد عن ٤,٦ ويفضل أكثر ان تساوي او تزيد عن ٤,٨ . التشريج بالحرارة يزيد عن ٠,٥ Ib ، يفضل ان يساوي أو يزيد عن ١,٠ Ib ، ويفضل أكثر ان تساوي أو تزيد ٢,٠ Ib . ثوة استيعاب الرشق مرغوباً فها أكثر من ١٠٠ جم ، أن تكون أكثر من ٢٠٠ جم ، يفضل ان تساوي و تزيد عن ٥٠٠جم ويفضل أكثر ان تساوي و تزيد عن ٧٠٠ ، وأكثر من ذلك أن تساوي او تزيد عن ٨٥٠ جم .

الخلط بين المركبات البوليمرية المتساهمة عديدة الأولفينات polyolefins وإيثيلين البوليمري المتجانس .

تم إنتاج خلطات المركبات البوليمرية المتساهمية عديدة الأولفينات لهذا الاختراع مع إيثيلين البوليمري المتجانس تحضير ودراسة عملية الأنبوب بالضغط العالي . لقبت المركبات البوليمرية المتساهمة عديدة الأولفينات بـــ L. ٢٢ من مثال ١٠٠ ولـــ L. ٢٣ من مثال ١٠١ تم مزجهم كل بمفرده مع راتنج الإيثيلين البوليمري المتجانس (LDPE.1I) عند درجات بين ٠ إلي ١٠٠ بالمائة . لا تحتوي أي من هذه الراتنجات علي إضافات مجية او مضادة الإنسداد ماعدا LDPE ٥٠١١ الذي تم تثبيته باستخدام ١٠٧٦ Irganox ٥٠٠ جزء في

المليون و مضاد اكسدة فينولي . مواصفات الراتنجات المستخدمة في الخلطات مسجلة بجدول ٤ .

جدول ٤

خصائص الراتنجات

الراتنج	مؤشر الإنصهار	الكثافة	الوصف
L. ٢٢	٠,٨٩	٠,٩١٦١	طور غازي – خطي جوهرياً إيثلين بوليمري .Insite TM
L. ٢٣	٠,٨٥	٠,٩١٧٧	طور غازي – مستقيم جوهرياً إيثلين بوليمري .Insite TM
٥٠١	١,٩٠	٠,٩٢٢٠	إيثيلين بوليمري متجانس عملية الأنبوب بالضغط العالي

٥ البيانات المرتبطة لمركبات الخلطات والخامات الغير مخلوطة موجودة لعينات من A إلي G بجدول ٥

تركيب الخليط

نسبة الراتنج بالوزن

عينات	L. ٢٢	L. ٢٣	LDPE
A	١٠٠	٠	٠
B	٩٠	٠	١٠
C	٢٠	٠	٨٠
D	٠	٠	١٠٠
E	٠	١٠٠	٠
F	٠	٩٥	٥
G	٠	٢٠	٨٠

خلط LDPE مع بوليمر مستقم جوهرياً ذات كثافة قليلة من هذا الاختراع يعطي تحسن في التشغيل بالنسبة للمركبات البوليمرية المتساهمة عديدة الأولفينات الغير مدمجة لهذا الاختراع نتيجة لزيادة كميات متفرعات طويلة السلسلة وكما سبق شرحه بتقليل أمبيرات وضغط المشكلات بالبثق .

البيانات المرتبطة بالتشغيل موضحة بجدول ٦ . الخلطات أيضاً تعطي تحسن ملحوظ في الماوصفات المرئية كما يوضح بتقليل الصنباب وازدياد الشفافية واللمعة نسبة إلي مركبات البولمرية المتساهمة عديدة الأولفينات polyolefins لهذا الاختراع غير المدمجة . مما كون واضح من بيانات جدول ٧ .

٥ جدول ٦

القابلية للمعالجة

ظروف التشكيل بالبثق

عينات	دورة كل دقيقة	lb / ساعة	درجة الإنصهار	أمبير	psi
A	٥٧,٢	١٢٠	٤٤٢	٥١	٢٢٦٠
B	٥٧,٦	١٢٠	٤٤٢	٥٥	٢٢٤٠
C	٥٤	١٢٠	٤٣٨	٣٦	١٣١٠
D	٥٨,٦	١٢٠	٤٣٤	٣٤	٩٩٠
E	٥٨,٩	١١٧	٤٤٢	٥٤	٢٥١٠
F	٥٨,٦	١١٩	٤٤٢	٥٥	٢٥٧٠
G	٥٣,٨	١٢٠	٤٣٨	٣٧	١٤٥٠

جدول ٧

المواصفات المرئية

العينات	الشفافية	اللمعة عند ٢٠ درجة سيلزيس	اللمعة عند درجة ٤٥ سيلزيس
A	٩١,٦	٤٤,١	٦١,١
B	٩٢,٩	٥٩,٢	٦٦,٧
C	٩٣,١	٥٧,٥	٧١,٥
D	٩٥,٥	٧٤,١	٧٦,١
E	٩٠,٢	٤٩,٥	٦٢,٢
F	٩٢,٢	٥٩,٣	٦٦
G	٩٢,٥	٥٤,٤	٦٩,٦

كان هناك تحسن ملحوظ للأغشية التي تم عملها بالخلطات في درجة البدء لمنع التسرب الحرار كما هو موضح بتقلل درجة حرارة المطلوبة للحصول علي ٢ باوند منع تسرب حراري وفي قوة منع التسرب النهائية بالباوند نسبة إلي مركبات البوليمرية المتساهمة عددة الأوليفينات لهذا الاختراع الغير مدمجة . البيانات المختصة بهذه الخاصية منع التسرب الحراري وقوة منع التسرب مقدمه بجدول ٨ .

جدول ٨

منع تسرب الحرارة / قوة منع التسرب

٪ LDPE	درجة لبدء منع التسرب الحراري	قوة لمنع التسرب Ib
٠	١٠٩ سيلزيس	٢,١
١٠	١٠٨ سيلزيس	٢,٢
٨٠	١٠٤ سيلزيس	٢,٩
١٠٠	١٠٢ سيلزيس	٢,٧

كلما ارتفعت نسبة راتنج LDPE البوليمري المتجانس ، اصطحبه انخفاض في قوة الغشاء أو الخصائصث الميكانيكية ، نسبة إل مركبات البوليمرية التساهمة عديدة الأولفينات لهذا الاختراع الغر مدمجة تشاهد كانخفاض في طبيعة لالاستقامة للخليط . انخفاض الخصائص الميكانيكية موضعة بجدول ١٠ باسفل .

خلط تركيبات البوليمرية المتساهمة عديدة الأولفينات لهذا الاختراع بـــ LDPE البوليمري المتجانس يعطي تحسناً في الخصائص الفيزيائية للغشاء الناتج مثل قوة التوتور النهائية ، مقاومة استيعاب الرش ، تمزق ، الندروف ، وقوة التمزيج الراري ، نسبة إلي LDPE الغير مدمج .

قوة التمزيج الحرار هي العزيمة بالنيوتن المطلوبة لمزع (فصل) غشائين بعيداً عن بعض في حالة منصهرة جزئياً . هذا الاختبار لمعرفة قدرة العبوة لإبقاء منع تسربها وعدم إسراف محتوياتها ، مع عدم تقليل درجة حرارة منع التسرب . كلما تم مزج مركبات البوليمرية المتساهمة عديدة الأولفينات polyolefins لهذا الاختراع بـــ LDPE تزداد قوة التمزيج الحراري كما ازداد نطاق درجات الحرارة الذي يلاحظ في خلالها التمزيج الحراري . البيانات مقدمة بجدول ٩

جدول٩

التوزيع الحراري

٪ LDPE	قوة التمزيع الحراري N	نطاق درجات الحرارة C
٠	٣,٤	٣٥
١٠	٣,٤	٢٥
٨٠	١,٨	١٥
١٠٠	١,٦	١٠

تكون قيمة تمزق المندورف منخفضة نسبياً للمركبات البوليمرية المتساهمة عديدة الأولفينات لهذا الاختراع ولا تتأثر لحد ما بإضافة LDPE ، ولكن تأثير التوجيه يغير CD . استيعاب الرش للمركبات البولرية المتساهمة عديدة الأولفينات لهذا الاختراع عالي بنسبة كافية ويتأثر قليلاً عند خلط مستويات معتدلة من LDPE . بيانات الخصائص الفيزيائية للغشاء موجودة بجدول ١٠ .

جدول ١٠

خصائص الغشاء الفيزيائية

عينات	الوصف					استيعاب الرشق
	L.٢٢	L. ٢٣	LDPE	MD	CD	(جم)
A	١٠٠	٠	٠	١٨٧	٣١٧	٦٥٨
B	٩٠	٠	١٠	١٨٦	٦١٣	٦٥٤
C	٢٠	٠	٨٠	١٦٢	٢٥٦	١٠٠
D	٠	٠	١٠٠	١٥٢	٢٣٨	١٠٠
E	٠	١٠٠	٠	١٦٨	٦٤٦	٥٠٨
F	٠	٩٥	٥	١٥٥	٧٢٦	٥٥٦
G	٠	٢٠	٨٠	١٦٦	٦٥٠	١٠٠

إذا ، فهو واضح له انه برغم توسط القوة العالية لحد ما للمركبات البولمرية المتساهمة عددة الأولفينات لهذا الاختراع بالخليط مع LDPE البوليمري المتجانس ، خصائص أخرى تم الاستفادة من تأثيرها وبصورة مماثلة لذلك ، رغم تاثر بعض خصائص LDPE غير المدمج

بصورة عكسي عند خلطه بالمركبات البوليمرية المتساهمة عديدة الأولفينات polyolefins لهذا الاختراع أصبحت قوة الخليط فائقة عن LDPE الغير مدمج .

