



[19] المملكة العربية السعودية SA

مدينة الملك عبدالعزيز للعلوم والتقنية

[11] رقم البراءة: ١٦٩٤

[45] تاريخ المنح: ١٤٢٨/٠١/١٩ هـ

الموافق: ٢٠٠٧/٠٢/٠٧ م

[12] براءة اختراع

[51] التصنيف الدولي ^٧ : Int. Cl. ⁷ :C08F 4/44	[72] اسم المخترع: جورج آلان فوجان، جون فرانسيس زول، ماثيو جي. ماك كي، جيمس ام. فارلي، تشنج - تاي لوي، صن تشويه كاوو
[56] المراجع: براءة أمريكية ٦١١١٠١٩ ٢٠٠٠/٠٨/٢٩ م براءة أمريكية ٦٢١٤٤٦٩ ٢٠٠١/٠٤/١٠ م	[73] مالك البراءة : يونيفيشن تكنولوجيز، ال ال سي عنوانه: ٥٥٥ سان فيليب، سويت ١٩٥٠، هيوستن، تكساس ٧٧٠٥٦، امريكا
اسم الفاحص: عبدالعزيز بن فهد الفهيد	[74] الوكيل: سعود محمد علي الشواف
	[21] رقم الطلب: ٠٢٢٣٠٢٨١
	[22] تاريخ الإيداع: ١٤٢٣/٠٦/٢٤ هـ
	الموافق: ٢٠٠٢/٠٩/٠٢ م

جسرية bridging group طويلة، أو يحتوي على نمط من الإبدال المثلي methyl substitution pattern له علاقة بدمج المونمر الإسهامي بشكل ضعيف. كما يزود الاختراع أيضاً طرقاً لاختيار المتالوسين metallocene الذي يدمج المونمر الإسهامي بشكل ضعيف من أجل قرنه مع المتالوسين metallocene الذي يدمج المونمر الإسهامي بشكل جيد لإنتاج بوليمرات polymers يسهل معالجتها للحصول على تشكيلة متنوعة من المواد، وخاصة غشاء film أساسه متعدد إيثيلين polyethylene، لها خواص محسنة.

٧٨ عنصر حماية، ٥ أشكال

[54] اسم الاختراع: أنظمة حفازات متالوسينية مخلطة mixed metallocene catalyst systems تحتوي على مادة دامجة incorporator لمونمر إسهامي comonomer ضعيفة ومادة دامجة لمونمر إسهامي جيدة

[57] الملخص: يزود الاختراع الراهن مركبات حفازات catalyst compounds لعملية بلمرة polymerization، وأنظمة حفازات catalyst systems تشمل مركبات الحفازات هذه، ويكفل استخدامها في عملية بلمرة الإثيلين ethylene ومونمر إسهامي comonomer واحد على الأقل. وبالتحديد، يزود الاختراع نظام حفاز يشتمل على مركب حفاز يدمج مونمرأ إسهامياً بشكل ضعيف ومركب حفاز يدمج مونمرأ إسهامياً بشكل جيد. ويفضل أن يكون مركب الحفاز الذي يدمج المونمر الإسهامي بشكل ضعيف عبارة عن متالوسين metallocene يحتوي على ربيطة ligand واحدة على الأقل أساسها بنتاديينيل حلقى cyclopentadienyl مدمجة الحلقات تحمل بدائل أو تخلو منها موجهة بصفة جوهريّة نحو الجزء الأمامي من الجزيء، الذي يحتوي على مجموعة

أنظمة حفازات متالوسينية مخلطة mixed metallocene catalyst systems تحتوي على مادة دامية incorporator لمونمر إسهامي comonomer ضعيفة ومادة دامية لمونمر إسهامي جيدة

الوصف الكامل

خلفية الاختراع

يتعلق الاختراع الراهن بمركبات حفازات catalyst compounds لعملية بلمرة polymerization، وبأنظمة حفازات catalyst systems تشمل مركبات الحفازات هذه، وباستخدامها في بلمرة الإثيلين ethylene ومونمر إسهامي comonomer واحد على الأقل. وبالتحديد، يتعلق الاختراع بنظام حفاز يشتمل على مركب حفاز يدمج مونمرًا إسهامياً بشكل ضعيف ومركب حفاز يدمج مونمرًا إسهامياً بشكل جيد. ويفضل أن يكون مركب الحفاز الذي يدمج المونمر الإسهامي بشكل ضعيف عبارة عن متالوسين metallocene يحتوي على ربيطة ligand واحدة على الأقل أساسها بنتاديينيل حلقي cyclopentadienyl مدمجة الحلقات تحمل بدائل أو تخلو منها موجهة بصفة جوهريّة نحو الجزء الأمامي من الجزيء، الذي يحتوي على مجموعة جسرية bridging group طويلة، أو يحتوي على ربيطة ثنائي إندينيل bisindenyl تحمل بدلاً عند الموقع ١ حدد بأن لها علاقة بدمج المونمر الإسهامي بشكل ضعيف. كما يتعلق الاختراع أيضاً بطرق لاختيار المتالوسين metallocene الذي يدمج المونمر الإسهامي بشكل ضعيف من أجل قرنه مع المتالوسين metallocene الذي يدمج المونمر الإسهامي بشكل جيد، ويتعلق كذلك ببوليمرات polymers محضرة باستخدام أنظمة الحفازات وفقاً للاختراع، وبمواد ناتجة من البوليمرات، وخاصة غشاء film أساسه متعدد إثيلين polyethylene، لها خواص محسنة.

خلفية الاختراع

- عادةً ما تظهر مركبات الحفازات المتالوسينية metallocene catalyst compounds التي تدمج مونمرًا إسهامياً بشكل ضعيف فعالية منخفضة جداً. وإضافة إلى ذلك، تكون جزيئات البوليمر التي بها نسبة منخفضة من المونمر الإسهامي عموماً أكثر بلورية crystalline ولها درجة حرارة انصهار melting temperature مرتفعة، وهذا غير مستحسن في استخدامات مثل الأغشية حيث يرغب بالليونة softness والنقاوة clarity. غير أنه تبين أن البوليمرات الناتجة بواسطة المواد الدامجة incorporators الضعيفة هذه مفيدة في تحضير توليفات بوليمرية. وتتضمن هذه التوليفات، على سبيل المثال، بوليمرين حيث يكون لكل بوليمر نفس الوزن الجزيئي molecular weight، لكن لكل منهما محتوى مختلف من المونمر الإسهامي. وعادة ما يكون لهذه التوليفات خواص ميكانيكية، فيزيائية و/أو كيميائية محسّنة وتنتج مواد مصنوعة ذات خواص مفضلة. فعلى سبيل المثال، من المعروف أن للتوليفات البوليمرية المحضّرة التي لها توزيعات تركيبية ثنائية النسق bimodal composition distributions واسعة مكونة من تجمعين ضيقين خواصاً مفضلة مثل قيم التمزق tear العالية للأغشية.
- وتكشف براءة الاختراع الأمريكية رقم ٥٣٨٢٦٣٠ بإسم ستيلينج Stehling ومعاونيه عن توليفات من بوليمرات بينية إيثيلينية خطية linear ethylene interpolymers محضّرة من مكونات يمكن أن يكون لها نفس الوزن الجزيئي لكن بمحتويات مختلفة من المونمر الإسهامي، أو نفس محتويات المونمر الإسهامي لكن بأوزان جزيئية مختلفة، أو محتويات من المونمر الإسهامي تزيد مع زيادة الوزن الجزيئي.
- وتكشف براءة الاختراع الأمريكية رقم ٦٠٥١٧٢٨ بإسم رسكوني Resconi ومعاونيه عن صنف من مركبات المتالوسين metallocene تحتوي على حلقتين من بنتاديينيل حلقي cyclopentadienyl rings تحمل بدائل مرتبطين جسرياً بواسطة مجموعة الكيليدين alkylidene حيث يمكن أن تكون المجموعات عبارة عن مجموعات إندينيل indenyl. وتتميز مركبات المتالوسين metallocenes بأن (i) مجموعات البنتاديينيل الحلقي cyclopentadienyl تحمل بديلاً عند الموقع ٣ غير الهيدروجين hydrogen بينما يحتوي الموقع ٢ على هيدروجين hydrogen أو يكون جزءاً من حلقة بنزين مكثفة condensed benzene ring؛ (ii) المجموعة الجسرية عبارة

عن مجموعة جسرية من مثيلين methylene تحمل بدائل؛ و (iii) مجموعات البنتادينيل الحلقي cyclopentadienyl تحمل بدائل متطابقة. وتستخدم تراكيب الحفازات هذه في بلمرة الأولفين olefin ولا سيما بلمرة البروبيلين propylene. إلا أنه من المعروف عموماً أن الحفازات التي تحتوي على مجموعات جسرية قصيرة، مثل المجموعات الجسرية من المثيلين methylene، وخاصة تلك التي تحتوي على ربيطات إندينيل indenyl أو فلورينيل flourenyl، لها قدرة مرتفعة جداً على دمج المونمر الإسهامي.

ويناقش المرجع Angew. Chem. 101 (1989) No. 11, 1536 Herrman, Rohrmann et al مركبات متالوسين metallocenes تحتوي على ثنائي-إندينيل bis-indenyl مرتبط جسرياً بأربع ذرات.

وثمة حاجة في الصناعة إلى المقدرة على تمييز مركبات حفازات البلمرة التي يمكنها دمج المونمر الإسهامي بشكل ضعيف ولها فعالية محسنة لإنتاج بوليمرات وتوليفات بوليمرية ذات خواص محسنة.

وإضافة إلى ذلك، هناك حاجة في الصناعة لأنظمة حفازات تستخدم لإنتاج بوليمرات بخواص محسنة تضيفها أنظمة حفازات تشتمل على حفازات تدمج المونمر الإسهامي بشكل ضعيف لإنتاج بوليمرات، باستخدام أكثر من حفاز واحد في مفاعل مفرد.

الوصف العام للاختراع

يوجه الاختراع الراهن نحو أنظمة حفازات بلمرة تتضمن مركب حفاز يدمج مونمرأ إسهامياً بشكل جيد ومركب حفاز من متالوسين metallocene يدمج مونمرأ إسهامياً بشكل ضعيف، يحتوي على ربيطة واحدة على الأقل أساسها بنتادينيل حلقي cyclopentadienyl مدمجة الحلقات، كما يوجه نحو أنظمة الحفازات المستخدمة في عمليات بلمرة أولفين (أولفينات) olefin(s). ويحتوي مركب المتالوسين metallocene الذي يدمج المونمر الإسهامي بشكل ضعيف على ربيطة واحدة أو أكثر أساسها بنتادينيل حلقي cyclopentadienyl مدمجة الحلقات يمكن أن تهدرج أو تحمل بدائل، ويمكن أن ترتبط أو لا ترتبط جسرياً بربيطة أخرى. كما يوجه الاختراع نحو اختيار مركبات حفازات تدمج مونمرأ إسهامياً بشكل ضعيف من أجل قرنهما مع مركبات حفازات تدمج مونمرأ إسهامياً بشكل جيد لتكوين أنظمة حفازات

لبلمرة أولفين (أولفينات) olefin(s) لإنتاج بوليمرات لها خواص محسنة وسهلة المعالجة، وخاصة لإنتاج أغشية بوليمرية لها خواص محسنة. أما عمليات البلمرة المفضلة فهي عمليات تجرى في طور غازي gas phase أو طور ردي slurry phase، والأكثر تفضيلاً عمليات تجرى في طور غازي، وخاصة عندما يكون نظام الحفاز محمولاً.

وفي أحد التجسيديت، يقدم الاختراع عملية بلمرة لبلمرة الإيثيلين ethylene في توليفة مع مونمر إسهامي أولفيني آخر واحد أو أكثر في وجود نظام حفاز يشتمل على مركب حفاز من المتالوسين metallocene يدمج مونمر إسهامياً بشكل ضعيف ومركب حفاز يدمج مونمر إسهامياً بشكل جيد.

وفي تجسيد آخر، يستخدم نظام الحفاز الذي يشتمل على مادة دامجة لمونمر إسهامي ضعيفة وفقاً للاختراع ومركب حفاز ثان واحد على الأقل لتحضير بوليمرات في مفاعل مفرد غازي الطور single gas phase reactor.

وفي تجسيد آخر يشتمل نظام الحفاز وفقاً للاختراع على الزمير الراسيمي rac isomer بصفة جوهريّة، أو كل من الزمراء الراسيمية والزمراء والوسطية meso isomers، أو الزمير الوسطي لمركبات حفازات المتالوسين metallocene بصفة جوهريّة، ويفضل الزمير الوسطي لمركب حفاز المتالوسين metallocene الذي يدمج المونمر الإسهامي بشكل ضعيف.

شرح مختصر للرسوم

الشكل ١ : يمثل منظراً علوياً لمتالوسين metallocene يبيّن محور x يقع على

ذرة الفلز M بين مجموعات سهلة الإزالة Q ومجموعة جسرية A، محور

y يقع على ذرة الفلز M وينصّف المجموعات سهلة الإزالة Q،

والزاوية α التي تحددها المراكز المتوسطة للربيطة الضخمة وذرة الفلز.

الشكل ٢ : يمثل رسماً بيانياً للنسبة الجزيئية الغرامية mole ratio للمونمر الإسهامي

(هكسين hexene) إلى الإيثيلين ethylene مقابل كثافة density متعدد الإيثيلين

polyethylene الناتج عند استخدام مركبات حفازات عديدة من المتالوسين

metallocene.

الشكل ٣ : يمثل رسماً بيانياً لعملية تجزئة بالتصويل ورفع درجة الحرارة

Temperature Rising Elution Fractionation (TREF) لبوليمر المثال ٢جـ.

الأشكال ٤أ-٤د : تمثل رسوماً بيانياً لـ TREF لبوليمرات المثال ٣جـ.

