



[19] المملكة العربية السعودية SA

مدينة الملك عبدالعزيز للعلوم والتقنية

[11] رقم البراءة: ٢٣٧

[45] تاريخ المنح: ١٤٢٥/٠٧/١٤ هـ

الموافق: ٢٠٠٤/٠٨/٣٠ م

[12] براءة اختراع

[24] بداية سريان حقوق الملكية الفكرية: ١٤٢٥/٠٧/١٤ هـ الموافق: ٢٠٠٤/٠٨/٣٠ م	[72] اسم المخترع: فيديريكو ميلاني، لوشيانو لوشيانني، مادالينا بوندريلي.
[30] بيانات الأسبقية: ١٩٩١/٠٧/١٢ م إيطاليا [IT] ٩١١٩٣٦	[73] مالك البراءة: بوليميري يوروبا أس. آر. أل. عنوانه: فيا روجيرو ستيمو ٥٥، باليرمو، ميلان إيطاليا.
[51] التصنيف الدولي ^٧ : Int. Cl. ⁷ : CO8F 4/654	[74] الوكيل: سليمان ابراهيم العمارة رقم الطلب: ٩٢١٣٠١٧٨
[56] المراجع: براءة امريكية ٤٣٣٠٦٤٦ ١٩٨٢/٠٥/١٨ م براءة امريكية ٤٣٨٧٠٤٥ ١٩٨٣/٠٦/٠٧ م براءة امريكية ٤٤٧١٠٦٦ ١٩٨٤/٠٩/١١ م	[22] تاريخ الإيداع: ١٤١٣/٠٤/٢١ هـ الموافق: ١٩٩٢/١٠/١٧ م

[54] اسم الاختراع: حفاز catalyst للبلمرة (المشاركة)

Ethylene (co) polymerization للايثيلين

[57] الملخص: يتعلق هذا الاختراع بمكون صلب لحفاز

البلمرة (المشاركة) للايثيلين ethylene ، والذي

يشتمل على المغنسيوم magnesium والهالوجين

halogen والتيتانيوم titanium ويحضر كما يلي :

(i) اذابة ثنائي الكيل مغنسيوم magnesium dialkyl

أو الكيل هاليد مغنسيوم magnesium alkyl halide

وهاليد قصدير tin halide (IV) ويحتمل أيضاً الكيل

هاليد alkyl halide في مذيب عضوي خامل

وملاستهم معاً حتى يتكون راسب صلب حبيبي من

المحلول .

(ii) ملاسة الصلد الحبيبي المذكور ومفاعله مع هاليد

تيتانيوم titanium halide أو الكوكسيد alkoxide

أو هالو الكوكسيد halo-alkoxide ليتشكل مكون

صلب لمحفر halo-alkoxide

حفاز للبلمرة (المشاركة) للايثيلين Ethylene

الوصف الكامل

خلفية الاختراع :

يتعلق هذا الاختراع بمكون صلب لحفاز ، وبطريقة تحضيره واستخدامه في عمليات بلمرة الايثيلين ethylene والبلمرة المشاركة للايثيلين مع α - اوليفينات olefins .

فمن المعروف جيداً أن بالإمكان بلمرة الايثيلين او α - اوليفينات عامة باستخدام طرق منخفضة الضغط ومحفزات زيغلر - ناتا Ziegler-Natta . وتلك المحفزات تتكون عموماً من عناصر من المجموعات ٤ - ٦ بالجدول الدوري (مركبات من العناصر الانتقالية) مختلطة مع مركب عضو معدني ، أو هيدريد hydride ، من عناصر المجموعات ١ - ٣ بالجدول الدوري للعناصر .

كما أن من المعروف تحضير المكونات المحفزة بمعالجة النواتج الصلبة المشتقة من magnesium chloride anhydrous ، وموانح الكترولونات electron-donor ومركبات تيتانيوم titanium (IV) (رباعي) مع هاليدات halides سائلة من البورون boron أو الالومينيوم aluminium أو الجاليوم gallium أو الانديوم indium أو الثاليوم thallium أو القصدير tin أو الانتيمون antimonium في أقصى حالاتها التأكسدية ، كما هو موصوف في نماذج طلب البراءة الاوروبية رقم ٢٩٦٢٣ .

وقد اقترح كيريزانوفسكي Kryzhanovskii وآخرون ، اکت نوخنو برويزفود " بلاستيوليمر " كينت كاتال " Okht, Nauchno - Proizvod " Plastipolimer " Kinet. Katal ، ١٩٩٠ ، ٣١ (١) ، ١٠٨ - ١٢ ، تعديل محفز مؤسس على titanium tetrachloride و magnesium chloride مع tin tetrachloride لزيادة رتبة التفاعل بالنسبة لتركيز الايثيلين . ووفقاً للبراءة الايطالية ١١٥٣٨٥٦ ، يمكن لمركبات القصدير المعدنية العضوية أن تزيد من انتاجية المحفز ، عندما تستخدم في أوساط الحفز المتجانسة على مركبات الفاناديوم vanadium ، في البلمرة المشاركة للايثيلين مع البروبيلين propylene . كما أن من المعروف ان المركبات الكلورة chloirnated مثل Silicon tetrachloride و تنتج الكيالات

المعروف ان المركبات الكلورة chloirinated مثل Silicon tetrachloride و تنتج الكيالات معدنية بالتفاعل مع magnesium alkyls halides او magnesium alkyls الذي درس أساساً هو $MgR^1 R^2$ او $MgR^3 X$ مع $R^4 (4-n)SiCl_n$ حيث تكون R^1 و R^2 و R^3 و R^4 عبارة عن مجموعات الكيل وتكون X عبارة عن هالوجين halogen . ويصف إيورن سي ايه . Eaborn C . E في " مركبات السيليكون المعدنية " " Organo Silicon Compounds " ، بتروروش سينتيفيك بليكيشير Butterworths Scientific Publications ، لندن ، ١٩٦٠ ، وروشو إي جي Rochow E . G في " كيمياء السيليكون " " Chemistry of Silicon " نيويورك ١٩٧٥ ، وفورهوف آر جي إتش Voorhoeve R . J. H. في " السيلان العضوية " " Organosilanes " السفير ، نيويورك ١٩٦٧ ، تفاعل الكلة بين magnesium dialkyl او magnesium alkyls halides و Silicon tetrachloride ، يمكن انتاج مركب صلب غير بلوري . وبالمثل فان مجلة الجمعية الكيميائية الامريكية . J. Am. Chem. Soc . ، المجلد ٦٧ صفحة ٥٤٠ لعام ١٩٤٥ ومجلة الجمعية الكيميائية الامريكية ، المجلد ٧٦ ، صفحة ١١٦٩ ، لعام ١٩٥٤ ، ومجلة الكيمياء عضو معدنية J. Organometallic Chem ، المجلد ٦ صفحة ٥٢٢ ، لعام ١٩٦٦ ، يصفون تفاعل الكلة بين magnesium alkyl chloride و tin tetrachloride . ١٥