عناصر الحماية

١- إنتاج تركيبة بوليمرية متساهمة لعديد الأوليفنات بواسطة محفزة ميتالوسيني حيث يتم الارتباط داخل مفاعل وحيد لبلمرة أحادي الأصل الأولفيني الأولي مع واحد او أكثر من أحادي الأصل الإسهامي يكون للتركيبة أقصي وزن جزيئي يمكن تواجده في ٥٠% من وزن التركيبة الذي يوجد به أعلي محتوي من أحادي الأصل الإسهامي ويتم التعبير عن ذلك بعامل تجزئة أحاد الأصل الإسهامي Cpf ≥١,١ و/ او عامل تجزئة الوزن الجزيئي Mpf ≥ ١,١٥ حيث يتم حساب عامل تجزئة أحادي الأصل الإسهامي Cpf من المعادلة

$$C_{pf} = \frac{\frac{\sum_{i=1}^{n} w_i \cdot c_i}{\sum_{i=1}^{n} w_i}}{\frac{\sum_{j=1}^{m} w_j \cdot c_j}{\sum_{j=1}^{m} w_j}},$$

والذي فيها Ci هو قاسم محتوي أحادى الأصل الإسهامي المولارى و Wi هو قاسم الوزن الطبيعي والذي يتم تعينهم بواسطة GPC/FTIR الإستشراب النفوذي الهلامي / مقياس الطيف بالأشعة تحت الحمراء لتحول فوربيم باستخدام معطيات نقاط r-FTIR فوق متوسط الوزن الجزيئي حيث Cj هو قاسم محتوي أحادي الأصل التساهمي المولاري ، Wj هو قاسم الوزن الطبيعي ويتم تعينهم باستخدام GPC/FTIR باستخدام معطيات نقاط m FTIR تحت متوسط الوزن الجزيئي حيث يتم استخدام قواسم الوزن المذكورة فقد Wi أو Wj المقترنة بقاسم محتوي أحلال الأصل الإسهامي الملارية في

حساب n,Cpf و m أكبر من أو تساوي ٣ وحيث يتم حساب عامل تجزئة الوزن الجزيئي Mpf من المعادلة

$$M_{pf} = \frac{\frac{\sum_{i=1}^{n} w_i \cdot M_i}{\sum_{i=1}^{n} w_i}}{\frac{\sum_{j=1}^{m} w_j \cdot M_j}{\sum_{j=1}^{m} w_j}},$$

حيث Mi هي للوزن الجزيئي و Wi هي قاسم الوزن الطبيعي والذي يتم تعيينهم بواسطة ATREF-DV (التحليل الآلي لتأثير ارتفاع درجة الحرارة علي الشطف التجزيئي باستخدام كاشف ثنائي) باستخدام معطيات النقاط n في الأجزاء تحت متوسط درجة حرارة الشطف ، Mj هو متوسط اللزوجة للوزن الجزيئي بينما Wj هو قاسم الوزن الطبيعي ويتم تعيينه باستخدام ATREF باستخدام معطيات النقاط m في الأجزاء فوق متوسط درجة حرارة الشطف حيث يتم استخدام قواسم الوزن المذكورة Wi أو Wj المقترنة للأوزان الجزيئية ≤ صفر في حساب Wfp ، Mn و Mm بحيث تكون ≤ ٣ المركب يحتوي علي الأقل علي ٠,٠١ أفرع طويلة السلسلة لكل ١٠٠ ذرة كربون علي إمتداد هيكل البوليمر .

٢- التركيبة البوليمرية المتساهمة لعديد الاولفينات في عنصر الحماية (١) والتي فيها Cpf ≤ ١,١٥ .

٣- التركيبة البوليمرية المتساهمة لعديد الاولفينات في عنصر الحماية (٢) والتي فيها Cpf ≤ ١,٢٠ .

١ ٤- التركيبة البوليمرية المتساهمة لعديد الاولفينات في عنصر الحماية (١) والتـــي فيهـــا
٢ Mpf ≤ ١,٣٠ .

١ ٥- التركيبة البوليمرية المتساهمة لعديد الاولفينات في عنصر الحماية (٤) والتي فيهـــا
٢ Mpf ≤ ١,٥٠ .

١ ٦- التركيبة البوليمرية المتساهمة لعديد الاولفينات في عنصر الحماية (١) والتي كثافتها
٢ تتراوح ما بين ٠,٨٧ إلي ٠,٩٦ جم / سم ٣ .

١ ٧- التركيبة البوليمرية المتساهمة لعديد الاولفينات في عنصر الحماية (٦) والتي كثافتها
٢ تتراوح ما بين ٠,٩٠ إلي ٠,٩٤ جم / سم٣ .

١ ٨- التركيبة البوليمرية المتساهمة لعديد الاولفينات في عنصر الحماية (٧) والتي كثافتها
٢ تتراوح ما بين ٠,٩١ إلي ٠,٩٢٥ جم / سم٣ .

١ ٩- التركيبة البوليمرية المتساهمة لعديد الاولفينات في عنصر الحماية (١) والتي ٥ نسب
٢ (مؤشر) الانصهار I_2 فيها تتراوح ما بين ٠,٠١ إلي ١٥٠ .

١ ١٠- التركيبة البوليمرية المتساهمة لعديد الاولفينات في عنصر الحماية (١) والتي فيهـــا
٢ I_2 / I_{21} أكبر من أو تساوي ٢٤ .

١١- التركيبة البوليمرية المتساهمة لعديد الاولفينات في عنصر الحماية (١) والتي فيها Mw/Mn يتراوح ما بين ٢ إلي ١٠ .

١٢- التركيبة البوليمرية المتساهمة لعديد الاولفينات في عنصر الحماية (١) والتي فيها I_2 / I_{21} أكبر من أو تساوي ٢٤ و Mw/ يتراوح ما بين ٢ إلي ٣,٥ .

١٣- التركيبة البوليمرية المتساهمة لعديد الاولفينات في عنصر الحماية (١) والتي فيها طاقة تحفيز السريان تكون علي الأقل ٨ كيلو كالوري / مول .

١٤- التركيبة البوليمرية المتساهمة لعديد الاولفينات في عنصر الحماية (١٣) والتي تكون فيها طاقة تحفيز السريان علي الأقل ١٠ كيلو كالوري / مول .

١٥- التركيبة البوليمرية المتساهمة لعديد الاولفينات في عنصر الحماية (١٤) والتي تكون فيها طاقة تحفيز السريان علي الأقل ١٢ كيلو كالوري / مول .

١٦- التركيبة البوليمرية المتساهمة لعديد الاولفينات في عنصر الحماية (١) والتي تحتوي علي من ٠,٠١ إلي ٨ تفرعات طويلة السلسلة لكل ١٠٠٠ ذرة كربون هيكل البوليمر .

١٧- التركيبة البوليمرية المتساهمة لعديد الاولفينات في عنصر الحماية (١) والتي فيها أحادي الأصل الإسهامي الأولفيني وهو البروبين ، ١- بيوتين ، ١- بنتين ، ٤- ميثيل -

١- بنتين ، -١ هكسين ، ١- هيبتين ، ١- أوكتين ، ١- نونين ، ١-ديكين ، ٧,١ اوكتاديين ، ٥,١- هكساديين ، ٤,١- بنتادين ، ٩,١- ديكادين ، إيثيلدين نوربورنين ، سيترين أو خليط مما سبق .

١٨- التركيبة البوليمرية المتساهمة لعديد الاولفينات في عنصر الحماية (١) والتي تحتوى في الصورة المتبلمرة علي الإيثيلين كمركب أحادي الأصل بنسبة مئوية مولارية من ٠,٠١ إلي ٩٩,٩٩ وعلي واحد أو أكثر من أحادي الأصل الإسهامي الأولفيني بنسبة مئوية مولارية من ٠,٠١ إلي ٩٩,٩٩ .

١٩- التركيبة البوليمرية المتساهمة لعديد الاولفينات في عنصر الحماية (١٨) والتي تحتوي في الصورة المتبلمرة علي الإيثيلين كمركب أحادي الأصل بنسبة مئوية مولارية من ٠,١ إلي ٩٩,٩٩ وعلي واحد أو أكثر من أحادي الأصل الإسهامي الأولفيني بنسبة مئوية مولارية من ٠,١ إلي ٩٩,٩٩.

٢٠- التركيبة البوليمرية المتساهمة لعديد الاولفينات في عنصر الحماية (١٩) والتي تحتوى في الصورة المتبلمرة علي الإيثيلين كمركب أحادي الأصل بنسبة مئوية مولارية من ٥٠ إلي ٩٩,٩٩ وعلي واحد أو أكثر من أحادي الإسهامي الأولفيني بنسبة مئوية مولارية من ٥٠ إلي ٠,٠١ .

٢١- التركيبة البوليمرية المتساهمة لعديد الاولفينات في عنصر الحماية (٢٠) والتي تحتوى في الصورة المتبلمرة علي الإيثيلين كمركب أحادي الأصل بنسبة مئوية مولارية

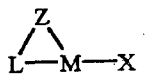
من ٩٦ إلي ٩٩,٩٩ وعلي واحد أو أكثر من أحادي الإسهامي الأولفيني بنسبة مئوية مولارية من ٤ إلي ٠.١ .

٢٢- التركيبة البوليمرية المتساهمة لعديد الاولفينات في عنصر الحماية (١) والتي تحتوى في الصورة المتبلمرة علي البروبلين كمركب أحادي الأصل بنسبة مئوية مولارية للوزن من ٠,٠١ إلي ٩٩,٩٩ وعلي واحد أو أكثر من أحادي الإسهامي الأولفيني بنسبة مئوية مولارية للوزن من ٠,٠١ إلي ٩٩,٩٩

٢٣- التركيبة البوليمرية المتساهمة لعديد الاولفينات في عنصر الحماية (١) والتي يتم إنتاجها باستخدام محفز أحادي -Cp .

٢٤- التركيبة البوليمرية المتساهمة لعديد الاولفينات في عنصر الحماية (٢٣) والتي فيها المعقد الميتالوسيني للمحفز يحتوي علي Ti كعنصر فلزي مركزي والتي حالة الأكسدة الأساسية فيه هي +٢

٢٥- التركيبة البوليمرية المتساهمة لعديد الاولفينات في عنصر الحماية (٢٤) والتي يتم إنتاجها باستخدام محفز يحتوي علي معقد ميتالوسيني ذو الصيغة



والذي فيه

M تمثل التيتانيوم و الزركونيوم في حالة الأكسدة الأساسية + ٢

L تمثل مجموعة تحتوي علي نظام باي حلقي صاعد (أنيولي) غير محدد الموضع والذي من خلاله ترتبط المجموعة مع M و أيضاً مع Z .

Z هي جزء مرتبط بـ M بواسطة رابطة سيجما ويشمل علي البورون وعناصر المجموعة ١٤من الجدول الدوري للعناصر ويشتمل أيضاً علي عنصر يتم اختياره من النيتروجين ، الفوسفور ، الكبريت والأكسجين ، الجزء المذكور يحتوي علي عدد من الذرات يصل إلي ٦٠ ذرة هيدروجينية .