الشكل ٥أ : يمثل رسماً بيانياً لـ TREF لبوليمر المثال ٥جـ.

الشكل ٥ب : يمثل رسماً بيانياً لتوزيع الوزن الجزيئي

Molecular Weight Distribution (MWD) لبوليمر المثال ٥جـ.

الوصف التفصيلي

مقدمة

تشتمل أنظمة حفازات البلمرة وفقاً للاختراع على مركب حفاز من متالوسين metallocene يدمج مونمرأ إسهامياً بشكل ضعيف ومركب حفاز من متالوسين metallocene

يدمج مونمرأ إسهامياً بشكل جيد. وتحتوي مركبات الحفازات الدامجة بشكل ضعيف على

ربيطة واحدة على الأقل أساسها بنتاديينيل حلقي cyclopentadienyl مدمجة الحلقات تحمل بدائل

أو تخلو منها. ويفضل أن تستخدم أنظمة الحفازات وفقاً للاختراع في بلمرة الإثيلين ethylene،

ومونمر إسهامي واحد على الأقل.

ولأغراض مواصفة براءة الاختراع هذه، يشير المصطلح "حفاز catalyst" إلى مركب

فلزي metal compound، يعمل عند دمج مع مادة منشطة activator على بلمرة الأولفينات

olefins. ويستخدم المصطلح "مادة منشطة" بشكل متبادل مع المصطلح "حفاز إسهامي

co-catalyst"، ويشير المصطلح "نظام حفاز" إلى توليفة من حفاز، مادة منشطة وبشكل

اختياري مادة حاملة support material. ويعرّف المصطلح "مادة دامجة ضعيفة

poor incorporator" بشكل إضافي في هذا البيان، ويشير إلى مركب حفاز بلمرة، ويفضل

مركب حفاز بلمرة من متالوسين metallocene ينتج متعدد إثيلين polyethylene أعلى كثافة،

تحت نفس وسائط المعالجة، عند مقارنته مع ثنائي كلوريد ثنائي (إندينيل) زركونيوم

bis(indenyl) zirconium dichloride. والمصطلح "مادة دامجة جيدة good incorporator" المستخدم

في هذا البيان هو مصطلح نسبي يعني دمج كمية أكبر من المونمر الإسهامي مقارنة مع

"المادة الدامجة الضعيفة" التي تقرر معها.

وتبين عملية الاختراع طريقة للحصول على بوليمرات لها توزيعات تركيبية ثنائية النسق وخواص محسنة في مفاعل مفرد باستخدام نظام حفاز يشتمل على كل من مركب حفاز يدمج مونمرأ إسهامياً بشكل جيد ومركب حفاز يدمج مونمرأ إسهامياً بشكل ضعيف. وسيؤدي الاختلاف الكبير في قدرة دمج المونمر الإسهامي بين المادة الدامجة الجيدة والمادة الدامجة الضعيفة إلى إنتاج تركيب بوليمري ثنائي النسق مفصول بشكل أوسع وهذا يؤدي بدوره إلى زيادة تحسين خواص البوليمر بوجه عام.

وتقدّر غالباً درجة القدرة على دمج المونمر الإسهامي في عملية بلمرة من النسبة الجزيئية الغرامية لتركيز المونمر الإسهامي إلى تركيز الإيثيلين ethylene اللازمة في وسط البلمرة للحصول على كثافة بوليمرية معينة أو متوسط محتوى المونمر الإسهامي. ففي عملية بلمرة تجرى في طور غازي يمكن اشتقاقها من تراكيز المونمر الإسهامي والمونمر في الطور الغازي. وفي عملية بلمرة تجرى في طور ردي يمكن اشتقاقها من تراكيز المونمر الإسهامي والمونمر في طور المادة المخففة diluent السائل. وفي عملية بلمرة تجرى في طور محلول متجانس homogeneous solution phase يمكن اشتقاقها من تراكيز المونمر الإسهامي والمونمر في طور المحلول.

فمثلاً، يصف الشكل ٢، والجدولين ١ و ٢ عملية تجرى في طور غازي باستخدام مونمر إسهامي من هكسين hexene حيث يتطلب نظام حفاز يشتمل على $(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ نسبة جزيئية غرامية من المونمر الإسهامي إلى المونمر تبلغ حوالي ٠,٠١٩ لإنتاج بوليمر كثافته ٠,٩٢٠ غم/سم^٣. ويتطلب حفاز يشتمل على مادة دامجة ضعيفة من $\text{O}(\text{Me}_2\text{SiInd})_2\text{ZrCl}_2$ راسيمي نسبة جزيئية غرامية من المونمر الإسهامي إلى المونمر تبلغ حوالي ٠,٠٥٠ لإنتاج بوليمر له كثافة مشابهة. وهكذا فإن النسبة الجزيئية الغرامية للمونمر الإسهامي إلى المونمر اللازمة للمادة الدامجة الضعيفة لإنتاج بوليمر كثافته المستهدفة ٠,٩٢٠ غم/سم^٣ أكبر من ضعفي النسبة الجزيئية الغرامية اللازمة للمادة الدامجة الجيدة.

وفي حفازات الاختراع يفضل أن تكون النسبة الجزيئية الغرامية للمونمر الإسهامي إلى المونمر اللازمة لمكوّن المادة الدامجة للمونمر الإسهامي الضعيفة في الحفاز لإنتاج بوليمر كثافته ٠,٩٢٠ غم/سم^٣ أكبر على الأقل من ضعفي قيمة النسبة الجزيئية الغرامية من المونمر

الإسهامي إلى المونمر اللازمة للمادة الدامجة الجيدة لإنتاج بوليمر كثافته ٠,٩٢٠ غم/سم^٣، والأفضل أكبر من ٣ أضعاف هذه القيمة، والأفضل كذلك أكبر من ٤ أضعاف هذه القيمة، والأفضل كذلك أكبر من ٥ أضعاف هذه القيمة.

مركب حفاز من المتالوسين metallocene يدمج مونمرأ إسهامياً بشكل ضعيف

يشتمل نظام الحفاز وفقاً للاختراع على مركبات حفازات من المتالوسين metallocene ٥
 تدمج مونمرأ إسهامياً بشكل ضعيف. وتشتمل المادة الدامجة الضعيفة على مركبات شطيرية نصفية half sandwich compounds ومركبات شطيرية كاملة full sandwich compounds تحتوي على ربيطة واحدة على الأقل، ويفضل ربيطتين، أساسهما بنتاديينيل حلقي cyclopentadienyl مدمجة الحلقات، ومجموعة سهلة الإزالة واحدة على الأقل مرتبطة بذرة فلز. والربيطات التي أساسها بنتاديينيل حلقي cyclopentadienyl مدمجة الحلقات هي تلك الربيطات التي تتضمن ١٠ مجموعة بنتاديينيل حلقي cyclopentadienyl تحمل بدائل أو تخلو منها والتي تشترك بزواج من ذرات الكربون carbon مع بنية حلقيّة cyclic structure أو بنية عطرية aromatic structure أخرى.

وعادةً تتكون الحلقة في الربيطة التي أساسها بنتاديينيل حلقي cyclopentadienyl مدمجة ١٥
 الحلقات من ذرات تُختار من ذرات المجموعات ١٣ إلى ١٦ من الجدول الدوري لتوزيع العناصر Periodic Table of Elements، ويفضل أن تُختار الذرات من الكربون carbon، النتروجين nitrogen، الأكسجين oxygen، السليكون silicon، الكبريت sulfur، الفوسفور phosphorous، البورون boron والألومنيوم aluminum أو توليفة منها. والأكثر تفضيلاً أن تتكون الحلقة في الربيطة التي أساسها بنتاديينيل حلقي cyclopentadienyl مدمجة الحلقات من ٢٠ ذرات كربون carbon. وتشمل الربيطات التي أساسها بنتاديينيل حلقي cyclopentadienyl أيضاً بنيات لربيطات أخرى لها نفس الوظيفة مثل ربيطة بنتادين pentadiene، أوكتاترايندييل حلقي cyclooctatetraendiyl أو إيميد imide.

ويفضل أن تُختار ذرة الفلز من المجموعات ٣ إلى ١٥ ومن سلسلة اللانثانيدات lanthanides أو الأكتينيدات actinides من الجدول الدوري لتوزيع العناصر. ويفضل أن يكون

الفلز عبارة عن فلز انتقالي transition metal من المجموعات ٤ إلى ١٢، والأفضل من المجموعات ٤، ٥ و ٦ والأكثر تفضيلاً أن يُختار الفلز من المجموعة ٤.

ويقصد بـ "مجموعة سهلة الإزالة leaving group" لأغراض مواصفة براءة الاختراع هذه وعناصر الحماية الملحقة أية ربيطة يمكن استخلاصها من مركبات حفازات المتالوسين metallocene وفقاً للاختراع لتكوين كاتيون الحفاز المتالوسيني metallocene catalyst cation القادر على بلمرة أولفين olefin واحد أو أكثر.

وفي أحد التجسيديت، يمثل مركب حفاز المتالوسين metallocene الذي يدمج المونمر الإسهامي بشكل ضعيف بالصيغة (I):



حيث M يمثل فلزاً من المجموعة ٣ إلى ١٢ أو ذرة تُختار من سلسلة اللانثانيدات lanthanides أو الأكتينيدات actinides من الجدول الدوري لتوزيع العناصر، ويفضل أن يمثل M فلزاً انتقالياً من المجموعة ٤، ٥ أو ٦، والأفضل أن يمثل M فلزاً انتقالياً من المجموعة ٤ والأفضل أن يمثل M زركونيوم zirconium، هفنيوم hafnium أو تيتانيوم titanium والأكثر تفضيلاً أن يمثل M زركونيوم zirconium.

ويمثل L^A و L^B كل على حدة ربيطات ضخمة، مرتبطة بـ M، حيث تمثل واحدة على الأقل من L^A أو L^B ربيطة ضخمة أساسها بنتاديينيل حلقي cyclopentadienyl مدمجة الحلقات. وتعرّف الربيطات الضخمة في هذا البيان بأنها حلقة (أو حلقات) أو نظام حلقي (أو أنظمة حلقية) مفتوحة، لا حلقية أو مدمجة مثل ربيطات بنتاديينيل حلقي cyclopentadienyl أو ربيطات أساسها بنتاديينيل حلقي cyclopentadienyl تحمل بدائل أو تخلو منها، أو ربيطات تحتوي على ذرات مغايرة heteroatoms و/أو تحمل بدائل من ذرات مغايرة.

وتشتمل أمثلة غير محددة لربيطات ضخمة على ربيطات بنتاديينيل حلقي cyclopentadienyl، ربيطات إندينيل indenyl، ربيطات بنزيندينيل benzindenyl، ربيطات فلورينيل fluorenyl، ربيطات ثماني هيدروفلورينيل octahydrofluorenyl، ربيطات أوكتاتترايندييل حلقي cyclooctatetraendiyl، ربيطات أزينيل azenyl، ربيطات أزولين azulene، ربيطات بنتالين pentalene، ربيطات فوسفويل phosphoyl، ربيطات بيروليل pyrrolyl، ربيطات

بيروزوليل pyrozoilyl، ربيطات كربازوليل carbazolyl، ربيطات بورا بنزين borabenzene وما شابه ذلك، بما في ذلك أشكال مهدرجة منها، على سبيل المثال ربيطات رباعي هيدروإندينيل tetrahydroindenyl.

وتشتمل أمثلة غير محددة لربيطة أساسها بنتاديينيل حلقي cyclopentadienyl مدمجة الحلقات ربيطات إندينيل indenyl، ربيطات بنزيندينيل benzindenyl، ربيطات فلورينيل fluorenyl، ربيطات ثماني هيدروفلورينيل octahydrofluorenyl، ربيطات أوكتاترايندينيل حلقي cyclooctatetraendiyl، ربيطات أزينيل azenyl، ربيطات أزولين azulene، وما شابه ذلك، بما في ذلك أشكال مهدرجة منها، على سبيل المثال ربيطات رباعي هيدروإندينيل tetrahydroindenyl.

وفي أحد التجسيدات يمكن أن يكون L^A و L^B أية بنية أخرى للربيطة قادرة على الارتباط بـ M عند الموقع إيتا η ، ويفضل أن ترتبط بـ M عند الموقع إيتا ٣، والأكثر تفضيلاً أن ترتبط بـ M عند الموقع إيتا ٥ حيث يكون واحد على الأقل من L^A أو L^B عبارة عن ربيطة أساسها بنتاديينيل حلقي cyclopentadienyl مدمجة الحلقات. وفي تجسيد آخر، يمكن أن يكون كل من L^A و L^B عبارة عن ربيطات متماثلة أو مختلفة أساسها بنتاديينيل حلقي cyclopentadienyl مدمجة الحلقات.

وفي أحد التجسيدات، يكون واحد على الأقل من L^A أو L^B ويفضل كلاهما عبارة عن شقات إندينيل indenyl تحمل بدائل أو تخلو منها.

وفي تجسيد آخر، يمكن أن يشتمل L^A و L^B على ذرة مغايرة واحدة أو أكثر، على سبيل المثال، نتروجين nitrogen، سليكون silicon، بورون boron، جرمانيوم germanium، كبريت sulfur وفوسفور phosphorous، في توليفة مع ذرات كربون carbon لتكوين حلقة أو نظام حلقي مفتوح، لا حلقي، أو يفضل مدمج، على سبيل المثال، ربيطة إضافية من بنتاديينيل حلقي غير متجانس hetero-cyclopentadienyl. وتشمل الربيطات الضخمة الأخرى من L^A و L^B ، على سبيل المثال لا الحصر، ربيطات ضخمة من أميدات amides، فوسفيدات phosphides، ألكوكسيدات alkoxides، أربوكسيدات aryloxides، إيميدات imides، كربوليدات

borollides، بوروليدات، porphyrins، بورفيرينات، phthalocyanines، فثالوسيانينات، carbolides، بوروليدات، corrins وحلقات أزا ضخمة متعددة polyazamacrocycles أخرى.