وصف عام للاختراع

لقد وجد الان وفقاً لهذا الاختراع أن الناتج الصلب للتفاعل بين magnesium dialkyl او magnesium alkyls halide وبين tin chloride او tin alkyl chloride ، يستطيع أن يتفاعل مع مركب من التيتانيوم titanium وينتج مكوناً صلباً محفز فائق الفعالية في البلمرة (المشاركة) للايثيلين ، حيث تتحدد نسبة التيتانيوم رباعي التكافؤ الى التيتانيوم ثلاثي التكافؤ بكل من نسبة القصدير الى المغنسيوم في الصلد وبتكريز التيتانيوم في التفاعلات السابقة . ٢٠

ووفقاً لذلك ، يتعلق أحد جوانب هذا الاختراع بمكون صلب من محفز للبلمرة (المشاركة) للايثيلين ، يتضمن المغنسيوم والهالوجين والتيتانيوم وينتج كما يلي :

(i) تذويب magnesium dialkyl او magnesium alkyls halide و tin (IV) halide ويحتمل كذلك alkyls halide بنسبة ذرية بين القصدير في tin halide والمغنسيوم في magnesium dialkyl او magnesium alkyls halide تتراوح بين ١ : ٠,١ و ١ : ١٥ و بنسبة جزئية حجمية بين alkyls halide و tin halide تتراوح بين صفر : ١ و ١ : ١٠ ، وملاستهم حتى يتكون راسب حبيبي فيترسب من المحلول .

(ii) ملامسة الصلد الحبيبي المذكورة ومفاعلتها مع titanium halide أو الكوكسيد alkoxide أو halo-alkoxide ، بنسبة ذرية بين المغنسيوم في الصلد الحبيبي وبين التيتانيوم في مركب التيتانيوم تتراوح بين ١ : ٠,٠١ و ١ : ٦٠ ، لتكوين المكون الصلب للمحفز .

ووفقاً لتحسين من هذا الاختراع تضاف كميات محسوبة من مركب واحد على الأقل من معدن يختار من بين الفانديوم والزركونيوم zirconium والهافنيوم hafnium الى محلول الخطوة (i) للحصول على مكونات صلبة لمحفزات مناسبة لانتاج بوليمرات وبوليمرات مشاركة من الايثيلين لها توزع واسع النطاق من الاوزان الجزيئية .

ووفقاً لتحسين آخر ، تجرى عملية الترسيب في الخطوة (i) في وجود مادة صلبة حبيبية ، وخاصة السيليكا ، للحصول على مكون محفز صلب مدعم .

في الخطوة (i) من هذا الاختراع ، يترسب صلد حبيبي من محلول magnesium dialkyl او magnesium alkyls halide و tin halide ويحتمل alkyls halide كذلك ، في مذيب عضوي حامل .

إن magnesium dialkyl المناسبة في هذا الغرض هي مركبات يمكن تعريفها بالصيغة $MgR'R''$ حيث R' و R'' ، سواء متماثلة او مختلفة ، تمثل وبشكل مستقل لمجموعة الكيل خطية أو متفرعة تحتوي على ١ - ١٠ ذرات كربون . ومن نماذج magnesium dialkyl الخاصة ما يلي . magnesium diethyl و magnesium ethyl butyl و magnesium dihexyl و magnesium butyl octyl و magnesium dioctyl . وقد تستخدم كذلك الهاليدات التابعة وخاصة الكلوريدات الخاصة بـ magnesium alkyl .

tin halide المناسبة لهذا الغرض هي tin chloride و bromides ، ويفضل tin tetrachloride .

و alkyls halide المناسبة لهذا الغرض هي الالكيل كلوريدات أو البروميديات الأولية والثنائية والرابعة ، حيث تحتوي مجموعة الالكيل على ١ - ٢٠ ذرة كربون ، والنماذج الخاصة alkyl halides هي : ethyl bromide و butyl chloride و hexyl chloride و octyl chloride و cyclohexyl chloride .

والمذيبات الملائمة لاذابة المركبات السالفة هي المذيبات العضوية السائلة تحت ظروف التشغيل وهي غير فعالة أي خاملة نحو المكونات الاخرى . ومن نماذج المذيبات المناسبة كل من الهيدروكربونات hydrocarbons وخاصة الاليفاتية منها كالبنتان pentane والايزوبنتان isopentane والهكسان hexane والهبتان heptane والاوكتان actane .

ويمكن اجراء الخطوة (i) بتحضير محلول من magnesium dialkyl او magnesium alkyl halide ، ويحتمل هاليد في المذيب العضوي المختار ، باضافة tin halide الى ذلك المحول مع بقاء الملامسة عند حرارة - ٣٠ م الى + ٣٠ م حتى يحدث ترسب الصلد الحبيبي . وفي الممارسة العملية ، يتم الترسيب خلال ٥,٥ - ٥ ساعات تحت ظروف التشغيل المذكورة .

يفضل الصلد الحبيبي المترسب في الخطوة (i) بسهولة من الطبقة السائلة ويغسل تماماً بمذيب سائل خامل ، وخاصة بمذيب هيدروكربوني مثل الهكسان والهبتان .

وفي الخطوة (ii) ، يوضع الصلد الناتج كما وصف سلفاً بملامسة مركب تيتانيوم يختار من بين titanium halides و alkoxides و halo-alkoxides ، ليتفاعل معها . والنماذج النوعية لتلك المركبات هي : titanium tetrachloride و titanium tetrabromide و titanium tetra-n-propylate و titanium tetra-i-propylate و titanium tetra-n-butylate و titanium tetra-i-butylate والالكوكسيدات الاحادية او الثنائية الكلورو chloro والالكوكسيدات الاحادية او الثنائية البرومو bromo ، التابعة ، وبالإمكان استخدام مخاليط من اثنين او اكثر من مركبات التيتانيوم السالف . ومركب التيتانيوم المفضل هو titanium tetrachloride .

وفي الخطوة (ii) يعلق الصلد الحبيبي في مذيب عضوي حامل مثل أي مذيب هيدروكربوني من النوع الاليفاتي كالهكسان والهبتان والاكثان الخ . ، ثم يضاف مركب التيتانيوم الذي قد يذاب في ذات المذيب او في مذيب مماثل الى المعلق . يحفظ المعلق الناتج عند حرارة ٥٠ - ١٠٠ م° ، ويفضل ٦٠ - ٩٠ م° لفترة ٠,٥ - ٥ ساعات ، ويفضل ١ - ٢ ساعة . وبتلك الطريقة يحصل على مكون صلب لمحفز ، يمكن استرجاعه من المعلق التابع بتبخير المذيب العضوي تحت الضغط الجوي او ضغط منخفض ، على سبيل المثال .