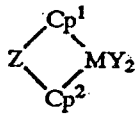
و X يمثل مركب دايين متعادل ، مترافق او غير مترافق ، يتم استبداله اختارياً بمجموعة أو أكثر من بين مجاميع الهيدروكاربيل أو ثلاثي ميثيل السيليل وتحتوي X المذكورة علي عدد من الذرات يصل إلي ذرة كربون وتكون معقد مع M .

٢٦- التركيبة البوليمرية المتساهمة لعديد الاولفينات في عنصر الحماية (٢٣) والتي فيها المعقد الميتالوسيني للمحفز يحتوي علي Ti كعنصر فلزي مركزي والتي حالة الأكسدة الأساسية فيه هي +٣ او +٤ .

٢٧- التركيبة البوليمرية المتساهمة لعديد الاولفينات في عنصر الحماية (١) والتي يتم إنتاجها بواسطة محفز ميتالوسيني Cp – ثنائي .

٢٨- التركيبة البوليمرية المتساهمة لعديد الاولفينات في عنصر الحماية (٢٧) والتي يتم إنتاجها بواسطة محفز ميتالوسيني Cp . ثنائي متصل .

١ ٢٩- التركيبة البوليمرية المتساهمة لعديد الاولفينات في عنصر الحماية (٢٨) والتي يتم
٢ إنتاجها بواسطة محفز يحتوي علي معقد ميتالوسيني ذو الصيغة
٣



٤ والذي فيه
٥ Cp^1 ، Cp^2 تمثل بصورة منفردة مجموعة إندينيل مستبدلة او غير مستبدلة أو مجموعة
٦ إندينيل مهدرجة .
٧ Y تمثل جزي مربوط صاعد احادي التكافؤ أو Y2 تمثل المركب دايين
٨ M تمثل الزركونيوم ، التيتانيوم ، او الهافنيوم .
٩ و Z تمثل مجموعة واصلة تشتمل علي مجموعة ألكيلين تحتوي من ١ إلي ٢٠ ذرة
١٠ كربون أو مجموعة ثنائي ألكيل السيليل او الجرميل أو فوسفين الألكيل أو شقوق أمينية .

١ ٣٠- التركيبة البوليمرية المتساهمة لعديد الاولفينات في عنصر الحماية (١) والتي فيها
٢ المحفز المستخدم يحتوي علي معقد ميتالوسيني مفرد .

١ ٣١- التركيبة البوليمرية المتساهمة لعديد الاولفينات في عنصر الحماية (١) والتي يتم
٢ فيها دعم المحفز بواسطة مادة داعمة .

١ ٣٢- التركيبة البوليمرية المتساهمة لعديد الاولفينات في عنصر الحماية (٣١) والتي فيها
٢ المادة الداعمة هي أكسيد غير عضوي أو هاليد للماغنيسيوم .

٣٣- التركيبة البوليمرية المتساهمة لعديد الاولفينات في عنصر الحماية (٣٢) والتي فيها المادة الداعمة هي السيليكا ، الألومينا ، السيليكا – ألومنيا او خليط منهم .

(٣٤) التركيبة البوليمرية المتساهمة لعديد الاولفينات في عنصر الحماية (٣٣) والتي فيها المادة الداعمة هي السيليكا .

٣٥- التركيبة البوليمرية المتساهمة لعديد الاولفينات في عنصر الحماية (٣٢) والتي فيها المادة الداعمة هي بوليمر .

٣٦- التركيبة البوليمرية المتساهمة لعديد الاولفينات في عنصر الحماية (١) والتي يتم إنتاجها بواسطة عملية مستمرة تم داخل مفاعل غازي مفرد .

٣٧- التركيبة البوليمرية المتساهمة لعديد الاولفينات في عنصر الحماية (١) والتي تنتج في مفاعل درجة حرارة نطاق التفاعل فيه هي ٦٠ سيليزية أو أكثر .

٣٨- التركيبة البوليمرية المتساهمة لعديد الاولفينات في عنصر الحماية (١) والت يتم إنتاجها في مفاعل درجة حرارة نطاق التفاعل فيه هي ٧٠ درجة سيليزية أو أكثر .

٣٩- التركيبة البوليمرية المتساهمة لعديد الاولفينات في عنصر الحماية (١) والتي فيها تكون النسبة المولارية بين الهيدروجين إلي مركب الأحادي أقل من ٠,٠٢ .

١ ٤٠- التركيبة البوليمرية المتساهمة لعديد الاولفينات في عنصر الحماية (١) والتي فيها
٢ تكون النسبة المولارية بين الهيدروجين إلي مركب الأحادي أقل من ٠,٠٢ .

١ ٤١- التركيبة البوليمرية المتساهمة لعديد الاولفينات في عنصر الحماية (١) والتي فيها
٢ توزيع التفرعات طويلة السلسلة هو توزيع متعدد الإدراج او يكون فيه توزع الوزن
٣ الجزيئي توزيع متعدد الإدراج .

١ ٤٢- التركيبة البوليمرية المتساهمة لعديد الاولفينات في عنصر الحماية (١) والتي كثافتها
٢ تتراوح ما بين ٠,٩١٠ إلي ٠,٩٢٥ النسبة المولارية بين أحادي الأصل الإسهامي إلي
٣ المركب أحادي الأصل تكون أقل من ٠,٠٢ ويتم إنتاج المركب داخل مفاعل درجة حرارة
٤ نطاق التفاعل فيه ٧٠سيليزية أو أكثر .

١ ٤٣- التركيبة البوليمرية المتساهمة لعديد الاولفينات في عنصر الحماية (١) والتي يتم
٢ إنتاجها في عملية غازية مستمرة .

١ ٤٤- التركيبة البوليمرية المتساهمة لعديد الاولفينات في عنصر الحماية (١) والتي يتم
٢ إنتاجها بواسطة محفز يحتوي علي معقد ميتالوسيني ثنائي – Cp .

١ ٤٥- التركيبة البوليمرية المتساهمة لعديد الاولفينات في عنصر الحماية (١) والتي يتم
٢ إنتاجها بوساطة محفز يحتوي علي مركب فلزي عضوي .

٤٦- الأغشية و المواد المصنعة الأخرى المنتجة بالتركيبة البوليمرية التساهمية لعدد الاولفينات في عنصر الحماية (١) يكون لها قوة انصهار أكبر من ٤ CN أو التي لها قوة منع تسرب أكبر من ١,٩ كجم (٤,٢باوند) او التي لها تمزيج حراري أكبر من ٠,٢٣كجم (٠,٥ باوند) أو التي لها قوة استيعاب رشق أكبر من ١٠٠ جرام .

٤٧- التركيبة البوليمرية المتساهمة لعديد الاولفينات في عنصر الحماية (١٦) والتي تحتوي علي من ٠,٠١ إلي ٣ تفرعات طويلة السلسلة لكل ١٠٠٠ ذرة كربون علي إمتداد هيكل البوليمر .

٤٨- طريقة إنتاج التركيبة البوليمرية المتساهمة لعديد الاولفينات تشتمل علي تفاعل أحادي الأصل الأولفيني الأولي مع واحد او أكثر من أحادي الأصل الإسهامي الأولفيني باستخدام محفز ميتالوسيني في مفاعل مفرد لتكوين مركب بوليمري تساهمي عديد الاولفينات يحتوي علي الأقل علي ٠,٠١ تفرعات طويلة السلسلة لكل ١٠٠٠ ذرة كربون علي امتداد هيكل البوليمر ذو أقصي وزن جزيئي يمكن تواجد في ٥٠% من وزن التركيبة التي تحتوي علي أعلي محتوي لأحادي الأصل الإسهامي والذي يعبر عنه بعامل تجزئة أحادي الأصل الإسهامي Cpf والذي هو ≤ ١,١٠ و / أو بعامل تجزئة الوزن الجزيئي Mpf والذي هو ≤ ١,١٥ ، حيث يتم حساب عامل تجزئة أحادي الأصل الإسهامي من المعادلة

$$C_{pf} = \frac{\frac{\sum_{i=1}^{n} w_i \cdot c_i}{\sum_{i=1}^{n} w_i}}{\frac{\sum_{j=1}^{m} w_j \cdot c_j}{\sum_{j=1}^{m} w_j}},$$

والذي فيها Ci هو القاسم المولاري لمحتوي احادي الأصل و Wi هـو قاسـم الـوزن الطبيعي والذي يتم تعيينهم بواسطة GPC/FTIR باستخدام معطيات النقاط n FTIR فوق متوسط الوزن الجزيئي ، Cj هو القاسم المولاري لمحتوي أحادي الأصـل الإسـهامي ، Wj ، هو قاسم الوزن الطبيعي والذي يتم تعينـيهم بواسـطة GPC/FTIR باسـتخدام معطيات نقاط m FTIR تحت متوسط الوزن الجزيئي حيث يتم استخدام قواسـم الـوزن المذكورة فقد Wi أو Wj المقترنة بقاسم محتوي أحلال الأصل الإسهامي الملاريـة فـي حساب Cn,Cpf و Cm والتي تكون ≤ ٣ وحيث يتم حساب عامـل تجزئـة الـوزن الجزيئي Mpf من المعادلة

$$M_{pf} = \frac{\frac{\sum_{i=1}^{n} w_i \cdot M_i}{\sum_{i=1}^{n} w_i}}{\frac{\sum_{j=1}^{m} w_j \cdot M_j}{\sum_{j=1}^{m} w_j}},$$

١٩

حيث Mi هي للوزن الجزيئي و Wi هي قاسم الوزن الطبيعي والذي يتم تعيينهم بواسطة ATREF-DV (التحليل الآلي لتأثير ارتفاع درجة الحرارة علـي الشـطف التجزيئـي باستخدام كاشف ثنائي) باستخدام معطيات النقاط n في الأجزاء تحـت متوسـط درجـة حرارة الشطف ، Mj هو متوسط اللزوجة للوزن الجزيئي بينما Wj هو قاسـم الـوزن الطبيعي ويتم تعيينه باستخدام ATREF باستخدام معطيات النقاط m في الأجزاء فـوق متوسط درجة حرارة الشطف حيث يتم استخدام قواسـم الـوزن المـذكورة Wi أو Wj المقترنة للأوزان الجزيئية ≤ صفر في حساب Wfp ، Mn و Mm بحيث تكون ≤ ٣ .