ويمكن أن يحمل كل من L^A و L^B على حدة، كما وصف أعلاه، توليفة من المجموعات البديلة R أو يمكن أن يخلو منها. وتشتمل أمثلة غير محددة لمجموعات R البديلة على مجموعة

واحدة أو أكثر تُختار من هيدروجين hydrogen، جذور ألكيل alkyl أو ألكينيل alkenyl خطي أو متفرع، جذور ألكاينيل alkynyl، جذور ألكيل حلقي cycloalkyl، جذور أريل aryl،

جذور أسيل acyl، جذور أرويل aroyl، جذور ألكوكسي alkoxy، جذور أريلوكسي aryloxy، جذور ألكيل ثيو alkylthio، جذور ثنائي ألكيل أمينو dialkylamino، جذور ألكوكسي كربونيل

alkoxycarbonyl، جذور أريلوكسي كربونيل aryloxy carbonyl، جذور كربومويل carbomoyl، جذور ألكيل alkyl أو ثنائي ألكيل كربامويل dialkyl-carbamoyl، جذور أسيلوكسي acyloxy،

جذور أسيل أمينو acylamino، جذور أرويل أمينو aroylamino، جذور ألكيلين alkylene مستقيم، متفرع أو حلقي، أو توليفة منها.

وتشتمل أمثلة غير محددة لمجموعات الألكيل alkyl البديلة R مجموعات مثل methyl،

إثيل ethyl، بروبيل propyl، بيوتيل butyl، بنتيل pentyl، هكسيل hexyl، بنتيل حلقي cyclopentyl، هكسيل حلقي cyclohexyl، بنزيل benzyl أو فنييل phenyl وما شابه ذلك، بما في

ذلك جميع زمرائها على سبيل المثال بيوتيل ثلاثي tertiary butyl، أيزوبروبيل isopropyl، وما شابه ذلك. وتشتمل المجموعات R البديلة الأخرى جذور هيدروكربيل hydrocarbyl مثل

فلورومثيل fluoromethyl فلورواثيل fluoroethyl، ثنائي فلورواثيل difluoroethyl، يودوبروبيل iodopropyl، بروموهكسيل bromohexyl، كلوروبنزيل chlorobenzyl؛ وجذور عضوية شبه

فلزية organometalloid radicals تحمل بديلاً من هيدروكربيل hydrocarbyl تشتمل ثلاثي مثل

سلييل trimethylsilyl، ثلاثي مثل جرميل trimethylgermyl، مثل ثنائي إثيل سلييل methyldiethylsilyl وما شابه ذلك، وجذور عضوية شبه فلزية تحمل بديلاً من هالوكربيل

halocarbyl تشتمل ثلاثي (ثلاثي فلورومثيل) سلييل (ثلاثي فلورومثيل) سلييل tris(trifluoromethyl)silyl، مثل ثنائي (ثنائي فلورومثيل) سلييل methyl-bis(difluoromethyl)silyl، برومومثيل ثنائي مثل جرميل

bromomethyldimethylgermyl، وما شابه ذلك؛ وجذور بورون boron تحمل بديلين تشتمل ثنائي

مثيل بورون dimethylboron مثلاً؛ وجذور بنكتوجين pnictogen تحمل بديلين تشمل ثنائي مثيل أمين dimethylamine، ثنائي مثيل فوسفين dimethylphosphine، ثنائي فنيل أمين diphenylamine، مثيل فنيل فوسفين methylphenylphosphine؛ جذور كلوجين chalcogen تشمل مئوكسي methoxy، إئوكسي ethoxy، بروبوكسي propoxy، فنوكسي phenoxy، كبريتيد المئيل methylsulfide وكبريتيد الإئيل ethylsulfide.

وتشمل المجموعات R البديلة الأخرى ذرات كربون carbon، سليكون silicon، بورون boron، ألومنيوم aluminum، نتروجين nitrogen، فوسفور phosphorous، أكسجين oxygen، قصدير tin، كبريت sulfur، جرمانيوم germanium وما شابه ذلك، كما تشمل المجموعات R البديلة الأخرى أولفينات olefins مثل على سبيل المثال لا الحصر بدائل أولفينية غير مشبعة olefinically unsaturated substituents تشمل ربيطات ذات طرف فينيلي vinyl-terminated ligands، مثلاً بيوتينيل (٣) but-3-enyl، بروينيل (٢) prop-2-enyl، هكسينيل (٥) hex-5-enyl وما شابه ذلك. وترتبط أيضاً مجموعتا R اثنتان على الأقل، ويفضل مجموعتان متجاورتان من R، لتكوين بنية حلقيّة بها من ٣ إلى ٣٠ ذرة تُختار من كربون carbon، نتروجين nitrogen، أكسجين oxygen، فوسفور phosphorous، سليكون silicon، جرمانيوم germanium، ألومنيوم aluminum، بورون boron أو توليفة منها. وكذلك، قد تشكّل مجموعة بديلة R مثل مجموعة ١-بيوتانيل 1-butanyl رابطة سيغما كربونية carbon sigma bond مع الفلز M.

ويمثل كل Q على حدة مجموعة سهلة الإزالة مرتبطة بـ M. وفي أحد التجسيدات، يكون Q عبارة عن ربيطة أحادية الأنيون غير ثابتة monoanionic labile ligand مرتبطة ارتباط سيغما مع M. وتشمل أمثلة غير محددة لربيطات Q قواعد ضعيفة مثل الأمينات amines، الفوسفينات phosphines، الديينات dienes والإثيرات ethers؛ قواعد أحادية الأنيون monoanionic bases مثل كربوكسيلاتات carboxylates، جذور هيدروكربيل hydrocarbyl تحتوي من ١ إلى ٢٠ ذرة كربون carbon، هيدريدات hidrides أو هالوجينات halogenes وما شابه ذلك أو توليفة منها. وفي تجسيد آخر، تشكّل مجموعتان من Q أو أكثر جزءاً من حلقة أو نظام حلقة مدمجة. وتشمل أمثلة أخرى لربيطات Q تلك البدائل R الموصوفة أعلاه وتشمل

شقات بيوتيل حلقي cyclobutyl، هكسيل حلقي cyclohexyl، هبتيل heptyl، توليل tolyl، ثلاثي فلورومثيل trifluoromethyl، رباعي مثيلين tetramethylene، خماسي مثيلين pentamethylene، مثيليدين methylen، مئوكسي methoxy، إئوكسي ethoxy، بروبووكسي propoxy، فنوكسي phenoxy، ثنائي (N-مئيل أنيليد) bis(N-methylanilide)، ثنائي مئيل أميد dimethylamide، ثنائي مئيل فوسفيد dimethylphosphide وما شابه ذلك.

٥ وبناءً على حالة الأكسدة لـ M، تبلغ قيمة n صفراً، ١ أو ٢ بحيث تمثل الصيغة (I) أعلاه مركب حفاز من متالوسين metallocene متعادل.

١٠ ويمثل A مجموعة اختيارية. وعندما يوجد A فإنه يمثل مجموعة جسرية مرتبطة بـ L^A و L^B . وتشمل أمثلة غير محددة للمجموعة الجسرية A مجموعات تحتوي على ذرة واحدة على الأقل من ذرات المجموعات ١٣ إلى ١٦، يُشار إليها غالباً بشقات ثنائية التكافؤ divalent moieties مثل، على سبيل المثال لا الحصر، ذرة واحدة على الأقل من كربون carbon، أكسجين oxygen، نتروجين nitrogen، سليكون silicon، ألومنيوم aluminum، بورون boron، جرمانيوم germanium وقصدير tin أو توليفة منها. ويفضل أن تحتوي المجموعة الجسرية A على ذرة كربون carbon، سليكون silicon أو جرمانيوم germanium. والأفضل أن تحتوي المجموعة الجسرية A على ذرة سليكون silicon واحدة على الأقل ويفضل ذرتي سليكون silicon أو ذرة كربون carbon واحدة على الأقل. وفي تجسيد آخر، يحتوي A على ذرتين، ويفضل أكثر من ذرتين، ويفضل من ٣ إلى ٤ والأكثر تفضيلاً ٣ ذرات من ذرات المجموعات ١٣ إلى ١٦.

٢٠ وفي تجسيد آخر، تحتوي المجموعة الجسرية A على المجموعات R البديلة كما عرفت أعلاه بما في ذلك هالوجينات halogenes وحديد iron. ويمكن أن تمثل المجموعة الجسرية A بـ $R_2'Si$ ، $R_2'C$ ، $R_2'SiR_2'Si$ ، $R_2'Ge$ ، $R_2'P$ ، $R_2'Si-NR_2'Si$ أو $R_2'Si-O-R_2'Si$ حيث R' يمثل كل على حدة جذر يمثل هيدريد hydride، هيدروكربيل hydrocarbyl، ويفضل ألكيل alkyl يحتوي من ١ إلى ٨ ذرات كربون carbon، هيدروكربيل hydrocarbyl يحمل بدائل، هالوكربيل halocarbyl، هالوكربيل hydrocarbyl يحمل بدائل، مركب عضوي شبه فلزي organometalloid يحمل بديلاً من هيدروكربيل hydrocarbyl، مركب عضوي شبه فلزي يحمل بديلاً من هالوكربيل

halocarbyl، بورون boron يحمل بدائل، بنكتوجين pnictogen يحمل بدائل، كلكوجين chalcogen يحمل بدائل، أو هالوجين halogene أو يمكن أن ترتبط مجموعتان من R' أو أكثر لتكوين حلقة أو نظام حلقي. وفي تجسيد آخر، يمكن أن تحتوي مركبات حفازات المتالوسين metallocene الجسرية بالصيغة (I) على مجموعتين جسريتين أو أكثر من المجموعات A. وفي تجسيد آخر، يمثل مركب حفاز المتالوسين metallocene الذي يدمج المونمر

الإسهامي بشكل ضعيف بالصيغة (II):

الصيغة (II)



حيث M يمثل ذرة فلزية من المجموعة ٣ إلى ١٦ أو فلزاً يُختار من مجموعة اللانثانيدات lanthanides والأكتينيدات actinides من الجدول الدوري لتوزيع العناصر، ويفضل أن يمثل M فلزاً انتقالياً من المجموعة ٤ إلى ١٢، والأفضل أن يمثل M فلزاً انتقالياً من المجموعة ٤، ٥ أو ٦، والأكثر تفضيلاً أن يمثل M فلزاً انتقالياً من المجموعة ٤ في أية حالة تأكسد. والأكثر تفضيلاً أن يمثل M زركونيوم zirconium أو هفنيوم hafnium.

ويرتبط L^c مع M وهو ربيطة ضخمة أساسها بنتاديينيل حلقي cyclopentadienyl مدمجة الحلقات كما عرفت أعلاه، يمكن أن تحمل بدائل من R أو تخلو منها كما ذكر أعلاه. ويمثل J ربيطة إضافية تحتوي على ذرة مغايرة مرتبطة بـ M. ويحتوي J على عنصر له عدد تناسقي coordination number يبلغ مقداره ٣ وينتمي للمجموعة ١٥ أو عنصر له عدد تناسقي يبلغ مقداره ٢ وينتمي للمجموعة ١٦ من الجدول الدوري لتوزيع العناصر. ويفضل أن يحتوي J على ذرة نيتروجين nitrogen، فوسفور phosphorous، أكسجين oxygen، أو كبريت sulfur والأكثر تفضيلاً النيتروجين nitrogen.

و A كما عرفت أعلاه وهو عبارة عن مجموعة جسرية مرتبطة بـ L^c و J. و Q يمثل ربيطة أنيونية أحادية التكافؤ univalent anionic ligand، ويمثل n عدداً صحيحاً يبلغ صفراً، ١ أو ٢.

وفي الصيغة (II) أعلاه، يشكل L^c ، A و J نظاماً حلقياً مدمجاً. وفي تجسيد يبدل L^c في الصيغة (II) على نفس معنى L^A المذكور أعلاه. وفي تجسيد آخر، تدل الرموز A، M و Q في الصيغة (II) على معانيها المذكورة أعلاه في الصيغة (I).