وعندما يرغب في polyethylenes ذات وزن جزيئي أوسع مدى ، يضاف مركب واحد على الاقل من معدن M يختار من بين الفاناديوم vanadium والزركونيوم zirconium والهافنيوم hafnium الى محلول الخطوة (i) . ويمكن اضافة مركب المعدن M في هيئة محلول في مذيب عضوي ملائم مثل alkyl ester على سبيل المثال ethyl acetate والمركبات المناسبة لهذا الغرض هي halides و oxyhalides و alkoxides و halo alkoxides ، وتفضل الهاليدات على سبيل المثال vanadium trichloride و tribromide و zirconium tetrachloride و tetrabromide و hafnium tetrachloride . وفي تلك الطريقة تتراوح النسبة الذرية بين المغنسيوم الداخل مع magnesium dialkyl او magnesium alkyls halide وبين مجموع التيتانيوم والمعدن او المعادن M ، بين ١ : ١ و ١ : ٣٠ كما تتراوح النسبة الذرية بين التيتانيوم والمعدن او المعادن M من ١ : ٠,١ الى ١ : ٢ .

وعندما يرغب مركب صلب لمحفز ، يعلق داعم صلب حبيبي ، وخاصة السيليكا silica دقيقة الكريات في محلول الخطوة (i) بحيث يحدث الترسب في الخطوة (ii) في وجود الداعم بذاته .

عند استخدام tin tetrachloride و magnesium dialkyl في تفاعل الترسب بالخطوة (i) ، وفقاً لهذا الاختراع ، لوحظ بالفحص بأشعة X- ان النتائج الصلب (الداعم) الذي يتكون ، يتألف من كلوريد المغنسيوم $MgCl_2$ (في حالته α , δ) مع مركب مجهول التركيب حيث يتضح طيفهما بأشعة X - في شكل ١ . تعتمد الكميات النسبية لكلتا الحالتين ، المعروفة والمجهولة ، الخاصتين بالداعم ، على النسبة بين magnesium dialkyl و tin

tetrachloride اللذين يتفاعلان في الخطوة (i) بالطريقة ، مما يؤثر على فاعلية مركب التيتانيوم في الخطوة (ii) وبالتالي على كمية التيتانيوم المرتبط بحيث تصبح النسبة بين التيتانيوم في حالته الثلاثية وحالته الرباعية التكافؤ كافية بشكل مدهش . كما تعتمد كمية التيتانيوم المرتبطة مع داعم الخطوة (ii) على تركيز مركب التيتانيوم في تلك الخطوة المذكورة (ii) . ويبدو أن النسبة بين التيتانيوم الثلاثي التكافؤ والرابعي التكافؤ في التيتانيوم المثبت تعتمد من جانب آخر على تركيز التيتانيوم في الخطوة (ii) . واخيراً فقد وجد ان الفاعلية التي تجرى اثناء البلمرة بواسطة المكون الصلب للمحفز الناتج في نهاية الخطوة (ii) تزيد عندما تقل كمية التيتانيوم المثبتة على الداعم .

يؤدي كل ذلك إلى استنتاج أن كلاً من الهياطين المعروفة والمجهولة للداعم تشارك
اضفاء الخصائص المرغوبة على مكونات المحفز وهي الفاعلية المحفزة الفائقة في البلمرة
(المشاركة) للايثيلين .

ويتعلق هذا الاختراع كذلك بمحفزات للبلمرة (المشاركة) للايثيلين ،
وتتكون من المكون الفعال للمحفز الموصوف سلفاً ، بصحبة مركب عضوي معدني
للألومينيوم aluminium (محفز مشارك) يمكن أن يختار من بين aluminium trialkyl
وهاليداته (وخاصة الكلوريدات) الألكيل التي تحتوي على ١ - ٦ ذرات كربون في القسم
الألكيل . ومن ضمن تلك aluminium trialkyl ، مثل aluminium tributyl و aluminium
triethyl يفضل aluminium triisobutyl و aluminium trihexyl . وفي محفزات هذا الاختراع
تتراوح النسبة الذرية بين الألومينيوم (في المحفز المشارك) والتيتانيوم (في المكون الصلب
للمحفز) من ٠,٥ : ١ إلى ١٠٠٠ : ١ ، ويفضل من ٥٠ : ١ إلى ٢٠٠ : ١ بوجه عام .

وتلك المحفزات عالية الفاعلية في طرق بلمرة الايثيلين والبلمرة المشاركة له مع α -
اوليفينات ، كما يمكن استخدامها في البلمرة التي تجري اما بتنقية المعلق في مذيب حامل او
في طبقة غازية ، في وسط مسيل او مقلب . α - اوليفينات التي يمكن بلمرتها بالمشاركة
هي عموماً التي تحتوي على ٣ - ١٥ ذرة كربون مثل 1-butene و 1-hexene و 4-methyl-
1-pentene و 1-octene و 1-undecene و 1-hexadiene - 4 ، 1 و ethylidene norbornene .

وظروف البلمرة العامة هي كما يلي : حرارة ٥٠ - ١٠٠م وضغط كلي ٥ - ٤٠ بار بنسبة ضغط جزئي بين الهيدروجين والايثيلين تبلغ صفر - ١٠ .

وفي كافة الاحوال يلاحظ أن انتاجية البوليمر الاوليفيني مرتفعة كما يتميز البوليمر الناتج بمواصفات سيولة ممتازة وخاصة عندما يكون على هيئة حبيبات غير هشة ذات توزع حجمي حبيبي ضيق النطاق .

شرح مختصر للرسومات

شكل ١ : يبين طيف اشعة إكس للناتج الصلب المحضر بتفاعل tin tetrachloride مع magnesium dialkyl .

الوصف التفصيلي

توضح النماذج التجريبية التالية هذا الاختراع بشكل افضل.