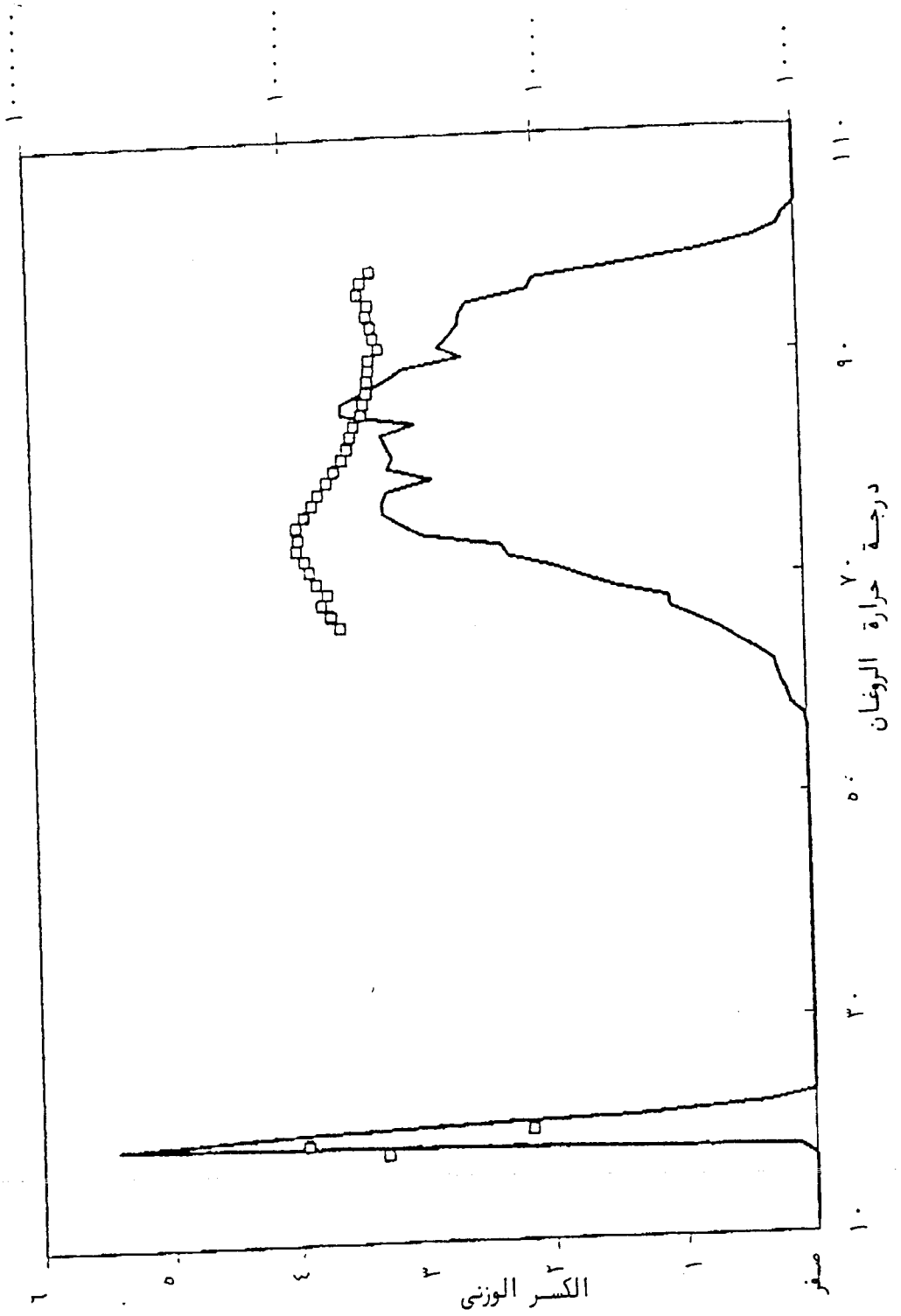
٤٩- الطريقة في عنصر الحماية (٤٨) والتي هي عبارة عن عملة بلمرة غازية مستمرة.

١ ٥٠- الطريقة في عنصر الحماية (٤٨) والتي فيها المحفز الميتالوسيني يحتوي علي معقد

٢ ميتالوسيني ثنائي – Cp .