- وفي تجسيد آخر، يزود الاختراع حفازاً من متالوسين metallocene يدمج مونمرأ إسهامياً بشكل ضعيف حيث تشتمل بنية المتالوسين metallocene على ربيطة واحدة على الأقل أساسها بنتاديينيل حلقي cyclopentadienyl مدمجة الحلقات، ويفضل ربيطتين، توجهان بصفة جوهرية نحو الجزء الأمامي للجزيء كما سيعرف أدناه. ويمكن أن توجه الربيطات نحو الجزء الأمامي من الجزيء بواسطة المجموعة الجسرية A أو بواسطة المجموعة (أو المجموعات) البديلة. وبالرجوع إلى الشكل ١، الذي يمثل منظراً علوياً لأحد تجسيديات المتالوسين metallocene الذي يدمج مونمرأ إسهامياً بشكل ضعيف وفقاً للاختراع الراهن حيث يكون الفلز M في مستوى الصفحة، وتوجد ربيطة أولى، وفي هذه الحالة ربيطات إندينيل indenyl، فوق (الخطوط المتقطعة) وأسفل (الخطوط المصمتة) مستوى الصفحة. ويمر المحور y من خلال ذرة الفلز M، التي تقع في مستوى الصفحة، وينصف المجموعات Q سهلة الإزالة. ويمر المحور x من خلال ذرة الفلز M، التي تقع في مستوى الصفحة ويقطع المحور y عند زاوية تبلغ 90° . ويحدد الجزء الأمامي من الجزيء بأنه باتجاه المجموعات Q سهلة الإزالة. ومع أن المجموعة الجسرية A موجودة في الشكل ١، إلا أنه من المدرك أن المجموعة الجسرية A اختيارية وقد توجد أو لا توجد. وتوجه الربيطات، التي تمثلها مجموعات الإندينيل indenyl في الشكل ١، نحو الجزء الأمامي من الجزيء بزواوية α .
- وتعرف الزاوية α بأنها الزاوية بين المحور x و r حيث r هو مسقط في مستوى الصفحة لخط مرسوم بين المركز المتوسط centroid للحلقة المرتبطة بالفلز، وهي في هذه الحالة حلقة البنتاديينيل الحلقي cyclopentadienyl، والمركز المتوسط للحلقة المدمجة، وهي في هذه الحالة حلقة بنزيل benzyل مرتبطة بحلقة البنتاديينيل الحلقي cyclopentadienyl.
- ومن المدرك أنه إذا وجدت ربيطتان أساسهما بنتاديينيل حلقي cyclopentadienyl مدمج، وبالرجوع مرة أخرى إلى الشكل ١، فإنه يمكن أن تكون الزاوية α للحلقة المدمجة فوق مستوى الصفحة مماثلة أو مختلفة عن الزاوية α للحلقة المدمجة أسفل مستوى الصفحة.
- ويمكن تحديد الزاوية α بواسطة دراسة البلورات بالأشعة السينية X-ray crystallography و/أو تحسب من تقنيات الصياغة الجزيئية molecular modeling techniques كما هو معروف في التقنية. وفي أحد التجسيديات، وبالرجوع أيضاً إلى الشكل ١،

- الأمامي من المتالوسين metallocene مما يكون إعاقة فراغية steric hinderance، وأنه في حالة المجموعة $O(Me_2SiInd)_2 ZrCl_2$ -وسطي، على سبيل المثال، توجه كل من حلقتي الإندينيل indenyl نحو الجزء الأمامي من الجزيء ما يجعله أكثر ازدحاماً. ولذلك لا تفضل هذه المعالم الفراغية steric features اقتراب مركبات ألفا-أولفين alpha-olefins ضخمة، مثل مركب ألفا-أولفين alpha-olefin يحتوي على ٣ ذرات كربون carbon أو أكثر، ويفضل أكثر من ٣، والأفضل أكثر من ٤، والأفضل من ذلك أكثر من ٥ ذرات كربون carbon، من ذرة الفلز المركزية التي تؤدي إلى تقليل قدرتها على الدمج.
- وبالرجوع مرة أخرى للشكل ١، تزود المجموعة الجسرية الطويلة A متالوسين metallocene يدمج المونمر الإسهامي بشكل ضعيف. وفي أحد التجسيديات، توجد ربيطتان أساسهما بنتاديينيل حلقي cyclopentadienyl مدمج الحلقة وترتبطان جسرياً بواسطة ٣ ذرات على الأقل تختار من المجموعات ١٣ إلى ١٦ من الجدول الدوري لتوزيع العناصر، حيث يتراوح مقدار الزاوية α في الربيطة الأولى من حوالي ٨٠ إلى حوالي ٩٠° وحيث تكون الزاوية α في الربيطة الثانية سالبة.
- وفي أحد التجسيديات، ولغايات الطلب الراهن، تعرّف مادة دامجة ضعيفة للمونمر الإسهامي في هذا البيان على أنها حفاز بلمرة ينتج متعدد إيثيلين polyethylene بكثافة أعلى مما لو استخدم ثنائي كلوريد ثنائي إندينيل زركونيوم $(Ind)_2ZrCl_2$ bis indenyl zirconium dichloride عند استخدامهما في ظروف مشابهة للعملية. فعلى سبيل المثال، وبالرجوع إلى الشكل ٢ والجدول (١)، ينتج $(Ind)_2ZrCl_2$ متعدد إيثيلين polyethylene تبلغ كثافته ٠,٩٢٠ ويحتوي على هكسين ethylene/إيثيلين بنسبة جزيئية غرامية يبلغ مقدارها ٠,٠١٩. وبالمقارنة، يتطلب ثنائي كلوريد (خماسي مثيل بنتاديينيل حلقي) (إندينيل) زركونيوم $(indenylyl) zirconium dichloride$ (pentamethylcyclopentadienyl) نسبة جزيئية غرامية من الهكسين ethylene/الإيثيلين يبلغ مقدارها ٠,٠٣٦ لإنتاج متعدد إيثيلين polyethylene بكثافة تبلغ ٠,٩٢٠. ولذا يعرف في هذا البيان على أنه مادة دامجة ضعيفة للمونمر الإسهامي. وعلى العكس من ذلك، يتطلب ثنائي كلوريد ثنائي مثيل سليلين ثنائي (٤، ٥، ٦، ٧-رباعي هيدروإندينيل) زركونيوم

- من الهكسين ethylene/الإيثيلين يبلغ مقدارها ٠,٠٠٧ لإنتاج متعدد إيثيلين polyethylene بكثافة تبلغ ٠,٩١٧ ولذا يعرف في هذا البيان على أنه مادة دامجة جيدة للمونمر الإسهامي.
- وفي تجسيد آخر، تعرف مادة دامجة ضعيفة في هذا البيان على أنها حفاز بلمرة ينتج، عند استخدامه في ظروف العملية، حيث ينتج $(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ متعدد إيثيلين polyethylene بكثافة تبلغ ٠,٩٢٠، بوليمراً بكثافة أعلى من ٠,٩٢٠، ويفضل أعلى من ٠,٩٣٠، والأفضل أعلى من ٠,٩٣٥، والأفضل أعلى من ٠,٩٤٠، والأفضل أعلى من ٠,٩٤٥، والأفضل من ذلك أعلى من ٠,٩٥٠. وفي تجسيد آخر، يزود الاختراع حفاز متالوسين metallocene يدمج المونمر الإسهامي بشكل ضعيف حيث تشتمل بنية المتالوسين metallocene على ربيطة أساسها بنتاديينيل حلقي cyclopentadienyl مدمج الحلقة واحدة على الأقل، ويفضل ربيطتان، والأفضل ربيطة أساسها إندينيل indenyl، والأكثر تفضيلاً أن تحتوي على ربيطتين أساسهما إندينيل indenyl تحملان بدائل للتحكم بدمج المونمر الإسهامي. ولقد حدد أن مركبات ثنائي كلوريد ثنائي إندينيل زركونيوم bisindenylzirconium dichloride تحمل بدائل في الموقع ١ هي مواد دامجة ضعيفة جداً للمونمر الإسهامي في تفاعلات بلمرة الإيثيلين ethylene مقارنة مع مركبات ثنائي الكلوريد dichloride التي تحمل بدائل في الموقع ٢ ومركبات متالوسين metallocenes أخرى غير مرتبطة جسرياً. وفيما قد تؤثر البدائل في الموقع ٤، ٥، ٦ و ٧ على الفعالية، فقد حدد أن البدائل الموجودة في الموقع ١ تضعف دمج المونمر الإسهامي. وتشمل البدائل الملائمة في الموقع ١ والتي تضعف دمج المونمر الإسهامي مجموعات ألكيل alkyl مثلاً مجموعات مثيل methyl، إثيل ethyl وبروبيل propyl. فعلى سبيل المثال، يتطلب عادة ثنائي كلوريد ثنائي (١-مثيل إندينيل) زركونيوم bis(1-methylindenyl) zirconium dichloride، بالصيغة $(1-\text{MeInd})_2\text{ZrCl}_2$ ، محمول على سليكا silica (من نوع دافيسون 948 948 Davison)، يحتوي على زركونيوم Zr بنسبة ٠,٣٥٪ وزناً، وبنسبة جزيئية غرامية من MAO إلى $(1-\text{MeInd})_2\text{ZrCl}_2$ تبلغ (١:١٢٠) نسبة جزيئية غرامية من الهكسين hexene إلى الإيثيلين ethylene تبلغ ٠,٠٤٤ في الطور الغازي لتكوين بوليمر له دليل صهارة melt index (MI) مقداره ١,٦٢ وكثافة مقدارها ٠,٩١٩٥

غم/سم^٣ في مفاعل غازي الطور. وبالمثل، يتطلب عادة ثنائي كلوريد ثنائي (١-بروبيل إندينيل) زركونيوم bis(1-propylindenyl)zirconium dichloride، بالصيغة ethylene (1-PrInd)₂ZrCl₂ نسبة جزيئية غرامية من الهكسين إلى الإيثيلين تبلغ ٠,٠٣٩ لتكوين بوليمر له دليل صهارة مقداره ١,٦٨، وكثافة مقدارها ٠,٩٢٤٢ غم/سم^٣. وخلافاً لذلك، لا يتطلب ثنائي كلوريد ثنائي (٢-مethyl إندينيل) زركونيوم bis(2-methylindenyl)zirconium dichloride، بالصيغة (2-MeInd)₂ZrCl₂، سوى نسبة جزيئية غرامية من الهكسين إلى الإيثيلين يبلغ مقدارها ٠,٠١٥ لتكوين بوليمر له دليل صهارة مقداره ٠,٤٧، وكثافة مقدارها ٠,٩٢٤٧ غم/سم^٣. وعادة لا يتطلب ثنائي كلوريد ثنائي (٢-بروبيل إندينيل) زركونيوم bis(2-propylindenyl) zirconium dichloride بالصيغة ethylene (2-PrInd)₂ZrCl₂ أيضاً سوى نسبة جزيئية غرامية من الهكسين إلى الإيثيلين يبلغ مقدارها ٠,٠١٤ لتكوين بوليمر له دليل صهارة مقداره ٤,٦٥ وكثافة مقدارها ٠,٩٢٧٥ غم/سم^٣.

وعادة أيضاً لا يتطلب ثنائي كلوريد ثنائي (بروبيل بنتادينيل حلقي) زركونيوم bis(propylcyclopentadienyl)zirconium dichloride، بالصيغة (Pr-Cp)₂ZrCl₂، سوى نسبة جزيئية غرامية من الهكسين إلى الإيثيلين يبلغ مقدارها ٠,٠١٦ لتكوين بوليمر له دليل صهارة مقداره ٤,٣٨، وكثافة مقدارها ٠,٩١٤ غم/سم^٣، كما أنه لا يتطلب ثنائي كلوريد ثنائي (١، ٣-مethyl بيوتيل بنتادينيل حلقي) زركونيوم bis(1,3-methylbutylcyclopentadienyl)zirconium، بالصيغة (1,3-MeBuCp)₂ZrCl₂، سوى نسبة جزيئية غرامية من الهكسين إلى الإيثيلين يبلغ مقدارها ٠,٠١٤ لتكوين بوليمر له دليل صهارة مقداره ١,٠٦، وكثافة مقدارها ٠,٩١٧٣ غم/سم^٣.

مركب حفاز يدمج المونمر الإسهامي بشكل جيد

يشتمل نظام الحفاز وفقاً للاختراع على مركب حفاز يدمج المونمر الإسهامي بشكل جيد مقترن مع مركب حفاز المتالوسين metallocene الذي يدمج المونمر الإسهامي بشكل ضعيف المذكور أعلاه. ويقصد بمصطلح "مادة دامة جيدة" good incorporator مركب الحفاز الذي

يتمج المونمر الإسهامي بنسبة أكبر من "المادة الدامجة الضعيفة poor incorporator" التي يقترن معها.

وفي أحد التجسيديات، يمثل مركب الحفاز الذي يتمج المونمر الإسهامي بشكل جيد بالصيغة (III):



حيث M يمثل ذرة فلزية من الجدول الدوري لتوزيع العناصر وقد يكون فلزاً من المجموعة ٣ إلى ١٢ أو من سلسلة اللانثانيدات lanthanides أو الأكتينيدات actinides من الجدول الدوري لتوزيع العناصر، ويفضل أن يمثل M فلزاً انتقالياً من المجموعة ٤، ٥ أو ٦، والأفضل أن يمثل M فلزاً انتقالياً من المجموعة ٤، والأفضل من ذلك أن يمثل M زركونيوم zirconium، هفنيوم hafnium أو تيتانيوم titanium. ١٠

و يمثل L^A و L^B نظاماً حلقياً (أو أنظمة حلقية) أو حلقة (أو حلقات) مفتوحة، لاحلقية أو مدمجة كما يمثلان أي نظام ربيطة إضافي ancillary ligand system، يشتمل على ربيطات بنتاديينيل حلقى cyclopentadienyl أو ربيطات من نوع بنتاديينيل حلقى cyclopentadienyl تحمل بدائل أو تخلو منها، ربيطات من نوع بنتاديينيل حلقى cyclopentadienyl تحمل بديلاً من ذرة مغايرة و/أو تحتوي عليها. وتشتمل أمثلة غير محددة لربيطات ضخمة على ربيطات بنتاديينيل حلقى cyclopentadienyl، ربيطات خماسي فنانثرينيل حلقى cyclopentaphenanthreneyl، ربيطات إندينيل indenyl، ربيطات بنزيندينيل benzindenyl، ربيطات فلورينيل fluorenyl، ربيطات ثماني هيدروفلورينيل octahydrofluorenyl حلقى أوكتاتر إنديل حلقى cyclooctatetraendiyl، ربيطات بنتا حلقى دودسين حلقى cyclopentacyclododecene، ربيطات أزويل azenyl، ربيطات أزولين azulene، ربيطات بنتالين pentalene، ربيطات فوسفويل phosphoyl، فوسفينيمين phosphinimine (انظر طلب براءة الاختراع الدولي رقم ٩٩/٤٠١٢٥، الذي أدمج في هذا البيان للإحالة إليه كمرجع)، ربيطات بيروليل pyrrolyl، ربيطات بيروزوليل pyrozoilyl، ربيطات كربازوليل carbazolylyl، ربيطات بورابنزين borabenzene وما شابه ذلك، بما في ذلك أشكال مهدرجة منها، مثلاً ربيطات رباعي هيدرو إندينيل tetrahydroindenyl. وفي تجسيد آخر، قد يشمل L^A و L^B ذرة مغايرة واحدة أو أكثر، مثلاً، نتروجين nitrogen، سليكون ٢٥

silicon، بورون boron، جرمانيوم germanium، كبريت sulfur وفوسفور phosphorous، في توليفة مع ذرات كربون carbon لتكوين حلقة أو نظام حلقي مفتوح، لا حلقي أو يفضل مدمج، مثلا، ربيطة إضافية من بنتاديينيل حلقي-مخلط hetero-cyclopentadienyl. وتشمل الربيطات الضخمة الأخرى L^A و L^B على سبيل المثال لا الحصر، أميدات amides، فوسفيدات phosphides، ألكوكسيدات alkoxides، أريلوكسيدات aryloxides، إيميدات imides، كربوليدات carbolides، بوروليدات borolides، بورفيرينات porphyrins، فثالوسيانينات phthalocyanines، كورينات corrins، ومتعددات أزو ضخمة الحلقة polyazomacrocycles أخرى. وبشكل مستقل، قد يمثل كل من L^A و L^B ربيطة ضخمة من نوع مماثل أو مختلف ترتبط مع M. وفي أحد تجسيدي الصيغة (III)، توجد ربيطة واحدة فقط L^A أو L^B .