مثال ١

يشحن ٢٤٠ مل من ٢٠٪ وزناً من محلول magnesium butyl octyl في n-heptane (٣٥ Mg₁ But_{1.5} Oct_{0.5} ، ٢١٠ ميلي مول) و ١٢ مل من tin tetrachloride (٢٦,٦ جم ، ١٠٥ ميلي مول) تحت جو من النتروجين nitrogen في قارورة سعتها ٥٠٠ مل مجهزة بمبرد مكثف ومحرك مغناطيسي ومقياس حرارة . يضاف tin tetrachloride على مدى ١٥ دقيقة عند ٢٠ م . يترك المخلوط ليتفاعل مدة ساعة واحدة عند ٢٠ م ثم يسخن ببطء (خلال ساعة ونصف) الى ٢٠ م . يفصل الراسب الصلب بالترشيح ثم يغسل جيداً بـ n-hexane ويجفف بتبخير المذيب فيحصل بذلك على ٢٨,٦ جم من مدعم يحتوي على ١٦,٤٪ وزناً من المغنسيوم و ٤٩,٧٪ وزناً من الكلوريد .

يعالج ١٠ جم من الداعم الناتج لمدة ساعة كاملة عند ٩٠ م بـ ١٠٠ مل من titanium tetrachloride (١٧٢ جم ، ٩٠٧ ميللي مول) . يفصل الصلد بالترشيح ويغسل جيداً بـ hexane -n ثم يجفف بتبخير المذيب .

يتم الحصول على ٥,٣ جم من المركب الصلب للمحفز ويحتوي على ١٧,٦ % وزناً من المغنسيوم و ٦٦,٧ % وزناً من الكلور و ٦,٥ % وزناً من التيتانيوم ويكون ٤٨ % منها في هيئة التيتانيوم ثلاثي التكافؤ .

يستخدم المركب الصلب للمحفز الناتج كما وصف سلفاً في اختيار بلمرة الايثيلين . وبنحو أخص ، تجرى البلمرة في اوتوكلاف autoclave حجمه ٥ لترات ويحتوي على لترين من n-hexane ، باستخدام ٥٠٠ مجم من المكون الصلب للمحفز و ٧ ميللي مول من aluminium triethyl كمحفز مشارك . تجرى العملية عند ٩٠ م وضغط ١٥ بار ، لفترة ساعة ونصف في وجود الهيدروجين ، بنسبة لضغط الهيدروجين الى الايثيلين ، تبلغ ٠,٨٦ . يحصل على عائد قدره ٨,٤ كجم من البولي ايثيلين polyethylene لكل جرام من المكون الصلب للمحفز ويتميز البولي ايثيلين polyethylene بالخصائص الآتية :

٠,٩٦٣١ جم / مل	- الكثافة : (ASTM D-1505)
٣,٧ جم / ١٠	- MFI (٢,١٦ كجم) : دليل الانصهار والتدفق (ASTM D-1238)
٢٧,٨	- MFR : نسبة دليل الانصهار والتدفق ، معرفة كالنسبة بين MFI (٢١,٦ كجم) وبين MFI (٢,١٦ كجم)
٠,٣٨ جم / مل	- الكثافة الظاهرية : (ASTM D-1895)

١٥ كما يكون البولي ايثيلين polyethylene في هيئة حبيبات تتميز بتوزيع حجمي بالميكرون كما يلي :

١,٢ % بالوزن .	< ٢٠٠٠
٦,٦ % بالوزن .	> ٢٠٠٠ < ١٠٠٠
٧,٤ % بالوزن .	> ١٠٠٠ < ٥٠٠

١٧,٧ % بالوزن .	٢٥٠ < > ٥٠٠ -
٣٨,٥ % بالوزن .	١٢٥ < > ٢٥٠ -
٢٤,٦ % بالوزن .	٦٣ < > ١٢٥ -
٦,٠ % بالوزن .	٦٣ > -

مثال ٢

يعلق ١٠ جم من الداعم ، المحضر كما وصف في المثال ١ ، في ١٠٠ مل من n-heptane ثم يضاف ٠,٥٥ جم من titanium tetrachloride (٢,٩ ميلي مول) الى المعلق . تستمر الملامسة لمدة ساعة واحدة عند ٩٠°م ثم يجفف المعلق بتبخير المذيب .

٥ يتم الحصول على ٩,٥ جم من المكون الصلب للمحفز ويحتوي على ١٦,٦ % بالوزن من المغنسيوم و ٥٢ % بالوزن من الكلور و ١,٤ % من التيتانيوم ، يكون ٤٠ % منها في هيئة التيتانيوم ثلاثي التكافؤ .

يستخدم المكون الصلب للمحفز المحضر كما وصف سلفاً في اختيار بلمرة الايثيلين . وبنحو أخص ، تجرى البلمرة بالعمل في اوتوكلاف autoclave حجمه ٥ لترات ويحتوي على لترين من n-hexane وباستخدام ٢٥ مجم من المكون الصلب للمحفز و ٧ ميلي مول من aluminium triethyl كمحفز مشارك . تبلغ حرارة العملية ٩٠°م والضغط الاجمالي ١٥ بار ، وفترة العمل ١,٥ ساعة ، في وجود الهيدروجين . كما تصل النسبة بين ضغطي الهيدروجين والايثيلين ٠,٨٦ .

١٥ يحصل على عائد يساوي ١٢,٦ كجم من البولي ايثيلين لكل جرام من المكون الصلب للمحفز حيث يتميز البولي ايثيلين polyethylene الناتج بالموصفات التالية :

٠,٩٥٩٠ جم / مل

١,٦٨ جم / ١٠

- الكثافة

- MFI (٢,١٦ كجم)

٦٨,٨	MFR -
٠,٣٥ جم / مل	- الكثافة الظاهرية

بالإضافة الى ذلك ، فان البولي ايثيلين polyethylene يتخذ هيئة حبيبات توزعها الحجمي الجزئي بالميكرون كما يلي :

١,٤٪ بالوزن .	٢٠٠٠ < -
٥,١٪ بالوزن .	١٠٠٠ < > ٢٠٠٠ -
١٠,١٪ بالوزن .	٥٠٠ < > ١٠٠٠ -
٢٨,٢٪ بالوزن .	٢٥٠ < > ٥٠٠ -
٣٥,٥٪ بالوزن .	١٢٥ < > ٢٥٠ -
١٦,٥٪ بالوزن .	٦٣ < > ١٢٥ -
٣,٢٪ بالوزن .	٦٣ > -

مثال ٣

يشحن ٤٨٠ مل من ٢٠٪ بالوزن من محلول magnesium butyl octyl tin في n-heptane (٧٠ جم ، ٤٢٠ ميلي مول $Mg_1 But_{1.5} Oct_{0.5}$) مع ٤,٩ مل من tin tetrachloride (١٠,٩ جم ، ٤٢ ميلي مول) في جو من النتروجين في قارورة سعتها ١٠٠٠ مل بجهازه بمكثف مبرد ومحرك مغناطيسي ومقياس حراري . يضاف رباعي كلوريد القصدير tin tetrachloride خلال ١٥ دقيقة عند حرارة -٢٠ م . يترك المخلوط ليتفاعل لمدة ساعة واحدة عند -٢٠ م ثم يدفأ ببطء (خلال ساعة ونصف) الى حرارة ٢٠ م . يفصل الراسب الصلد بالترشيح ثم يغسل جيداً بـ n-hexane ثم يجفف بتبخير المذيب فيحصل على ٨,٢ جم من داعم يحتوي على ٢١,٨٪ وزناً من المغنسيوم و ٤٩,٥٪ وزناً من الكلور .