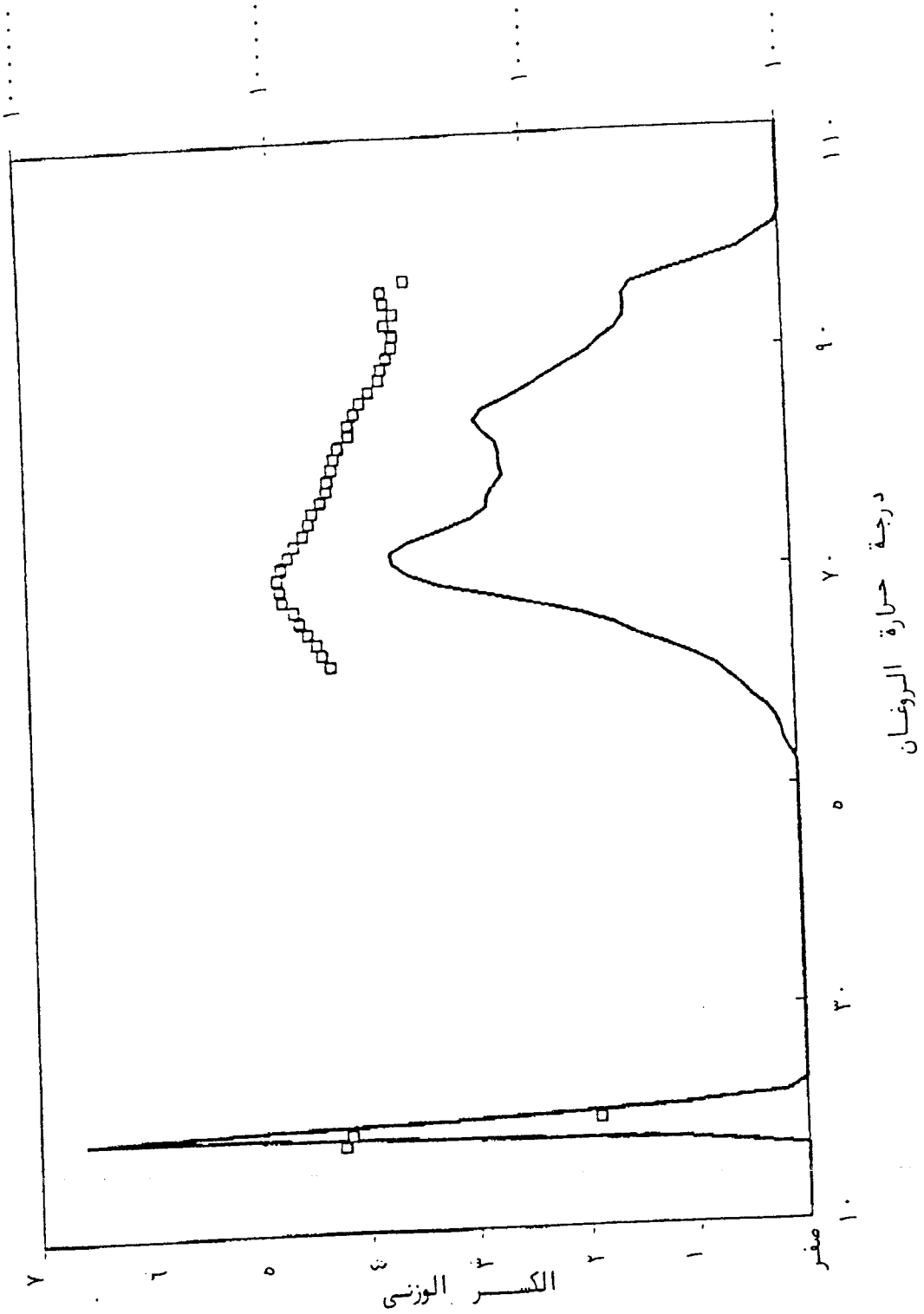
١٤/١

اللزوجـة المتوسطة للوزن الجـــزيئى



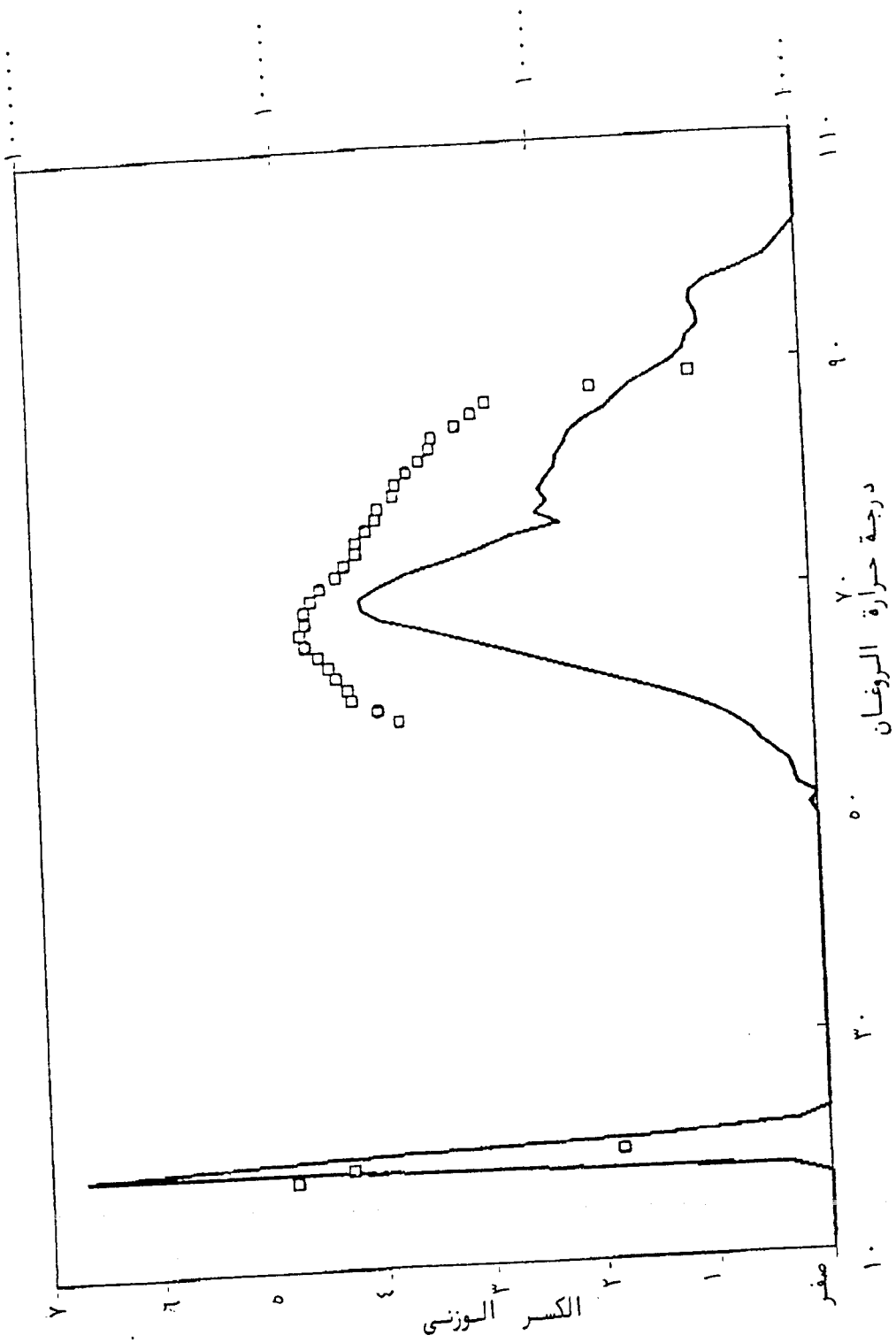
شـــكل ١

اللـزوجـة المتوسطـة للـوزن الجـزيئى



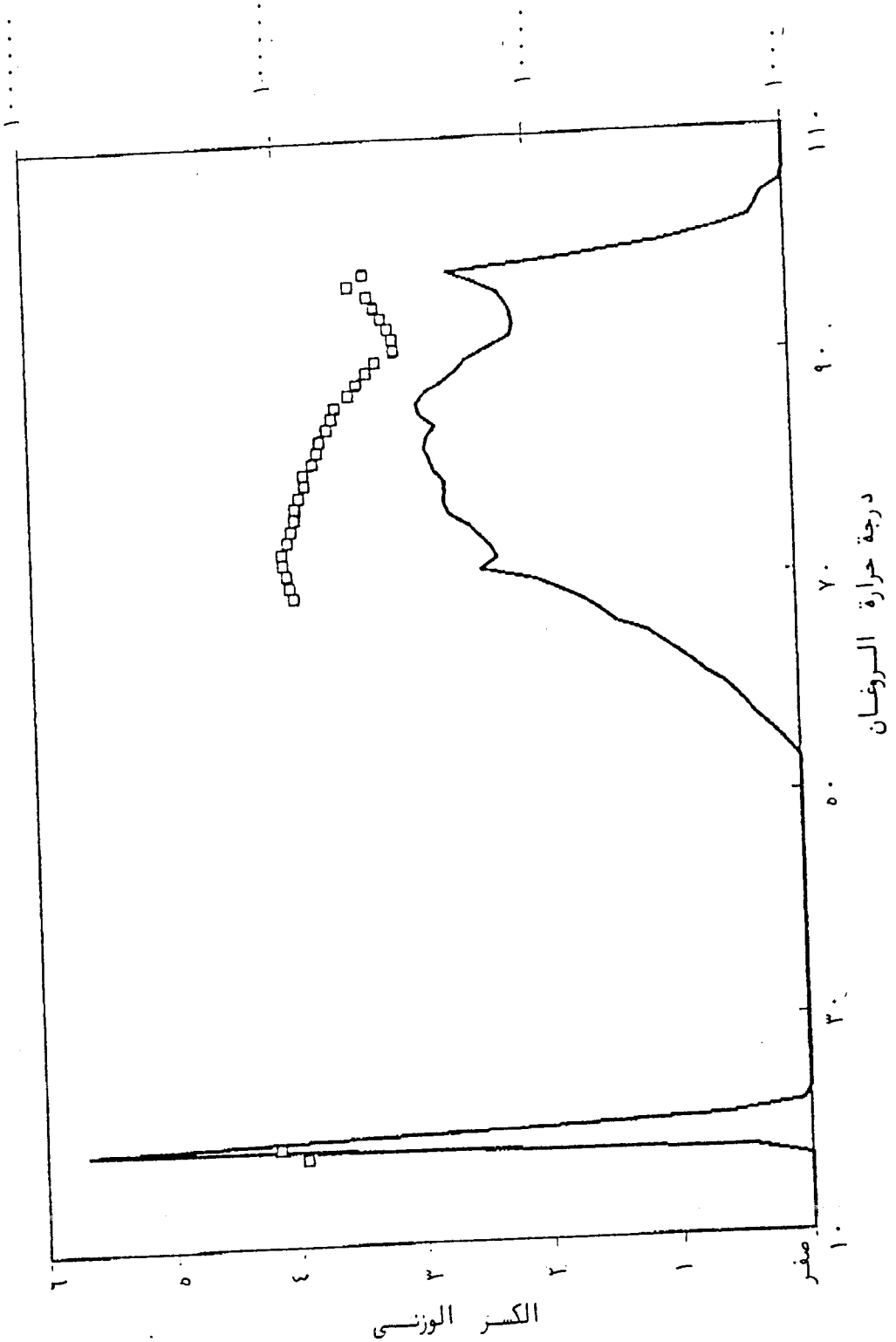
شكل ٢

اللزوجة المتوسطة للوزن الجزيئى



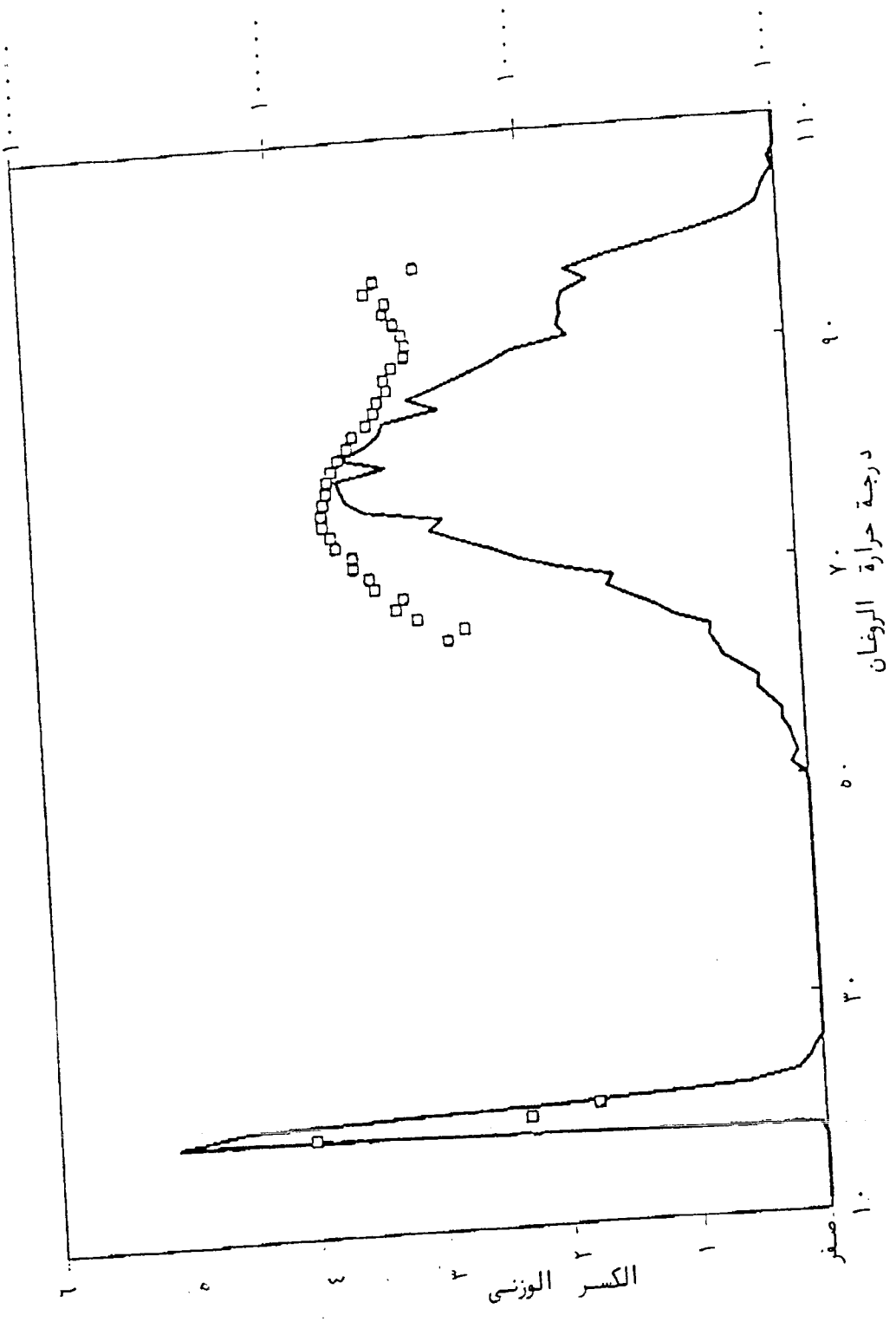
شكل ٣

اللزوجة المتوسطة للوزن الجزيئى



شكل ٤

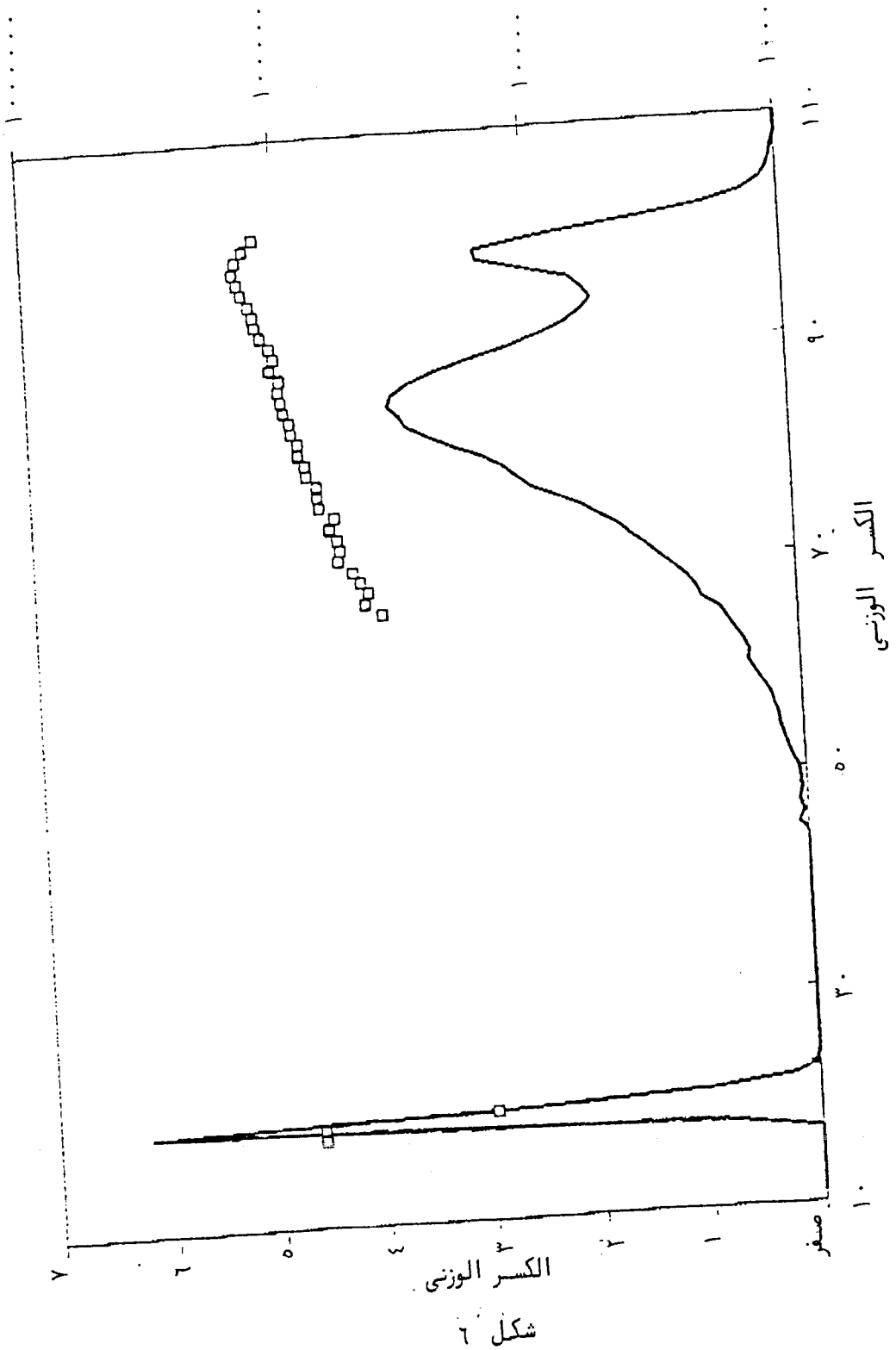