وبشكل مستقل، قد يكون كل من L^A و L^B خاليين من البدائل أو يحملان بديلا من توليفة من مجموعات R البديلة. وتشمل المجموعات البديلة R على سبيل المثال لا الحصر مجموعة واحدة أو أكثر من الفئة المختارة من هيدروجين hydrogen، أو جذور ألكيل alkyl خطي أو متفرع، أو جذور ألكينيل alkenyl، جذور ألكاينيل alkynyl، جذور ألكيل حلقي cycloalkyl أو جذور أريل aryl، جذور أسيل acyl، جذور أرويل aroyl، جذور ألكوكسي alkoxy، جذور أريلوكسي aryloxy، جذور ألكيل ثيو alkylthio، جذور ثنائي ألكيل أمينو dialkylamino، جذور ألكوكسي كربونيل alkoxycarbonyl، جذور أريلوكسي كربونيل aryloxy carbonyl، جذور كربومويل carbomoyl، جذور ألكيل-كربامويل alkyl-carbamoyl أو ثنائي ألكيل-كربامويل dialkyl-carbamoyl، جذور أسيلوكسي acyloxy، جذور أسيل أمينو acylamino، جذور أرويل أمينو aroylamino، جذور ألكيلين alkylene مستقيم، متفرع أو حلقي أو توليفة منها. وفي تجسيد مفضل، يكون للمجموعات البديلة R ما لا يزيد عن ٥٠ ذرة غير الهيدروجين hydrogen، ويفضل من ١ إلى ٣٠ ذرة، يمكن أن تحمل كذلك بديلا من هالوجينات halogenes أو ذرات مغايرة أو ما شابه ذلك. وتشمل أمثلة غير محددة لبدائل الألكيل R alkyl مجموعات مثيل methyl، إثيل ethyl، بروبيل propyl، بيوتيل butyl، بنتيل pentyl، هكسيل hexyl، بنتيل حلقي cyclopentyl، هكسيل حلقي cyclohexyl، بنزيل benzyl أو فنييل phenyl وما شابه ذلك، بما في ذلك جميع زمرائها، مثلا، بيوتيل ثلاثي tertiary butyl، أيزوبروبيل

isopropyl، وما شابه ذلك. وتشمل جذور هيدروكربيل hydrocarbyl أخرى فلورومثيل fluoromethyl، فلوروايثيل fluoroethyl، ثنائي فلوروايثيل difluoroethyl، يودوبروبيل iodopropyl، بروموهكسيل bromohexyl، كلوروبنزيل chlorobenzyl، و جذور عضوية شبه فلزية organometalloid تحمل بديلاً من هيدروكربيل hydrocarbyl تشمل ثلاثي مثيل سليل methyltriethylsilyl، ثلاثي مثيل جرميل trimethylgermyl، مثيل ثنائي إيثيل سليل methyldiethylsilyl ٥ وما شابه ذلك؛ وجذور عضوية شبه فلزية تحمل بديلاً من هالوكربيل halocarbyl تشمل ثلاثي (ثلاثي فلورومثيل) سليل tris(trifluoromethyl)-silyl، مثيل ثنائي (ثنائي فلورومثيل) سليل methyl-bis (difluoromethyl)silyl، برومومثيل ثنائي مثيل جرميل bromomethyldimethylgermyl، وما شابه ذلك؛ وجذور بورون boron تحمل بديلين تشمل ثنائي مثيل بورون dimethylboron مثلاً؛ وجذور بنكتوجين pnictogen تحمل بديلين تشمل ثنائي مثيل أمين dimethylamine، ثنائي مثيل فوسفين dimethylphosphine، ثنائي فنيل أمين diphenylamine، مثيل فنيل فوسفين methylphenylphosphine، جذور كلوجين chalcogen تشمل مئوكسي methoxy، إئوكسي ethoxy، بروبووكسي propoxy، فنوكسي phenoxy، كبريتيد المثيل methylsulfide وكبريتيد الإيثيل ethylsulfide. وتشتمل بدائل R غير الهيدروجين hydrogen على ذرات كربون carbon، سليكون silicon، بورون boron، ألومنيوم aluminum، نتروجين nitrogen، فوسفور phosphorous، أكسجين oxygen، قصدير tin، كبريت sulfur، جرمانيوم germanium وما شابه ذلك، بما في ذلك أولفينات olefins على سبيل المثال لا الحصر بدائل أولفينية غير مشبعة تشمل ربيطات ذات طرف فينيلي vinyl-terminated ligands، مثلاً بيوتينيل (٣) but-3-enyl، بروبينيل (٢) prop-2-enyl، هكسينيل (٥) hex-5-enyl وما شابه ذلك. وترتبط أيضاً مجموعتا R اثنتان على الأقل، ويفضل مجموعتان متجاورتان من R، لتكوين بنية حلقة بها من ٣ إلى ٣٠ ذرة تُختار من كربون carbon، نتروجين nitrogen، أكسجين oxygen، فوسفور phosphorous، سليكون silicon، جرمانيوم germanium، ألومنيوم aluminum، بورون boron أو توليفة منها. كذلك قد تشكّل مجموعة R البديلة مثل مجموعة ١-بيوتانيل 1-butanyl رابطة سيجمما كربونية carbon sigma bond مع الفلز M.

وقد ترتبط ربيطات أخرى مع الفلز M، مثل مجموعة Q سهلة الإزالة واحدة على الأقل. وفي أحد التجسيديات، Q يمثل ربيطة أنيونية أحادية غير ثابتة مرتبطة ارتباطاً سيجما مع M. واعتماداً على حالة تأكسد الفلز، تبلغ قيمة n صفراً، ١ أو ٢ بحيث تمثل الصيغة (III) أعلاه مركب حفاز من نوع متالوسين metallocene متعادل يحتوي على ربيطة ضخمة.

وتشمل أمثلة غير محددة لربيطات Q قواعد ضعيفة weak bases مثل الأمينات amines، فوسفينات phosphines، إيثرات ethers، كربوكسيلات carboxylates، ديينات dienes، جذور هيدروكربيل hydrocarbyl بها من ١ إلى ٢٠ ذرة كربون carbon، هيدريدات hydrides أو هالوجينات halogenes وما شابه ذلك أو توليفة منها. وفي تجسيد آخر، يشكّل شقان من Q أو أكثر جزءاً من نظام حلقي مدمج أو حلقة مدمجة. وتشمل أمثلة أخرى لربيطات Q تلك البدائل R الموصوفة أعلاه وتشمل جذور بيوتيل حلقي cyclobutyl، هكسيل حلقي cyclohexyl، هبتيل heptyl، توليل tolyl، ثلاثي فلورومثيل trifluoromethyl، رباعي مثيلين tetramethylene، خماسي مثيلين pentamethylene، مثيلدين methyldene، ميثوكسي methoxy، إيثوكسي ethoxy، بروبووكسي propoxy، فنوكسي phenoxy، ثنائي (N-مثيل أنيليد) bis(N-methylanilide)، ثنائي مثيل أميد dimethylamide، ثنائي ميثيل فوسفيد dimethylphosphide وما شابه ذلك.

وفي أحد التجسيديات، قد يشمل مركب الحفاز الذي يدمج المونمر الإسهامي بشكل جيد تلك المركبات بالصيغة (III) حيث يرتبط L^A و L^B جسرياً من خلال مجموعة جسرية A واحدة على الأقل، كما مثّل بالصيغة (IV):



وتُعرف هذه المركبات الجسرية الممثلة بالصيغة (IV) بمركبات حفازات جسرية من المتالوسين metallocene. وتدل الرموز L^A ، L^B ، M، Q و n على معانيها المذكورة أعلاه. وتشمل أمثلة غير محددة للمجموعة الجسرية A مجموعات جسرية تحتوي على ذرة واحدة على الأقل من المجموعة ١٣ إلى ١٦، غالباً ما يشار إليها بشق ثنائي التكافؤ مثل، على سبيل المثال لا الحصر، ذرة واحدة على الأقل من كربون carbon، أكسجين oxygen، نتروجين nitrogen، سليكون silicon، ألومنيوم aluminum، بورون boron، جرمانيوم germanium وقصدير tin أو توليفة منها. ويفضل أن تحتوي المجموعة الجسرية A على ذرة كربون

carbon، سليكون silicon أو جرمانيوم germanium، والأكثر تفضيلاً أن يحتوي A على ذرة سليكون silicon واحدة على الأقل أو ذرة كربون carbon واحدة على الأقل. وقد تحتوي المجموعة الجسرية A أيضاً على مجموعات R البديلة كما حدّد أعلاه بما في ذلك هالوجينات halogenes وحديد iron. وقد تُمثل أمثلة غير محددة على المجموعة الجسرية A بـ $R_2'C$ ، $R_2'Si$ ، $R_2'Si$ ، $R_2'Si$ ، $R_2'Ge$ ، $R'P$ ، حيث R' يمثل بشكل مستقل مجموعة جذرية تمثل هيدريد hydride، هيدروكربيل hydrocarbyl، هيدروكربيل hydrocarbyl يحمل بديلاً، هالوكربيل halocarbyl، هالوكربيل halocarbyl يحمل بديلاً، مركب عضوي شبه فلزي يحمل بديلاً من هيدروكربيل hydrocarbyl، مركب عضوي شبه فلزي يحمل بديلاً من هالوكربيل halocarbyl، بورون boron يحمل بديلين، بنكتوجين pnictogen يحمل بديلين، كلكوجين chalcogen يحمل بديلاً، أو هالوجين halogene أو قد يرتبط اثنان أو أكثر من R' لتكوين حلقة أو نظام حلقي. وفي أحد التجسيّدات، تحتوي مركبات حفازات المتالوسين metallocene الجسرية التي تحتوي على ربيطة ضخمة بالصيغة (IV) على اثنتين أو أكثر من مجموعات A الجسرية (انظر براءة الاختراع الأوروبية رقم B1 301 664).

وفي أحد التجسيّدات، تشمل مركبات الحفازات التي تدمج المونمر الإسهامي بشكل جيد تلك المركبات حيث تحمل البدائل R الموجودة على الربيطتين الضخمتين L^A و L^B بالصيغتين (III) و (IV) عدداً مماثلاً أو مختلفاً من البدائل على كلتي الربيطتين الضخمتين. وفي تجسيد آخر، تكون الربيطتان الضخمتان L^A و L^B بالصيغتين (III) و (IV) مختلفتين عن بعضهما البعض.

وقد تشمل مركبات حفازات المتالوسين metallocene وأنظمة الحفازات الأخرى التي تصلح للاستخدام في هذا الاختراع كمادة دامجة جيدة للمونمر الإسهامي في نظام الحفاز وفقاً للاختراع تلك الموصوفة في براءات الاختراع الأمريكية أرقام ٥٠٦٤٨٠٢، ٥١٤٥٨١٩، ٥١٤٩، ٨١٩، ٥٢٤٣٠٠١، ٥٢٣٩٠٢٢، ٥٢٧٦٢٠٨، ٥٢٩٦٤٣٤، ٥٣٢١١٠٦، ٥٨٥٤٣٦٣، ٥٧٥٣٥٧٨، ٥٧٢٣٣٩٨، ٥٦٧٧٤٠١، ٥٣٠٤٦١٤، ٥٨٥٩١٥٨، ٥٨٥٨٩٠٣، ٥٨٥٦٥٤٧، ٥٩٣٩٥٠٣ و ٥٩٠٠٥١٧، ونشرات براءات الاختراع الدولية وفقاً لمعاهدة التعاون في مجال براءات الاختراع أرقام ٩٣/٠٨٢٢١،

٩٨/٤٦٦٥٠، ٩٨/٤١٥٢٩، ٩٨/٤١٥٣٠، ٩٨/١١١٤٤، ٩٥/٠٧١٤٠، ٩٣/٠٨١٩٩،
 ٩٩/١٤٢٢١ و ٩٩/٠٢٥٤٠ ونشرات براءات الاختراع الأوروبية أرقام ٥٧٨ ٨٣٨ A-٠،
 ٦٣٢ ٨١٩ A2-٠، ٨٣٩ ٨٣٤ A1-٠، ٨١٦ ٣٧٢ B-٠، ٥١٣ ٣٨٠ A-٠، ٦٣٨ ٥٩٥
 B1، ٧٤٨ ٨٢١ B1-٠ و ٧٥٧ ٩٩٦ B1-٠، وقد أدمجت جميعها بكامل محتواها في هذا
 البيان للإحالة إليها كمرجع.