يعلق ٧,٠ جم من الداعم الناتج في ١٣٠ مل من n-heptane ويضاف ٠,٤٧٥ جم من titanium tetrachloride (٢,٥ ميللي مول) الى المعلق وتستمر الملامسة لساعة كاملة عند ٩٠ م ثم يجفف المعلق نهائياً بتبخير المذيب .

يتم الحصول بذلك على ٦,٦ جم من مكون صلب لمحفز ، ويحتوي على ٢٢,٧٪ بالوزن من الماغنسيوم و ٥٦,٧٪ بالوزن من الكلور و ١,٥٪ بالوزن من التيتانيوم في هيئة رباعية التكافؤ كلياً .

يستخدم المركب الصلب للمحفز المحضر كما وصف توأ في اختبار بلمرة الايثيلين . وبنحوٍ أخص ، تجرى البلمرة في اوتوكلاف autoclave حجمه ٥ لترات ويحتوي على لترين من n-hexane ، باستخدام ٥٠ مجم من المكون الصلب للمحفز و ١,٥ ميللي مول من aluminium triethyl كمحفز مشارك . وحرارة العمل ٩٠ م والضغط الكلي ١٥ بار ، وفترة التفاعل ساعة ونصف في وجود الهيدروجين وبنسبة لضغطي الهيدروجين والايثيلين تبلغ ٠,٨٦ .

يحصل على عائد قدره ١,٩ كجم من البولي ايثيلين لكل جرام من المكون الصلب للمحفز ويتميز البولي ايثيلين الناتج بالخواص التالية :

١٥

٠,٩٦٠١ جم / مل	- الكثافة
٢,٢٦ جم / ١٠	- MFI (٢,١٦ كجم)
٣٠,٠	- MFR
٠,٢٠ جم / مل	- الكثافة الظاهرية

وعلاوة على ذلك ، فان البولي ايثيلين polyethylene يكون في صورة حبيبات توزعها الحجمي الجزئي بالميكرون كما يلي :

١٤,٨٪ بالوزن .	- < ٢٠٠٠
٣٢,٠٪ بالوزن .	- > ٢٠٠٠ < ١٠٠٠
٢٦,٢٪ بالوزن .	- > ١٠٠٠ < ٥٠٠

١٧,٢ % بالوزن .	٢٥٠ < > ٥٠٠ -
٨,٢ % بالوزن .	١٢٥ < > ٢٥٠ -
١,٢ % بالوزن .	٦٣ < > ١٢٥ -
٠,٤ % بالوزن .	٦٣ > -

مثال ٤

يشحن ٢٤٠ مل من ٢٠% بالوزن من محلول magnesium butyl octyl n- heptane (٣٥ جم ، ٢١٠ ميلي مول $Mg_{1.5} But_{1.5} Oct_{0.5}$) و ١٠٠ مل من tin tetrachloride (٢٢٢ جم ، ٨٥٢ ميلي مول) في قارورة سعتها ١٠٠٠ مل تحت جو من النيتروجين ، وتجهز القارورة بمقياس حراري ومحرك مغناطيسي ومكثف تبريد . يضاف tin tetrachloride خلال ٢٥ دقيقة عند حرارة -٢٠ م. تضبط درجة الحرارة الى ٧٠ م ويترك المخروط ليتفاعل لمدة ساعة . يفصل الراسب الصلب بالترشيح ثم يغسل جيداً بـ n-heptane .

يعلق الداعم الناتج في ٢٠٠ مل من n-heptane ويضاف الى المعلق ١,٧٢ جم من titanium tetrachloride (٩,١ ميلي مول) . تستمر الملامسة لمدة ساعتين عند ٩٠ م ثم يجفف المعلق نهائياً بتبخير المذيب .

يحصل بذلك على ٢٨,٦ جم من مركب صلب لمحفز ، ويحتوي على ١٧,٢% بالوزن من الماغنسيوم و ٥٤,٢% وزناً من الكلور و ٠,١% بالوزن من التيتانيوم الثلاثي التكافؤ كلياً .

يستخدم المركب الصلب للمحفز الذي يحضر كما وصف سلفاً في اختبار بلمرة الايثيلين . وبنحوٍ أخص ، تجرى البلمرة في اوتوكلاف autoclave حجمه ٥ لترات ويحتوي على لترين من n-hexane ، باستخدام ٥٠ ملجم من المركب الصلب للمحفز و ١,٠ ميلي مول من aluminium triethyl كمحفز مشارك . يشحن المركب للمحفز في المفاعل بصحبة ٤,٥ بار من الهيدروجين عند ٣٠ م . يوازن المفاعل خلال ٣٠ دقيقة ثم يغذى الايثيلين الى ضغط ١٥ بار مع زيادة الحرارة الى ٩٠ م . تستمر البلمرة تحت تلك الظروف لمدة ٦٠ دقيقة .

يُحصل على عائد ٢,١ كجم لكل جرام من المركب الصلب للمحفز ويتميز البولي ايثيلين polyethylene الناتج بالموصفات التالية :