اللزوجـة المتوسطة للـوزن الجزيئى



شكل ٥

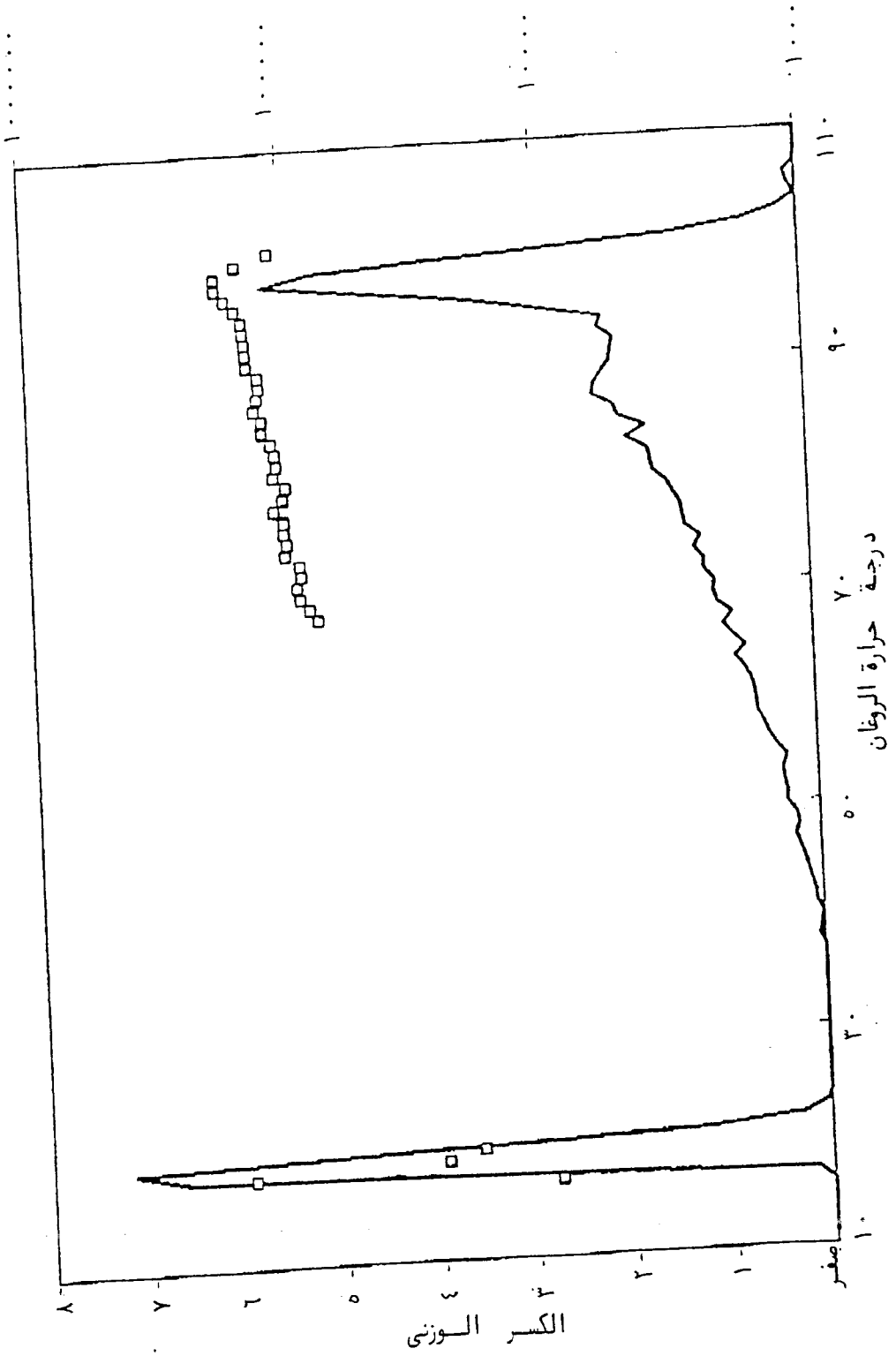
Fig. 5

اللزوجة المتوسطة للوزن الجزيئى



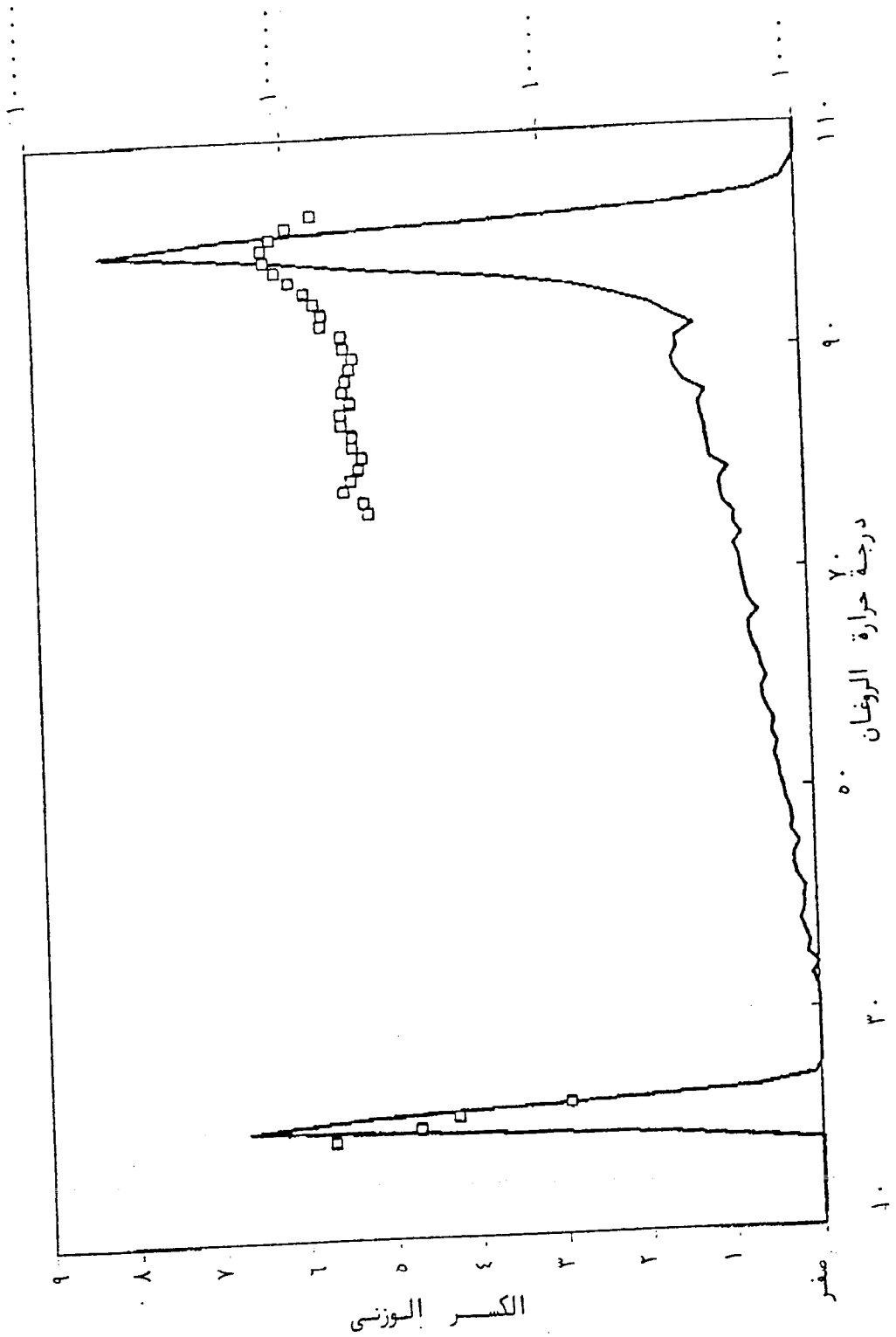
شكل ٦

اللزوجـة المتوسطة للوزن الجزيئـى



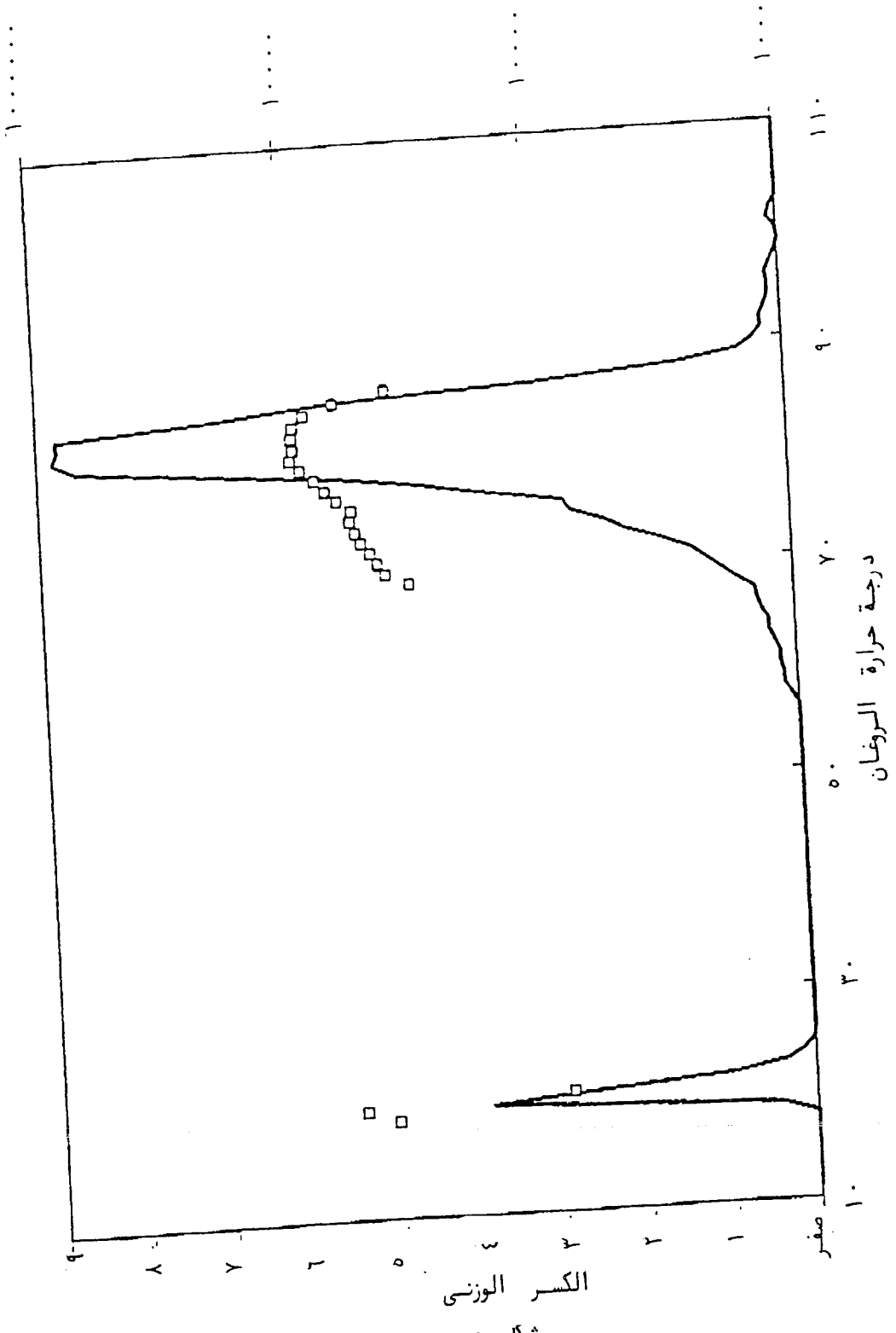
شكل ٧

اللزوجة المتوسطة للوزن الجزيئى



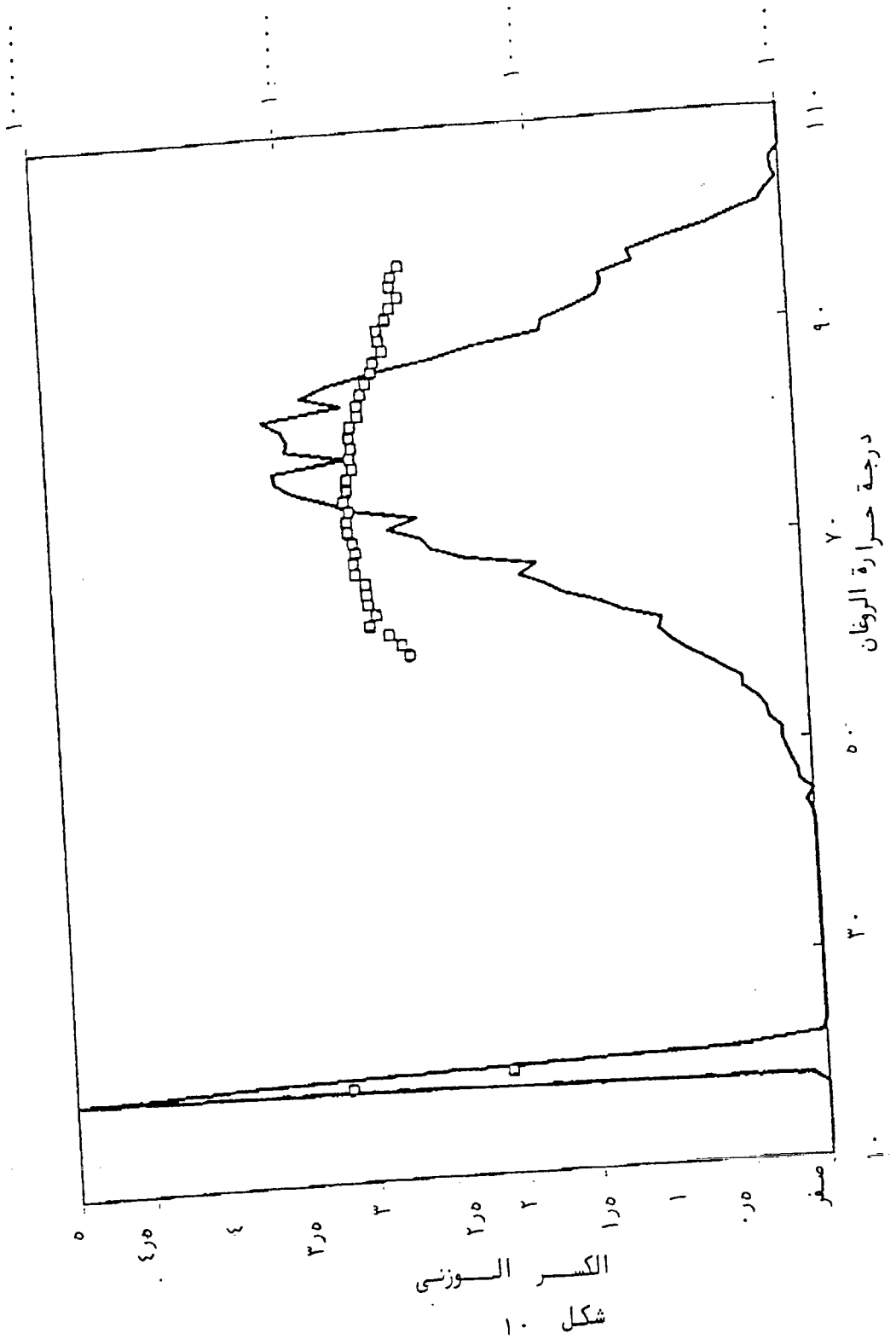
شكل ٨

اللزوجـــة المتوسطة للوزن الجزيئي