وفي أحد التجسيديت، قد تشمل مركبات الحفاز التي تدمج المونمر الإسهامي بشكل جيد
 وتصلح للاستخدام في هذا الاختراع مركبات جسرية من نوع متالوسين metallocene تحتوي
 على ربيطة ضخمة أحادية وذرة مغايرة. وقد وصفت أنواع وأنظمة الحفازات هذه، مثلاً، في
 نشرات براءات الاختراع الدولية وفقاً لمعاهدة التعاون في مجال براءات الاختراع أرقام
 ٩٧/١٥٦٠٢، ٩٦/٠٠٢٤٤، ٩٤/٠٣٥٠٦، ٩١/٠٤٢٥٧، ٩٤/٠٧٩٢٨، ٩٢/٠٠٣٣٣ ١٠
 و ٩٩/٢٠٦٣٧ وبراءات الاختراع الأمريكية أرقام ٥٠٥٧٤٧٥، ٥٠٩٦٨٦٧، ٥٠٥٥٤٣٨،
 ٥١٩٨٤٠١، ٥٢٢٧٤٤٠ و ٥٢٦٤٤٠٥ ونشرة براءة الاختراع الأوروبية رقم
 ٤٣٦ ٤٢٠ A-٠، وقد أدمجت جميعها بكامل محتواها في هذا البيان للإحالة إليها كمرجع.
 وفي هذا التجسيد، يمثل مركب حفاز المتالوسين metallocene الذي يحتوي على ربيطة
 ضخمة بالصيغة (V): ١٥

(V)



حيث M يمثل ذرة فلزية من المجموعة ٣ إلى ١٦ أو فلزاً يُختار من مجموعة اللانثانيدات
 lanthanides والأكتينيدات actinides من الجدول الدوري لتوزيع العناصر، ويفضل أن يمثل M
 فلزاً انتقالياً من المجموعة ٤ إلى ١٢، والأفضل أن يمثل M فلزاً انتقالياً من المجموعة ٤، ٥
 أو ٦، والأكثر تفضيلاً أن يمثل M فلزاً انتقالياً من المجموعة ٤ في أية حالة تأكسد ٢٠
 oxidation state، خاصة التيتانيوم titanium؛ L^C يمثل ربيطة ضخمة تحمل بدائل أو تخلو منها
 ترتبط مع M؛ J يرتبط مع M؛ A يرتبط مع M و J؛ J يمثل ربيطة إضافية من ذرة مغايرة؛ و
 A يمثل مجموعة جسرية؛ Q يمثل ربيطة أنيونية أحادية التكافؤ؛ و n يمثل عدداً صحيحاً يبلغ
 صفراً، ١ أو ٢. وفي الصيغة (V) أعلاه، يشكّل L^C ، A و J نظاماً مدمج الحلقة. وفي أحد

التجسيدات، يكون L^C في الصيغة (V) كما حدّد أعلاه بالنسبة لـ L^A ، ويكون A، M و Q في الصيغة (V) كما حدّد أعلاه في الصيغة (III).

وفي الصيغة (V)، J يمثل ربيطة تحتوي على ذرة مغايرة حيث J يمثل عنصراً بعدد تناسقي مقداره ٣ من المجموعة ١٥ أو عنصراً بعدد تناسقي مقداره ٢ من المجموعة ١٦ من الجدول الدوري لتوزيع العناصر. ويفضل أن يحتوي J على ذرة نيتروجين nitrogen، فوسفور phosphorous، أكسجين oxygen، أو كبريت sulfur والنيتروجين nitrogen أكثرها تفضيلاً.

وفي تجسيد للاختراع، تكون مركبات الحفاز التي تدمج المونمر الإسهامي بشكل جيد عبارة عن مترابطات ربيطة حلقيّة غير متجانسة حيث تشمل الربيطات الضخمة، الحلقة (أو الحلقات) أو النظام الحلقي (أو الأنظمة الحلقيّة) ذرة مغايرة واحدة أو أكثر أو توليفة منها. وتشمل أمثلة غير محددة للذرات المغايرة عنصراً من المجموعة ١٣ إلى ١٦؛ ويفضل نيتروجين nitrogen، بورون boron، كبريت sulfur، أكسجين oxygen، ألومنيوم aluminum، سليكون silicon، فوسفور phosphorous وقصدير tin. وقد وصفت أمثلة مركبات حفازات المتالوسين metallocene هذه التي تحتوي على ربيطة ضخمة في طلبات براءات الاختراع الدولية أرقام ٩٦/٣٣٢٠٢، ٩٦/٣٤٠٢١، ٩٧/١٧٣٧٩ و ٩٨/٢٢٤٨٦ وبراءة الاختراع الأوروبية رقم ٠٠٥ ٨٧٤ ٠٠٥ A1- وبراءات الاختراع الأمريكية أرقام ٥٦٣٧٦٦٠، ٥٥٣٩١٢٤، ٥٥٥٤٧٧٥، ٥٧٥٦٦١١، ٥٢٣٣٠٤٩، ٥٧٤٤٤١٧ و ٥٨٥٦٢٥٨ وقد أدمجت جميعها في هذا البيان للإحالة إليها كمرجع.

وفي أحد التجسيدات، فإن مركبات الحفاز التي تدمج المونمر الإسهامي بشكل جيد عبارة عن تلك المترابطات المعروفة بحفازات فلزية انتقالية أساسها ربيطات ثنائية التسنين bidentate ligands تحتوي على شقات بيريدين pyridine أو كينولين quinoline، كذلك الموصوفة في طلب براءة الاختراع الأمريكية برقم متسلسل ٠٩/١٠٣٦٢٠ المودع بتاريخ ٢٣ حزيران، ١٩٩٨م، والذي سجل كبراءة اختراع أمريكية برقم ٦١٠٣٦٥٧ وأدمج في هذا البيان للإحالة إليه كمرجع. وفي تجسيد آخر، تتمثل مركبات الحفازات من المتالوسين metallocene التي تحتوي على ربيطة ضخمة في تلك الموصوفة في نشرتي طلبي براءتي الاختراع الدوليتين

وفقاً لمعاهدة التعاون في مجال براءات الاختراع رقم ٩٩/٠١٤٨١ ورقم ٩٨/٤٢٦٦٤، المدمجتين بالكامل في هذا البيان للإحالة إليهما كمرجع.

وفي تجسيد آخر، يكون مركب الحفاز الذي يدمج المونمر الإسهامي بشكل جيد عبارة عن مترابك من فلز، ويفضل فلز انتقالي، ورببطة ضخمة، ويفضل ربيطة مرتبطة ارتباطاً باي pi-bonded تحمل بدائل أو تخلو من البدائل، وشق واحد أو أكثر من شقات أليل غير متجانس heteroallyl، مثل تلك الموصوفة في براءتي الاختراع الأمريكيتين رقم ٥٥٢٧٧٥٢ ورقم ٥٧٤٧٤٠٦ وبراءة الاختراع الأوروبية رقم ٠٥٧ ٧٣٥ ٠٠١-B1، وقد أدمجت جميعها بشكل كامل في هذا البيان للإحالة إليها كمرجع.

وفي تجسيد آخر، يكون المركب الفلزي الآخر أو المركب الفلزي الثاني عبارة عن مركب حفاز من نوع متالوسين metallocene يحتوي على ربيطة ضخمة ممثل بالصيغة (VI):



حيث M يمثل فلزاً من المجموعة ٣ إلى ١٦، ويفضل فلزاً انتقالياً من المجموعة ٤ إلى ١٢ والأفضل فلزاً انتقالياً من المجموعة ٤، ٥ أو ٦؛ L^D يمثل ربيطة ضخمة ترتبط مع M؛ ويرتبط كل Q على حدة مع M ويشكّل $Q_2(YZ)$ ربيطة، ويفضل ربيطة متعددة التسنين أحادية الشحنة؛ A أو Q يمثل ربيطة أنيونية أحادية التكافؤ ترتبط أيضاً مع M؛ X يمثل مجموعة أنيونية أحادية التكافؤ عندما n يبلغ ٢ أو X يمثل مجموعة أنيونية ثنائية التكافؤ عندما n يمثل ١؛ n يمثل ١ أو ٢.

وفي الصيغة (VI)، L، M و Q كما حددت أعلاه للصيغة (III). ويفضل أن يُختار Q من المجموعة التي تتكون من -O-، -NR-، -CR₂- و -S-؛ Y يمثل إما C أو S؛ Z يُختار من المجموعة التي تتكون من -OR، -NR₂، -CR₃، -SR، -SiR₃، -PR₂، -H، ومجموعات أريل aryl تحمل بدائل أو تخلو منها، شريطة أنه عندما Q يمثل -NR- فإن Z يُختار من المجموعة التي تتكون من -OR، -NR₂، -SR، -SiR₃، -PR₂ و -H؛ R يُختار من المجموعة التي تحتوي على كربون carbon، سليكون silicon، نيتروجين nitrogen، أكسجين oxygen، و/أو فوسفور phosphorous، ويفضل أن يمثل R مجموعة هيدروكربون hydrocarbon تحتوي من ١ إلى ٢٠ ذرة كربون carbon، والأفضل مجموعة ألكيل alkyl، ألكيل حلقي cycloalkyl، أو

أريل aryl؛ n يمثل عدداً صحيحاً يتراوح من ١ إلى ٤، ويفضل ١ أو ٢؛ X يمثل مجموعة أنيونية أحادية التكافؤ عندما n يبلغ ٢ أو X يمثل مجموعة أنيونية ثنائية التكافؤ عندما n يساوي ١؛ ويفضل أن يمثل X كربامات carbamate، كربوكسيلات carboxylate، أو شق الأيل غير متجانس heteroallyl آخر موصوف بواسطة توليفة Q، Y و Z.

وفي أحد التجسيديات، تمزج المادة الدامجة للمونمر الإسهامي بشكل ضعيف والمادة الدامجة للمونمر الإسهامي بشكل جيد بنسب مولية تتراوح من ١:١٠ إلى ١٠:١ ويفضل بنسب مولية تبلغ ١:١٠ ويفضّل ١:٧، والأفضل ١:٥، والأفضل من ذلك ١:٣. وفي تجسيد آخر، توجد المادة الدامجة للمونمر الإسهامي بشكل ضعيف بنسبة مولية أعلى من المادة الدامجة للمونمر الإسهامي بشكل جيد.

المواد المنشطة وطرق التنشيط

تتشط عادة مركبات حفاز البلمرة المتالوسيني metallocene polymerization catalyst الذي يدمج المونمر الإسهامي بشكل جيد والذي يدمج المونمر الإسهامي بشكل ضعيف، المذكورة أعلاه، بطرق متعددة لإنتاج مركبات لها موقع تناسقي خال يرتبط تناسقياً، يدخل ويبلمر أولفين (أولفينات) olefin(s). ولأغراض مواصفة براءة الاختراع الراهنة وعناصر الحماية الملحقة، يعرف المصطلح "مادة منشطة" على أنه أي مركب يستطيع تنشيط أي من مركبات الحفاز المذكورة أعلاه بتحويل مركب الحفاز المتعادل إلى كاتيون مركب حفاز فعال حفزياً. وتشمل المواد المنشطة، على سبيل المثال لا الحصر، ألوموكسانات alumoxanes، ألكيلات ألومنيوم aluminum alkyls، ومواد منشطة مؤينة ionizing activators، قد تكون متعادلة أو أيونية.

ووفقاً لأحد التجسيديات، تستخدم مواد منشطة من مركبات ألوموكسان alumoxanes كمادة منشطة في تركيب الحفاز وفقاً للاختراع. والألوموكسانات alumoxanes عموماً عبارة عن مركبات أوليغمرية oligomeric compounds (أي قصيرة السلسلة) تحتوي على وحدات فرعية من Al(R)-O-، حيث R يمثل مجموعة ألكيل alkyl. وتشمل أمثلة مركبات الألوموكسان alumoxanes مثيل ألوموكسان (MAO) methylalumoxane، مثيل ألوموكسان معدل modified methylalumoxane (MMAO)، إثيل ألوموكسان ethylalumoxane وأيزوبيوتيل

- ألوموكسان isobutylalumoxane. وقد تنتج الألوموكسانات alumoxanes بحلماة hydrolysis مركب ثلاثي ألكيل ألومنيوم trialkylaluminum المناظر. وقد يحضر MMAO بحلماة ثلاثي مثل ألومنيوم trimethylaluminum وثلاثي ألكيل ألومنيوم trialkylaluminum أعلى وزناً جزيئياً مثل ثلاثي أيزوبيوتيل ألومنيوم triisobutylaluminum. وعموماً فإن مركبات MMAO أكثر ذائبية في المذيبات الأليفاتية aliphatic solvents وأكثر ثباتاً خلال التخزين. ٥
- ويشمل ألكيل الألومنيوم alkylaluminum أو مركبات الألومنيوم العضوية organoaluminium التي يمكن أن تستخدم كمواد منشطة ثلاثي مثل ألومنيوم trimethylaluminum، ثلاثي إيثيل ألومنيوم triethylaluminum، ثلاثي أيزوبيوتيل ألومنيوم triisobutylaluminum، ثلاثي -ع-هكسيل ألومنيوم tri-n-hexylaluminum (حيث ع يشير إلى عادي)، ثلاثي -ع-أوكتيل ألومنيوم tri-n-octylaluminum وما شابه ذلك. ١٠
- كما أنه يقع ضمن مجال هذا الاختراع استخدام مادة منشطة مؤينة أو مادة منشطة منضبطة stoichiometric activator، سواء كانت متعادلة أو أيونية، مثل رباعي (خماسي فلوروفنيل) بورون ثلاثي (ع-بيوتيل) أمونيوم tri (n-butyl) ammonium tetrakis (pentafluorophenyl) boron، مصدر شبه فلزي metalloïd precursor من ثلاثي بيرفلوروفنيل بورون trisperfluorophenyl boron أو مصدر شبه فلزي من ثلاثي بيرفلوروفنيل بورون trisperfluoronaphthyl boron، أنيونات بوران غير متجانس متعددة الهالوجين polyhalogenated heteroborane anions (انظر طلب براءة الاختراع الدولي رقم ٩٨/٤٣٩٨٣)، حمض البوريك boric acid (انظر براءة الاختراع الأمريكية رقم ٥٩٤٢٤٥٩) أو توليفة منها. وأنه ضمن مجال هذا الاختراع أيضاً استخدام مواد منشطة متعادلة أو أيونية لوحدها أو في توليفة مع مواد منشطة من ألوموكسان alumoxane أو ٢٠
- ألوموكسان alumoxane معدّل.
- وتشمل أمثلة المواد المنشطة المنضبطة المتعادلة مركبات بورون boron، تلوريوم tellurium، ألومنيوم aluminum، جاليوم gallium وإنديوم indium ثلاثية البدائل أو مخاليط منها. وتختار مجموعات البدائل الثلاث كل على حدة من مجموعات ألكيل alkyls، مجموعات ألكينيل alkenyls، هالوجين halogene، مجموعات ألكيل alkyls تحمل بدائل، مجموعات أريل aryls ٢٥