٠,٩٥١٥ جم / مل	- الكثافة
٠,٦٢ جم / ١٠	- MFI (٢,١٦ كجم)
٢٤,٧	- MFR

مثال ٥

- ٥ يشحن ٩٠ مل من ٢٠٪ محلول magnesium butyl octyl (١٣,١ جم ، ٧٨,٨ ميللي مول $Mg_1 But_{1.5} Oct_{0.5}$) و ٨٠ مل من n-heptane و ٦,٣١ جم من hafnium tetrachloride (١٩,٧ ميللي مول) في قارورة زجاجية سعتها ٥٠٠ مل ومجهزة بمكثف تبريد ومحرك مغناطيسي ومقياس حرارة تحت جو من النتروجين . تسخن محتويات القارورة لمدة ١٤ دقيقة الى حرارة ٤٠ م ثم تضبط الى - ٢٠ م ويضاف ١٨,٨ مل من tin tetrachloride (٤١,١ جم ، ١٥٨ ميللي مول) خلال ٣٠ دقيقة . تضبط الحرارة الى ٢٥ م خلال ٤٠ دقيقة ثم يترك الخليط ليتفاعل لمدة ساعة . يفصل الصلب بالترشيح ثم يغسل جيداً بـ n-heptane .
- ١٠ يعلق الصلب في ٢٠٠ مل من n-heptane ثم يضاف ٣,٧٨ جم من titanium tetrachloride (١٩,٩ ميللي مول) الى المعلق . تستمر الملامسة لمدة ساعة واحدة عند ٩٠ م ثم يجفف المعلق نهائياً بتبخير المذيب .
- ١٥ يحصل بذلك على ١٧,٥ جم من المركب الصلب للمحفز ، ويحتوي على ٩,٦ ٪ بالوزن من الماغنسيوم و ٤٦,٩ ٪ بالوزن من الكلور و ٠,١٢ ٪ بالوزن من التيتانيوم حيث يكون ٤٨ ٪ منه في صورة تيتانيوم ثلاثي التكافؤ ، و ٢٠ ٪ بالوزن من الهافنيوم . يستخدم المركب الصلب للمحفز المحضر كما وصف سلفاً في اختبار بلمرة الايثيلين .
- ٢٠ وبنحوٍ أخص ، تجرى البلمرة في اوتوكلاف autoclave حجمه ٥ لترات ويحتوي على لترين من n-hexane ، باستخدام ١٥٠ مجم من المركب الصلب للمحفز و ٣,٠ ميللي مول من aluminium triethyl كمحفز مشارك . وظروف العمل هي : درجة الحرارة ٩٠ م والضغط

الكلبي ١٥ بار وزمن التفاعل ٣ ساعات في وجود الهيدروجين ، وبنسبة لضغط الهيدروجين الى ضغط الايثيلين تساوي ١,٤ .
يحصل بذلك على عائد قدره ١,٧ كجم من البولي ايثيلين polyethylene لكل جرام من المركب الصلب للمحفز ويتميز البولي ايثيلين polyethylene الناتج بالخصائص التالية :

الكثافة -	٠,٩٤٨٢ جم / مل
MFI -	٠,٤٦ جم / ١٠
الكثافة الظاهرية -	٠,٢٩ جم / مل

علاوة على ذلك ، فان البولي ايثيلين polyethylene يكون في صورة حبيبات لها توزيع حجمي بالميكرون كما يلي :

٢٠٠٠ <	٩,٣٪ بالوزن .
١٠٠٠ < > ٢٠٠٠ -	١٤,٠٪ بالوزن .
٥٠٠ < > ١٠٠٠ -	٢٢,٠٪ بالوزن .
٢٥٠ < > ٥٠٠ -	٢٥,٢٪ بالوزن .
١٢٥ < > ٢٥٠ -	٢٣,١٪ بالوزن .
٦٣ < > ١٢٥ -	٥,٦٪ بالوزن .
٦٣ > -	٠,٤٪ بالوزن .

مثال ٦

يشحن ٤,٤ جم من hafnium tetrachloride (١٣,٧ ميلي مول) و ٢٢٠ من خلات الايثيل ethyl acetate، تحت جو من النتروجين ، في قارورة سعتها ١٠٠٠ مل ومجهزة بمكثف تبريد ومحرك مغناطيسي ومقياس حرارة . تضبط الحرارة الى ٧٧ م لمدة ساعة واحدة حتى يتم ذوبان ملح الهافنيوم ثم يضاف ١٧ جم من السيليكا دقيقة الكريات microspheroidal silica ويترك الخليط ليتفاعل لمدة ساعة كاملة عند ٧٧ م . يجفف المعلق بتبخير المذيب ثم يضاف الى الراسب المتخلف ٢٠٪ بالوزن من محلول magnesium butyl ١٥

octyl (٦٣ مل) في n-heptane (٩,١٨ جم ، ٥٥,١ ميلي مول $Mg_1 But_{1.5} Oct_{0.5}$) و
١٦٥ مل من n-heptane . تستمر ملامسة مخلوط التفاعل لمدة ٣٠ دقيقة عند حرارة ٦٠ م
ثم يفصل الصلد بالترشيح ويغسل جيداً بـ n-heptane .

يعلق الصلد في ١٦٠ مل من n-heptane ويضاف اليه ٥٥ مل من tin
٥ tetrachloride (١٢٢ جم ، ٤٦٩ ميلي مول) عند حرارة ٢٥ م خلال ٣٠ دقيقة . تستمر
ملامسة المعلق لمدة ساعة كاملة عند ٨٠ م ثم يفصل الصلد بالترشيح ويغسل جيداً بـ n-
heptane .

يضاف الى المادة الصلدة المحضرة ١٦٠ مل من n-heptane و ٢,٧٥ جم من titanium
tetrachloride (١٤,٥ ميلي مول) . يستمر التلامس لمدة ساعتين عند ٩٠ م . يجفف بعدها
١٠ الخليط وذلك بتبخير المذيب .

يتم الحصول على ٢٤,٨ جم من المحفز الصلب والذي يحتوي على ٣,٣٪ بالوزن من
الماغنسيوم و ١٤,٩٪ بالوزن من الكلور و ٢,٥٪ بالوزن من التيتانيوم ، في حالته التأكسدية
الرباعية بشكل تام ، و ١٠٪ بالوزن من الهافنيوم .

١٥ تم استخدام المركب الصلب للمحفز والذي حضر كما هو مبين أعلاه في تجربة
لبلمرة الايثيلين . بشكل خاص فإن عملية البلمرة تمت في صندوق مغلق (الاوتوكلاف)
autoclave حجمه ٥ لتر ويحتوي على ٢ لتر من n-hexane ، باستخدام ١٠٠ مجم من المركب
الصلب للمحفز و ١,٥ ميلي مول aluminium triethyl كمحفز مشارك . تمت العملية
السابقة عند درجة حرارة ١٨٠ م وضغط كلي ١٥ بار لمدة ٤ ساعات في وجود الهيدروجين
حيث كانت النسبة بين ضغط الهيدروجين الى الايثيلين تساوي ٢,٠ .