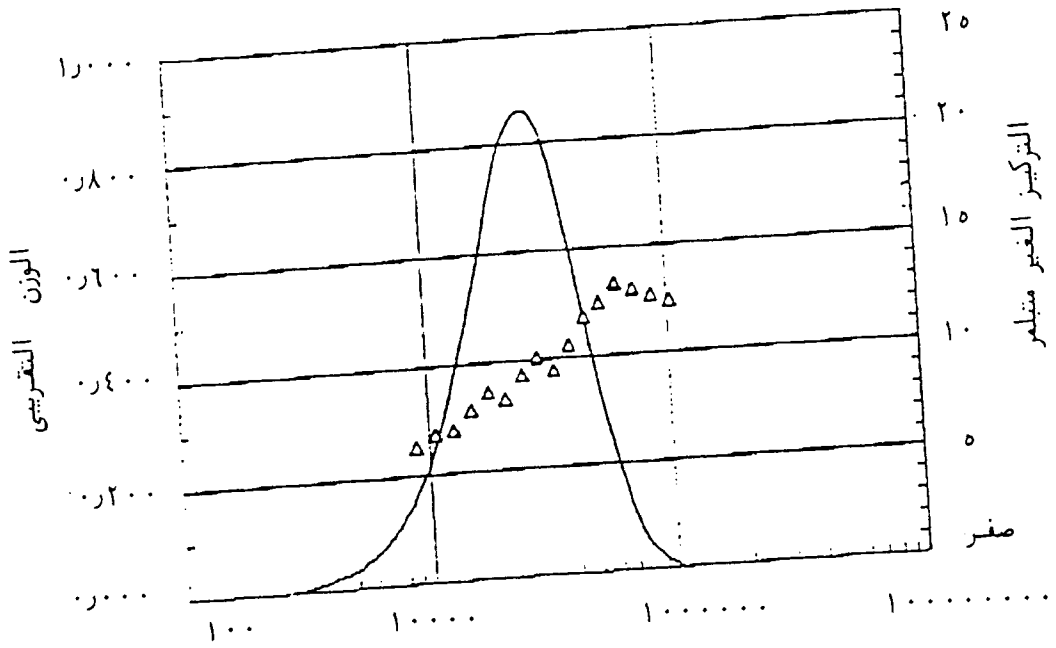


شكل ٩

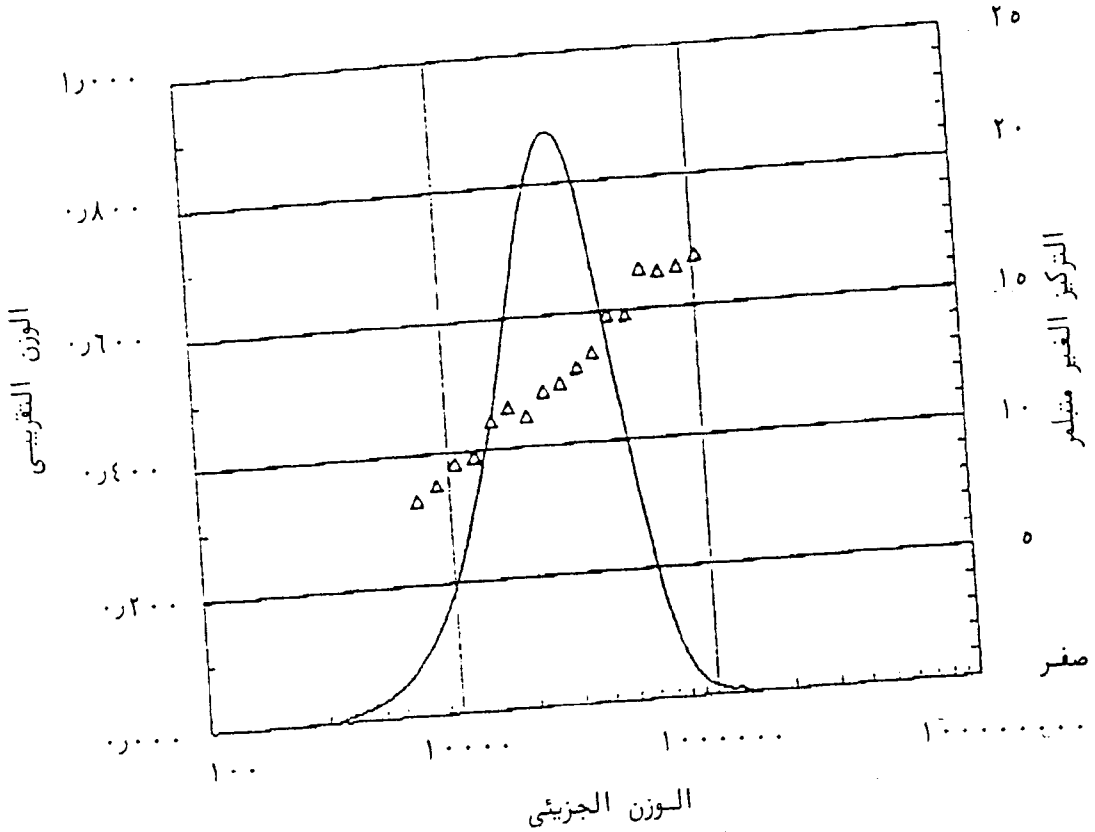
اللزوجة المتوسطة للوزن الجزيئى



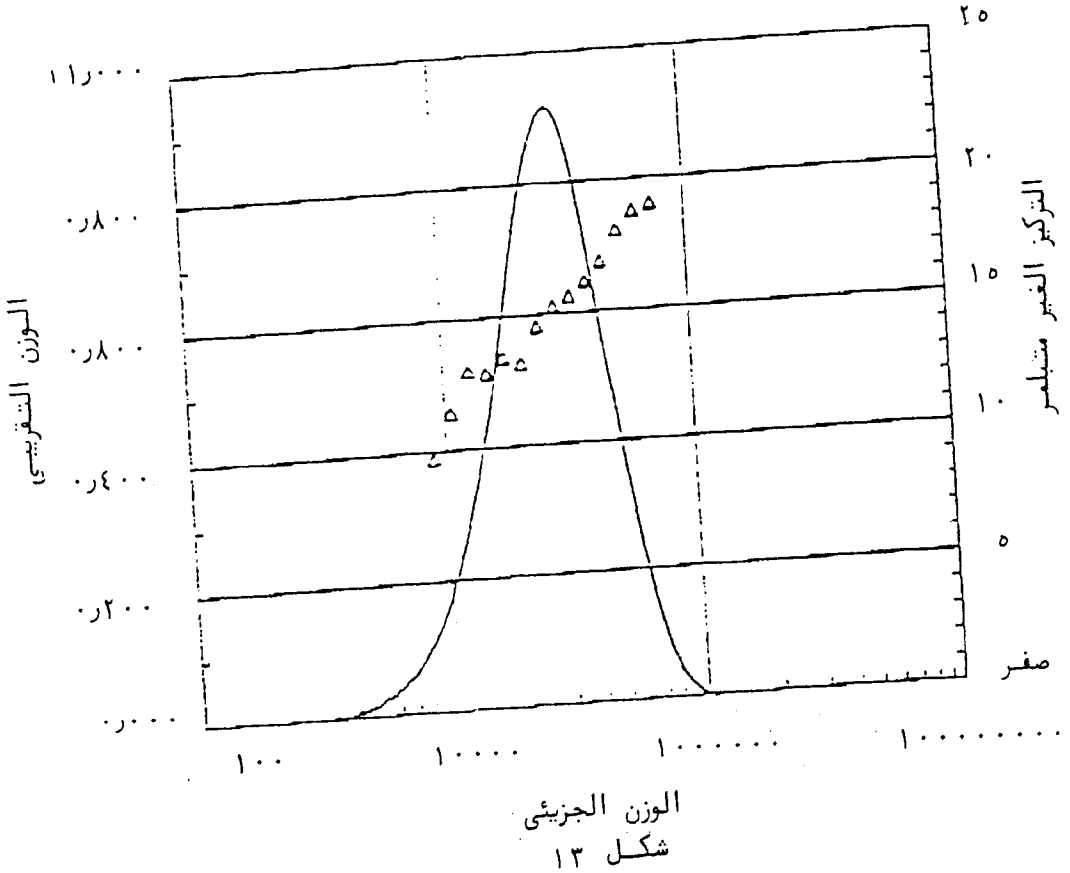
شكل ١٠


١ر٠٠٠
٠ر٨٠٠
٠ر٦٠٠
٠ر٤٠٠
٠ر٢٠٠
٠ر٠٠٠
الوزن النسبي
٢٥
٢٠
١٥
١٠
٥
صفر
التركيز الغير منتظم
١٠٠
١٠٠٠٠
١٠٠٠٠٠٠
١٠٠٠٠٠٠٠٠
الـوزن الجزيئـــي

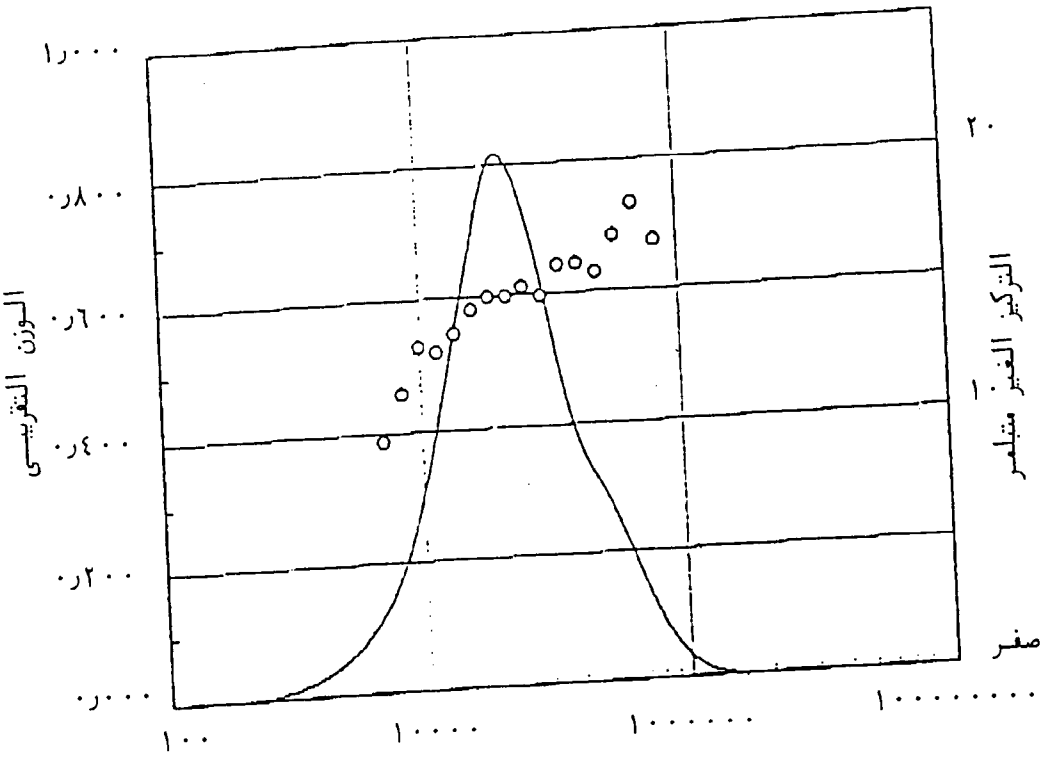
شكـل ١١


١ر٠٠٠
٠ر٨٠٠
٠ر٦٠٠
٠ر٤٠٠
٠ر٢٠٠
٠ر٠٠٠
الوزن التقريبى
٢٥
٢٠
١٥
١٠
٥
صفر
التركيز الغير متبلمر
١٠٠
١٠٠٠٠
١٠٠٠٠٠٠
١٠٠٠٠٠٠٠٠
الوزن الجزيئى

شكل ١٢


١١ر٠٠٠
٠ر٨٠٠
٠ر٨٠٠
٠ر٤٠٠
٠ر٢٠٠
٠ر٠٠٠
الوزن التفريبى
٢٥
٢٠
١٥
١٠
٥
صفر
التركيز الغير متبلمر
١٠٠
١٠٠٠٠
١٠٠٠٠٠٠
١٠٠٠٠٠٠٠٠
الوزن الجزيئى

شكـل ١٣


١ر٠٠٠
٠ر٨٠٠
٠ر٦٠٠
٠ر٤٠٠
٠ر٢٠٠
٠ر٠٠٠
الوزن النقيسى
٢٠
١٠
صفر
التركيز الغير متبلمر
١٠٠
١٠٠٠٠
١٠٠٠٠٠٠
١٠٠٠٠٠٠٠٠
الوزن الجزيئـــى

شكل ١٤