مجموعات أريل هاليد arylhalides، ألكوكسي alkoxy وهاليدات halides. ويفضل أن تختار المجموعات الثلاث كل على حدة من هالوجين halogene، مجموعات أريل aryل أحادية أو متعددة الحلقة (بما في ذلك تلك التي تحمل بديلاً من الهالوجين halogene)، مجموعات أريل aryل، مجموعات ألكيل alkyl ومركبات ألكينيل alkenyl ومخاليط منها، وتفضل مجموعات ألكينيل alkenyl بها من ١ إلى ٢٠ ذرة كربون carbon، مجموعات ألكيل alkyl بها من ١ إلى ٢٠ ذرة كربون carbon، مجموعات ألكوكسي alkoxy بها من ١ إلى ٢٠ ذرة كربون carbon ومجموعات أريل aryل بها من ٣ إلى ٢٠ ذرة كربون carbon (بما في ذلك مجموعات أريل aryل تحمل بدائل). والأفضل، أن تكون المجموعات الثلاث عبارة عن مجموعات ألكيل alkyl بها من ١ إلى ٤ ذرات كربون carbon، فنيل phenyl، نفتيل naphthyl أو مخاليط منها. والأفضل من ذلك، أن تكون المجموعات الثلاث عبارة عن مجموعات أريل مهلجنة halogenated aryل، ويفضل مجموعات أريل مفلورة fluorinated aryل. والأكثر تفضيلاً، أن تكون المادة المنشطة المنضبطة المتعادلة عبارة عن ثلاثي بيرفلوروفنيل بورون trisperfluorophenyl boron أو ثلاثي بيروفلورونفتيل بورون trisperfluoronaphthyl boron.

وقد تحتوي مركبات المادة المنشطة المنضبطة الأيونية على بروتون proton فعّال، أو كاتيون آخر مقترن، ولكن غير مرتبط تناسقياً مع، أو مرتبط تناسقياً بشكل ضعيف مع الأيون المتبقي للمركب المؤيّن. وتوصف مركبات من هذا القبيل وما شابه ذلك في نشرات براءات الاختراع الأوروبية أرقام ٩٨٢ ٠٥٧٠ A-، ٧٣٢ ٠٥٢٠ A-، ٣٧٥ ٤٩٥ A-، ٩٤٤ B1-٠ ٥٠٠، ٢٧٧ ٠٠٣ A- و ٢٧٧ ٠٠٤ A-، وبراءات الاختراع الأمريكية أرقام ٥١٥٣١٥٧، ٥١٩٨٤٠١، ٥٠٦٦٧٤١، ٥٢٠٦١٩٧، ٥٢٤١٠٢٥، ٥٣٨٤٢٩٩ و ٥٥٠٢١٢٤، وقد أدمجت جميعها في هذا البيان بالكامل للإحالة إليها كمرجع.

وفي تجسيد مفضل، تشتمل المواد المنشطة المنضبطة على مكون كاتيوني وأنيوني، وقد تمثل بالصيغة التالية:



حيث L يمثل قاعدة لويس Lewis base متعادلة؛

H يمثل هيدروجين hydrogen؛

$(L-H)^+$ يمثل حمض برونشتد Bronsted acid؛

A^d يمثل أنيوناً غير مرتبط تناسقياً له الشحنة -d؛ و

d يمثل عدداً صحيحاً يتراوح من ١ إلى ٣

- وقد يشمل المكوّن الكاتيوني، $(L-H)_d^+$ أحماض برونشتد Bronsted acids مثل بروتونات
 ٥ protons أو قواعد لويس بروتونية protonated Lewis bases أو أحماض لويس قابلة
 للاختزال reducible Lewis acids قادرة على تزويد بروتونات أو إزالة شق، مثل ألكيل alkyl أو
 أريل aryl، من ربيطة المتالوسين metallocene الضخمة أو مصدر حفاز فلزي انتقالي يحتوي
 على عنصر من المجموعة ١٥، مؤدياً إلى إنتاج جزيئات فلزية انتقالية كاتيونية.
- وقد يكون الكاتيون المنشط $(L-H)_d^+$ عبارة عن حمض برونشتد Bronsted acid قادراً
 على منح بروتون لمصدر الحفاز الفلزي الانتقالي مؤدياً إلى كاتيون فلزي انتقالي يشمل
 ١٠ مركبات الأمونيوم ammoniums، مركبات الأكسونيوم oxoniums، مركبات الفوسفونيوم
 phosphoniums، مركبات السيليوم silyliums ومخاليط منها، ويفضل مركبات الأمونيوم
 ammoniums من مثيل أمين methylamine، أنيلين aniline، ثنائي مثيل أمين dimethylamine،
 ثنائي إيثيل أمين diethylamine، N-مثيل أنيلين N-methylaniline، ثنائي فنيل أمين
 ١٥ diphenylamine، ثلاثي مثيل أمين trimethylamine، ثلاثي إيثيل أمين triethylamine، N,N-ثنائي
 مثيل أنيلين N,N-dimethylaniline، مثيل ثنائي فنيل أمين methyldiphenylamine، بيريدين
 pyridine، بارا-برومو-N,N-ثنائي مثيل أنيلين p-bromo N,N-dimethylaniline، بارا-
 نترو-N,N-ثنائي مثيل أنيلين p-nitro-N,N-dimethylaniline، مركبات الفوسفونيوم
 phosphoniums من ثلاثي إيثيل فوسفين triethylphosphine، ثلاثي فنيل فوسفين
 ٢٠ triphenylphosphine، وثنائي فنيل فوسفين diphenylphosphine، مركبات الأكسونيوم oxoniums
 من إيثرات ethers مثل ثنائي مثيل إيثر dimethyl ether وثنائي إيثيل إيثر diethyl ether، رباعي
 هيدروفوران tetrahydrofuran وديوكسان dioxane، شقات كبريتونيوم sulfoniums من ثيوإيثرات
 thioethers، مثل ثنائي إيثيل ثيوإيثرات diethyl thioethers ورباعي هيدروثيوفين
 tetrahydrothiophene ومخاليط منها. وقد يكون الكاتيون المنشط $(L-H)_d^+$ كذلك عبارة عن شق
 ٢٥ مجرد مثل الفضة silver، مركبات كربونيوم carboniums، تروبيليوم tropylium، مركبات

كربينيوم carbeniums، مركبات فروسنيوم ferroceniums ومخاليطها، ويفضل مركبات كربونيوم carboniums ومركبات فروسنيوم ferroceniums. والأكثر تفضيلاً أن يمثل $(L-H)_d^+$ ثلاثي فنيل كربونيوم triphenyl carbonium.

ويشمل المكوّن الأنيوني A^{d-} ذلك المكون الذي له الصيغة $[M^{k+}Q_n]^{d-}$ حيث k يمثل عدداً صحيحاً يتراوح من ١ إلى ٣؛ n يمثل عدداً صحيحاً يتراوح من ٢ إلى ٦؛ $d = n - k$ ؛ M يمثل عنصراً يختار من المجموعة ١٣ من الجدول الدوري لتوزيع العناصر، ويفضل بورون boron أو ألومنيوم aluminum، و Q يمثل بشكل مستقل هيدريد hydride، ثنائي الكيل أميدو dialkylamido جسري أو غير جسري، هاليد halide، ألكوكسيد alkoxide، أريلوكسيد aryloxide، هيدروكربيل hydrocarbyl، هيدروكربيل يحمل بديلاً، هالوكربيل halocarbyl، هالوكربيل يحمل بديلاً، وجذور هيدروكربيل hydrocarbyl تحمل بديلاً من هالوجين halogene، بحيث يحتوي Q المذكور ما لا يزيد عن ٢٠ ذرة كربون carbon شريطة أن لا يتكرر وجود Q عن مرة واحدة على شكل هاليد halide. ويفضل أن يمثل كل Q مجموعة هيدروكربيل hydrocarbyl مفلورة بها من ١ إلى ٢٠ ذرة كربون carbon، والأفضل أن يمثل كل Q مجموعة أريل aryl مفلورة، والأفضل أن يمثل كل Q مجموعة خماسي فلوريل أريل pentafluoryl aryl. وتشمل أيضاً أمثلة A^{d-} المناسبة مركبات ثنائي بورون diboron كما وصف في براءة الاختراع الأمريكية رقم ٥٤٤٧٨٩٥، التي أدمجت بالكامل في هذا البيان للإحالة إليها كمرجع.

وفي أحد التجسيّدات، تتمثل المادة المنشطة الأيونية المنضبطة $(A^{d-}) (L-H)^+$ في رباعي (بيرفلوروفنيل) بورات N, N ، ثنائي مثيل أنيلينيوم N, N -dimethylanilinium tetra(perfluorophenyl)borate أو رباعي (بيرفلوروفنيل) بورات ثلاثي فنيل كربينيوم triphenylcarbenium tetra(perfluorophenyl)borate.

وفي أحد التجسيّدات، تستخدم أيضاً طريقة تنشيط باستخدام مركبات أيونية مؤينة تخلو من بروتون فعّال لكنها قادرة على إنتاج كاتيون لحفاز المتالوسين metallocene يحتوي على ربيطة ضخمة وأنيونها اللاتناسقي، وتوصف في براءتي الاختراع الأوروبيتين رقم

٦٣٧ ٤٢٦ ٠-٠ A ورقم ٤٠٣ ٠٥٧٣-A وبراءة الاختراع الأمريكية رقم ٥٣٨٧٥٦٨،
الدمجة جميعها في هذا البيان للإحالة إليها كمرجع.

طريقة الحمل

يمكن خلط مركبات حفاز البلمرة المتألوسيني الذي يدمج المونمر الإسهامي بشكل جيد
والذي يدمج المونمر الإسهامي بشكل ضعيف، المذكورة أعلاه، مع مادة حاملة أو ناقلة واحدة
أو أكثر باستخدام إحدى طرق الحمل المعروفة جيداً في التقنية أو كما سيوصف أدناه. وفي
تجسيد مفضل، تستخدم الطريقة وفقاً للاختراع حفاز بلمرة في صورة محمولة، مثلاً مترسباً
على، مرتبباً بـ، متلامساً مع أو مدمجاً في، ممتزاً أو ممتصاً في أو على مادة حاملة أو مادة
ناقلة carrier.

ويستخدم المصطلحان "مادة حاملة support" أو "مادة ناقلة carrier" بصورة متبادلة
ويمثلان أية مادة حاملة ويفضل مادة حاملة مسامية porous support، مثلاً، طلق talc، أكاسيد
غير عضوية inorganic oxides وكلوريدات chlorides غير عضوية. وتشمل مواد ناقلة أخرى
مواد حاملة راتنجية resinous support materials مثل متعدد ستيرين polystyrene، مواد حاملة
عضوية organic support materials مضاف إليها مجموعات وظيفية أو متقاطعة الروابط مثل
متعددات أولفين polyolefins أو مركبات بوليمرية من متعدد ستيرين ثنائي فينيل بنزين
polystyrene divinyl benzene، مواد زيوليتية zeolites، مواد صلصالية clays أو أية مادة حاملة
عضوية أو غير عضوية أخرى وما شابه ذلك، أو مخاليط منها.

والمواد الناقلة المفضلة عبارة عن أكاسيد oxides غير عضوية تشمل تلك الأكاسيد
الفلزية لعناصر المجموعات ٢، ٣، ٤، ٥، ١٣ أو ١٤. وتشمل المواد الحاملة المفضلة سليكا
silica، ألومينا alumina، سليكا-ألومينا silica-alumina، كلوريد مغنيسيوم magnesium chloride،
ومخاليط منها. وتشمل المواد الحاملة المفيدة الأخرى مغنيسيا magnesia، تيتانيا titania،
زركونيا zirconia، مونتموريلونيت montmorillonite (انظر براءة الاختراع الأوروبية رقم
٦٦٥ ٥١١ ٠ B1)، مواد زيوليتية zeolites، وما شابه ذلك. ويمكن أيضاً استخدام توليفات من
هذه المواد الحاملة، مثلاً، سليكا-كروم silica-chromium، سليكا-ألومينا silica-alumina،
سليكا-تيتانيا silica-titania وما شابه ذلك.

ويفضَّل أن يكون للمادة الناقلة، التي من المفضل بدرجة كبيرة أن تمثل أكسيد
oxide غير عضوي، مساحة سطحية surface area في المدى من حوالي ١٠ إلى حوالي
٧٠٠ م^٢/غم، حجم مسامي pore volume في المدى من حوالي ٠,١ إلى حوالي ٤,٠ سم^٣/غم،
ومتوسط حجم جسيمي average particle size في المدى من حوالي ٥ إلى حوالي
٥٠٠ ميكرومتر. والأفضل أن، تكون المساحة السطحية للمادة الناقلة في المدى من
حوالي ٥٠ إلى حوالي ٥٠٠ م^٢/غم، حجم مسامي من حوالي ٠,٥ إلى حوالي ٣,٥ سم^٣/غم
ومتوسط حجم جسيمي من حوالي ١٠ إلى حوالي ٢٠٠ ميكرومتر. والأكثر تفضيلاً أن تكون
المساحة السطحية للمادة الناقلة في المدى من حوالي ١٠٠ إلى حوالي ٤٠٠ م^٢/غم، حجم
مسامي من حوالي ٠,٨ إلى حوالي ٣,٠ سم^٣/غم ومتوسط حجم جسيمي من حوالي ٥ إلى
حوالي ١٠٠ ميكرومتر. ويكون للمادة الناقلة وفقاً للاختراع متوسط حجم مسامي يتراوح عادةً
من ١٠ إلى ١٠٠٠ أنغستروم (Å)، ويفضل من ٥٠ إلى حوالي ٥٠٠ أنغستروم،
والأفضل من ٧٥ إلى حوالي ٣٥٠ أنغستروم.