٢٠ يحصل بذلك على عائد قدره ٧,٨ كجم من البولي ايثيلين لكل جرام من المركب
الصلب للمحفز ويتميز البولي ايثيلين polyethylene الناتج بالموصفات التالية :

٠,٩٥١٥ جم / مل

- الكثافة

٠,٠٥ جم / أ

- MFI (٢,١٦ كجم)

٧٤,٦	MFR -
٠,٣٨ جم / مل	- الكثافة الظاهرية

علاوة على ذلك ، فان البولي ايثيلين polyethylene يكون في صورة حبيبات لها التوزيع الحجمي التالي بالميكرون :

٠,١٪ بالوزن	٢٠٠٠ < -
٢١,١٪ بالوزن .	١٠٠٠ < > ٢٠٠٠ -
٦١,٦٪ بالوزن .	٥٠٠ < > ١٠٠٠ -
١٥,٤٪ بالوزن .	٢٥٠ < > ٥٠٠ -
١,٥٪ بالوزن .	١٢٥ < > ٢٥٠ -
٠,٣٪ بالوزن .	٦٣ < > ١٢٥ -
صفر٪ بالوزن .	٦٣ > -

مثال ٧

- ٥ يحضر مركب صلب لمحضر بالعمل كما وصف في المثال ٦ ولكن باستخدام ٦,٥ مل من tin tetrachloride (١٤,٤ جم ، ٥٥,٤ ميلي مول) .
يُحصل على ٣١,٨ جم من المركب الصلب للمحضر ويحتوي على ٣,١٪ بالوزن من المغنسيوم و ١٤,٥٪ بالوزن من الكلور و ٢,٨٪ بالوزن من التيتانيوم في الحالة رباعية التكافؤ تماماً و ١١٪ بالوزن من الهفنيوم .
- ١٠ يستخدم المركب الصلب للمحضر كما وصف سلفاً في اختبار بلمرة الايثيلين . وبنحوٍ أخص ، تجرى البلمرة في اوتوكلاف autoclave حجمه ٥ لترات ويحتوي على لترين من n-hexane ، باستخدام ١٥٠ ملجم من المركب الصلب للمحضر و ٥,٠ ميلي مول من

aluminium triethyl كمحفز مشارك . وحرارة التفاعل هي ٨٠ م والضغط الكلي ١٥ بار
وفترة التفاعل ٤ ساعات في وجود الهيدروجين ، والنسبة بين ضغطي الهيدروجين والايثيلين
هي ٠,٤٥ .

يحصل بذلك على عائد قدره ٢,٩ كجم من البولي ايثيلين polyethylene لكل جرام من
المركب الصلب للمحفز ويتميز البولي ايثيلين polyethylene الناتج بالخصائص التالية :

٠,٩٥٩١ جم / مل	- الكثافة
٠,١٤ جم / ١٠	- MFI (٢,١٦ كجم)
٠,٦٠	- MFI (٢١,٦ كجم)
٦٧,٩ جم / مل	- MFR
٠,٤٠ جم / مل	- الكثافة الظاهرية

وعلاوة على ذلك ، فان البولي ايثيلين polyethylene يكون في صورة حبيبات لها توزيع
حجمي بالميكرون كما يلي :

صفر % بالوزن .	٢٠٠٠ < -
٧ % بالوزن .	١٠٠٠ < > ٢٠٠٠ -
٧٤,٥ % بالوزن .	٥٠٠ < > ١٠٠٠ -
١٦,٠ % بالوزن .	٢٥٠ < > ٥٠٠ -
٢,٢ % بالوزن .	١٢٥ < > ٢٥٠ -
٠,٣ % بالوزن .	٦٣ < > ١٢٥ -
صفر % بالوزن .	٦٣ > -

عناصر الحماية

- ١ - ١ - مكون صلب لحفاز catalyst للبلزمة المشتركة للايثيلين ethylene ،
- ٢ - ٢ - يحتوي على ماغنسيوم magnesium و هالوجين halogen وتيتانيوم titanium
- ٣ - ٣ - ويتم الحصول عليه بواسطة :
- ٤ - ٤ - (i) إذابة في مذيب عضوي خامل ، magnesium dialkyl أو halide of
- ٥ - ٥ - magnesium alkyl و tin halide (IV) ، بنسبة ذرية بين القصدير tin
- ٦ - ٦ - الموجود في tin halide المذكور والماغسيوم magnesium الموجود في
- ٧ - ٧ - magnesium dialkyl المذكور أو halide of magnesium alkyl المذكور من
- ٨ - ٨ - ١ : ٠ ، ١ إلى ١٥ : ١ ، وملاستها حتى تترسب مادة صلبة محببة من
- ٩ - ٩ - المحلول ، و
- ١٠ - ١٠ - (ii) تلامس وتفاعل المادة الصلبة المحببة المذكورة مع titanium halide أو
- ١١ - ١١ - alkoxide أو halo-alkoxide بنسبة ذرية بين الماغسيوم magnesium الموجود
- ١٢ - ١٢ - في المادة الصلبة المحببة المذكورة والتيتانيوم titanium الموجود في مركب
- ١٣ - ١٣ - التيتانيوم المذكور من ٠ ، ٠١ : ١ إلى ٦٠ : ١ .

- ١ - ٢ - مكون صلب لحفاز catalyst طبقاً لعنصر الحماية ١ ، حيث يتم إختيار
- ٢ - ٢ - magnesium dialkyl من المركبات التي يمكن تعيينها بواسطة الصيغة "MgR'R"
- ٣ - ٣ - حيث R' و R" متساوية أو مختلفة عن بعضها ، وتمثل كل منها بصورة مستقلة
- ٤ - ٤ - مجموعة الكيل alkyl مستقيمة أو متفرعة تحتوي على ذرة كربون carbon atoms
- ٥ - ٥ - من ١ إلى ١٠ .

- ١ - ٣ - مكون صلب لحفاز catalyst طبقاً لعنصر الحماية ٢ حيث يتم إختيار
- ٢ - ٢ - magnesium dialkyl المذكور من magnesium diethyl ، magnesium ethyl butyl ،
- ٣ - ٣ - magnesium dioctyl ، magnesium butyl octyl ، magnesium dihexyl .

- ١ ٤ - مكون صلب حفاز catalyst طبقاً لعنصر الحماية ١، حيث يتم إختيار (IV) ١
- ٢ tin halide المذكور من tin chlorides و tin bromides . ٢
- ١ ٥ - مكون صلب مع حفاز catalyst طبقاً لعنصر الحماية ١، حيث تتضمن ١
- ٢ خطوة (i) إذابة إضافية alkyl halide في مذيب عضوي حامل . ٢
- ١ ٦ - مكون صلب حفاز catalyst طبقاً لعنصر الحماية ٥ ، حيث يتم إختيار ١
- ٢ alkyl halide من alkyl chlorides اولية، ثانوية أو ثلاثية وبروميديات bromides ، ٢
- ٣ حيث تحتوي مجموعة الالكيل alkyl group من ١ إلى ٢٠ ذرة كربون carbon ٣
- ٤ . atoms ٤
- ١ ٧ - مكون صلب حفاز catalyst طبقاً لعنصر الحماية ١، حيث يتم تنفيذ خطوة ١
- ٢ (i) في مذيب هيدروكربوني hydrocarbon عند درجة ٢
- ٣ حرارة من - ٣٠ م° إلى + ٣٠ م° ولفترة من ٠,٥ إلى ٥ ساعات . ٣
- ١ ٨ - مكون صلب حفاز طبقاً لعنصر الحماية ١، حيث يتم إختيار مركب ١
- ٢ التيتانيوم titanium المذكور من titanium tetrachloride ، titanium tetrabromide ٢
- ٣ titanium tetra-i-، titanium tetra-n-butylate ، titanium tetra-n-propylate ، ٣
- ٤ titanium tetra-i-butylate، propylate والتناظرات titanium mono- أو dichloro ٤
- ٥ alkoxides و mono- او di-bromo alkoxides . ٥
- ١ ٩ - مكون صلب حفاز catalyst طبقاً لعنصر الحماية ١، حيث يتم تنفيذ خطوة ١
- ٢ (ii) في مذيب هيدروكربوني hydrocarbon عند درجة حرارة من ٥٠ م° إلى ٢
- ٣ ١٠٠ م° ولفترة من ٠,٥ إلى ٥ ساعات . ٣

- ١ - ١٠ - مكون صلب حفاز catalyst طبقاً لعنصر الحماية ١، حيث أن، في
خطوة (i) على الأقل مركب واحد من معدن M مختار من فاناديوم
vanadium ، زيركونيوم zirconium وهافنيوم hafnium ايضاً يضاف ، بنسبة ذرية
٤ بين الماغنسيوم magnesium المذكور مع magnesium dialkyl أو halide of
٥ magnesium alkyl ، والمجموع بين التيتانيوم titanium والمعدن أو المعادن M في
٦ المعدل من ١ : ١ إلى ٣٠ : ١ ، وبنسبة ذرية بين التيتانيوم والمعدن أو المعادن
٧ M من ١ : ٠,١ إلى ١ : ٢ .

- ١ - ١١ - مكون صلب حفاز catalyst طبقاً لعنصر الحماية ١، حيث يتم تعليق
٢ داعم صلب محب في خطوة (i) .

- ١ - ١٢ - حفاز catalyst للبلمرة المشتركة للايثيلين ethylene يتضمن المركب
٢ الصلب للحفاز catalyst طبقاً لعنصر الحماية ٣ ومركب عضوي معدني
٣ للالومنيوم aluminium .

- ١ - ١٣ - مكون صلب حفاز catalyst طبقاً لعنصر الحماية ٥ ، حيث تكون النسبة
٢ المولارية بين alkyl halide المذكور و tin halide المذكور بين ٠,١ : ١ و
٣ ١٠ : ١ .

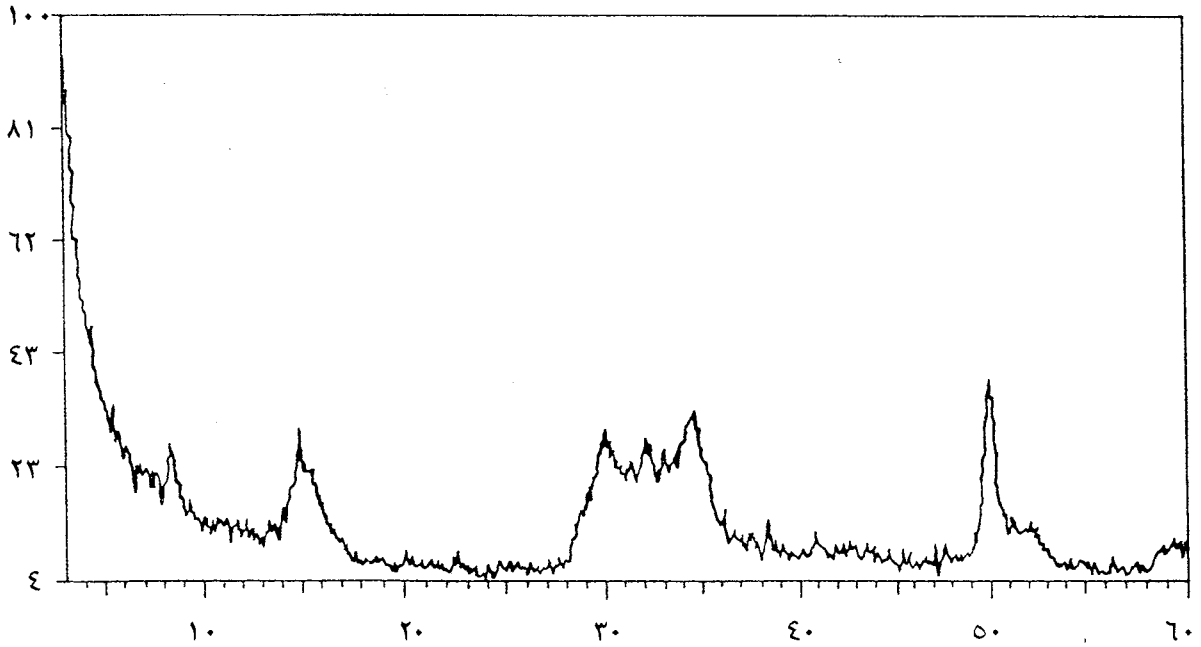
- ١ - ١٤ - مكون صلب حفاز catalyst طبقاً لعنصر الحماية ٤، حيث يحتوي tin
٢ halide (IV) على tin tetrachloride .

- ١ - ١٥ - مكون صلب حفاز catalyst طبقاً لعنصر الحماية ٦، حيث ان halide
٢ alkyl يتم اختياره من ethyl bromide ، butyl chloride ، hexyl chloride ، octyl

- ٣ . cyclo- hexyl chloride و chloride
- ١ ١٦ - مكون صلب لحفاز catalyst طبقاً لعنصر الحماية ٨ ، حيث يحتوي
- ٢ مركب التيتانيوم titanium المذكور على titanium tetrachlorid .
- ١ ١٧ - مكون صلب لحفاز catalyst طبقاً لعنصر لحماية ٩ ، حيث يتم تنفيذ
- ٢ خطوة (ii) عند درجة حرارة من ٦٠ م إلى ٩٠ م .
- ١ ١٨ - مكون صلب لحفاز catalyst طبقاً لعنصر الحماية ٩ ، حيث يتم تنفيذ
- ٢ خطوة (ii) لفترة حوالى من ١ - ٢ ساعة .
- ١ ١٩ - مكون صلب لحفاز catalyst طبقاً لعنصر الحماية ١١ ، حيث يتم
- ٢ تضمين الداعم الصلب المحبب على شكل كرات دقيقة من السيليكا
- ٣ . microspheriodal silica

مقياس نسبي ص (٣ : ٦٠) درجة
س (٤٣ : ١٠٠) دورة في الثانية

مركب عضوي معدني



شكل ١