وتعرف إجراءات لقياس الحجم المسامي الكلي لمادة حاملة مسامية جيداً في التقنية.
وقد وردت تفاصيل أحد هذه الإجراءات في المرجع *Experimental Methods in Catalytic*
Research, volume 1 (Academic Press, 1968) (pages 67-96) ويتضمن هذا الإجراء المفضل
استخدام جهاز BET (برونار-إيمت-تيلر Brunauer-Emmett-Teller) تقليدي لامتصاص
النيتروجين nitrogen. وتوصف طريقة أخرى معروفة جيداً في التقنية فيما جاء عن إنز
Innes في المرجع *Total Porosity and Particle Density of Fluid Catalysts By Liquid Titration*, Vol. 28,
No. 3, Analytical Chemistry 332-334 (March, 1956).

وعندما تحمل أنظمة الحفاز المخلطة وفقاً للاختراع معاً على نفس المادة الحاملة
باستخدام طرق ترسيب deposition methods تقليدية، مثل التنشيط في تولوين toluene، التلامس
مع المادة الحاملة، وإزالة المذيب، قد يحدث تفاعل للحفاز. فعلى سبيل المثال، تعزز غالباً
إنتاجية المادة الدامجة للمونمر الإسهامي بشكل أضعف بالنسبة للمادة الدامجة بشكل أفضل،
مما يؤدي إلى توزيع ثنائي النسق أضيق للتركيب بحيث لا تعزز خواص البوليمر إطلاقاً أو
تعزز بدرجة قليلة بالنسبة للبوليمرات الناتجة بواسطة مكونات الحفاز المفردة وحدها. ولتعزيز

- خواص البوليمر بواسطة نظام الحفاز وفقاً للاختراع، يقاس توزيع التركيب ويعدل نظام الحفاز للحصول على توزيعات ثنائية النسق بشكل كبير بحيث تختلف كثافة أكبر المجموعات ذات الكثافة المرتفعة وذات الكثافة المنخفضة بما لا يقل عن ٠,٠٣٠ غم/سم^٣ وتشتمل كل مجموعة على ٢٥٪ على الأقل من التركيب. ولذا من المهم اختيار مكوني الحفاز أو مجموعة مكوناته التي تكون منحنيات استجابتها للمونمر الإسهامي، كما يظهر في الشكل ٢، منفصلة تماماً، وتنشيطها، حملها، ونقلها إلى عملية البلمرة بطريقة تكفل الحصول على التوزيع ثنائي النسق المرغوب. وتظهر البيانات الممثلة والمنحنيات المستخدمة في الشكل ٢ وفي الجدولين ١ و ٢ على الترتيب. ويلاحظ من الجدول ١ أنه في عملية بلمرة الإيثيلين ethylene التي تجرى في الطور الغازي، يظهر $(Me_5Cp)IndZrCl_2$ (حيث Ind يمثل إندينيل indenyl) دمجاً معتدلاً للمونمر الإسهامي وفعالية جيدة، ويظهر $O(Me_2SiInd)ZrCl_2$ الواسطي (حيث Ind يمثل إندينيل indenyl) دمجاً ضعيفاً للمونمر الإسهامي وفعالية جيدة، ويظهر $O(Me_2SiInd)_2ZrCl_2$ الراسيمي (حيث Ind يمثل إندينيل indenyl) دمجاً أضعف للمونمر الإسهامي وفعالية جيدة، ويظهر $(Me_5Cp)_2ZrCl_2$ أضعف دمج للمونمر الإسهامي وفعالية سيئة.
- ويمكن ضبط نسبة المجموعات البوليميرية عن طريق تحليل التركيب وزيادة مقدار التحميل النسبي لأحد المكونات. ويمكن زيادة النسبة الجزيئية الغرامية الإجمالية للألومنيوم Al إلى الزركونيوم Zr لضبط نسبة المجموعة البوليميرية. ويمكن زيادة النسبة الجزيئية الغرامية للمونمر الإسهامي إلى الإيثيلين ethylene في العملية لزيادة الفرق في كثافة المجموعتين البوليميريتين أو مجموعات البوليميرات.
- وفي تجسيد أكثر تفضيلاً، توضع حفازات البلمرة المستخدمة على مادة حاملة عن طريق ترديغ مادة منشطة محمولة مسبقاً في زيت، هيدروكربون hydrocarbon مثل البنتان pentane، مذيب أو وسط غير مذيب، ثم إضافة الحفاز في صورة صلبة مع التقليل. ويفضل أن تكون الحفازات مواد صلبة دقيقة التجزئة. وبالرغم من أن للحفازات ذائبية solubility منخفضة جداً عادة في وسط التخفيف تبين أنها تتوزع على المادة الحاملة وتكون فعالة للبلمرة. ويفضل استخدام أوساط ذات ذائبية منخفضة جداً مثل زيت معدني mineral oil (مثلاً كايدو Kaydo أو دراكول Drakol) أو بنتان pentane. ويمكن إزالة المادة المخففة بالترشيح حيث

تظهر المادة الصلبة المتبقية قابلية للبلمره أعلى مما هو متوقع فيما لو حُضِر الحفاز بطرق تقليدية مثل ملامسة الحفاز مع مثيل ألوموكسان methylalumoxane في تولوين toluene، ملامسته مع المادة الحاملة، ثم إزالة المذيب. وإذا كانت المادة المخففة متطايرة كالبنتان pentane، فقد تزال في الخواء أو عن طريق تيار تنظيف من النتروجين nitrogen للحصول على حفاز فعال. وإذا استخدم أكثر من حفاز، فإنه يمكن وضع حفاز واحد أو أكثر على المادة الحاملة في نفس الوقت الذي تضاف فيه المادة المنشطة وتضاف المركبات الأخرى فيما بعد في المادة المخففة إلى المادة المنشطة المحمولة المشكلة مسبقاً. وإذا أضيف أكثر من حفاز واحد إلى المادة المنشطة المحمولة المشكلة مسبقاً في مادة مخففة فإنها قد تضاف مرة واحدة أو بشكل متعاقب. ويفضل أن يزيد زمن المزج عن أربع ساعات، ولكن تفضل الأزمان القصيرة. ٥ ١٠

وتعتبر هذه الطريقة المفضلة المذكورة أعلاه للحمل مفيدة عند استخدام أكثر من حفاز واحد على المادة الحاملة حيث تقل التفاعلات بين جزيئين أو أكثر من الحفاز. ولذلك، وفي حين يلاحظ أن تفاعلات حفاز محمول بشكل تقليدي تؤدي إلى إنتاجية أعلى بواسطة أحد الحفازات بالنسبة للآخر، أو فرقاً أقل في كثافة مجموعات البوليمر الناتجة بواسطة حفازين بنسبتي دمج مختلفتين جداً للمونمر الإسهامي، فإن الحفاز المنتج باستخدام مادة منشطة محمولة مسبقاً في مادة مخففة يقلل انحرافات السلوك المتوقع للحفاز. وبالإضافة إلى ذلك، تتحسن قابلية تشغيل عملية البلمره في الطور الغازي. ١٥

وفي أحد التجسيديات، يرسب كل من مركب حفاز المتالوسين metallocene الذي يدمج المونمر الإسهامي بشكل ضعيف ومركب الحفاز الذي يدمج المونمر الإسهامي بشكل جيد على نفس المواد حاملة أو مواد حاملة مختلفة مع مادة منشطة، أو قد تستخدم المادة المنشطة في صورة غير محمولة، أو قد يرسب على حامل مختلف عن مركبات حفاز المتالوسين metallocene المحمولة وفقاً للاختراع، أو أية توليفة منها. ٢٠

وتتراوح النسبة الجزيئية الغرامية للفلز أو شبه الفلز في مكون المادة المنشطة إلى الفلز في مركبات حفاز المتالوسين metallocene المحمول من ١:٠,٣ إلى ١:١٠٠٠ وفضل من ١:٢٠ إلى ١:٨٠٠، والأكثر تفضيلاً من ١:٥٠ إلى ١:٥٠٠. وعندما تكون المادة ٢٥

المنشطة مؤينة كتلك التي أساسها أنيون رباعي (خماسي فلوروفنيل) بورون tetrakis(pentafluorophenyl) boron، تتراوح النسبة الجزيئية الغرامية للفلز أو شبه الفلز في مكون المادة المنشطة إلى مكون الفلز في حفاز المتالوسين metallocene من ١:٠,٣ إلى ١:٣.

وفي أحد التجسيديات، يستخدم نظام الحفاز في صورة غير محمولة، ويفضل في صورة سائل كما وصف مثلاً في براءتي الاختراع الأمريكيتين رقم ٥٣١٧٠٣٦ ورقم ٥٦٩٣٧٢٧ ونشرة براءة الاختراع الأوروبية رقم ٠٨٣ ٠٥٩٣-A، المدمجة جميعها في هذا البيان للإحالة إليها كمرجع. ويمكن تغذية حفاز البلمرة في صورة سائلة إلى مفاعل كما وصف في نشرة براءة الاختراع الدولية وفقاً لمعاهدة التعاون في مجال براءات الاختراع رقم ٩٧/٤٦٥٩٩، التي أدمجت بشكل كامل في هذا البيان للإحالة إليها كمرجع.

وعندما يستخدم نظام حفاز من متالوسين metallocene غير محمول، تتراوح النسبة الجزيئية الغرامية للفلز أو شبه الفلز في مكون المادة المنشطة إلى الفلز في مركب حفاز المتالوسين metallocene بين ١:٠,٣ إلى ١:١٠٠٠٠، ويفضل من ١:١٠٠ إلى ١:٥٠٠٠ والأكثر تفضيلاً من ١:٥٠٠ إلى ١:٢٠٠٠.

عملية البلمرة

١٥ تصلح الحفازات وأنظمة الحفازات وفقاً للاختراع التي وصفت أعلاه للاستخدام في أية عملية بلمرة على مدى واسع من درجات الحرارة والضغط. وقد تتراوح درجات الحرارة من ٦٠-°م إلى حوالي ٢٨٠°م، ويفضل من ٥٠°م إلى حوالي ٢٠٠°م. وفي أحد التجسيديات، تجرى عملية البلمرة عند درجة حرارة أعلى من ٧٠°م ويفضل أعلى من ٨٠°م. وقد تتراوح الضغوط المستخدمة من ضغط جوي واحد إلى حوالي ٥٠٠ ضغط جوي أو أعلى.

٢٠ وتشمل عمليات البلمرة عملية تجرى في محلول، طور غازي، أو طور رديغي وتحت ضغط مرتفع أو توليفة منها. والعملية المفضلة بصفة خاصة هي عملية بلمرة تجرى في طور غازي أو طور رديغي لمركب واحد أو أكثر من الأولفينات olefins حيث يكون واحد منها على الأقل عبارة عن إيثيلين ethylene.

وفي أحد التجسيديات، توجّه العملية وفقاً لهذا الاختراع نحو عملية بلمرة تجرى في محلول، عملية بلمرة تجرى تحت ضغط مرتفع، عملية بلمرة تجرى في طور رديغي أو غازي ٢٥

لمونمر أوليفيني olefin monomer واحد أو أكثر به من ٢ إلى ٣٠ ذرة كربون carbon، ويفضل من ٢ إلى ١٢ ذرة كربون carbon، والأفضل من ٢ إلى ٨ ذرات كربون carbon. ويعتبر الاختراع ملائماً تماماً بصفة خاصة لبلمرة مونمرين أولفينيين أو أكثر من إيثيلين ethylene، بروبيلين propylene، ١-بيوتين 1-butene، ١-بنتين 1-pentene، ٤-مثيل-١-بنتين 4-methyl-pentene-1، ١-هكسين 1-hexene، ١-أوكتين 1-octene و ١-ديسين 1-decene.

وتشمل مونمرات أخرى مفيدة لعملية الاختراع مونمرات إيثيلين غير مشبعة ethylenically unsaturated monomers، أولفينات ثنائية diolefins بها من ٤ إلى ١٨ ذرة كربون carbon، مركبات ديين اقترانية وغير اقترانية، مركبات بوليئين polyenes، مونمرات فينيل vinyl وأولفينات حلقية cyclic olefins. وتشمل أمثلة على مونمرات تكون مفيدة في الاختراع على سبيل المثال لا الحصر نوربورنين norbornene، نوربورناديين norbornadiene، أيزوبوتيلين isobutylene، أيزوبرين isoprene، فينيل بنزوبوتان حلقى vinylbenzocyclobutane، مركبات ستيرين styrenes، ستيرين styrene يحمل بديلاً من الأكيل alkyl، إيثليدين نوربورنين ethylidene norbornene، بنتادين حلقى ثنائي dicyclopentadiene وبننتين حلقى cyclopentene.

وفي التجسيد الأكثر تفضيلاً لعملية الاختراع، ينتج بوليمر إسهامي من إيثيلين ethylene، حيث يبلمر مونمر إسهامي يحتوي على ألفا-أولفين alpha-olefin واحد على الأقل به من ٤ إلى ١٥ ذرة كربون carbon، ويفضل من ٤ إلى ١٢ ذرة كربون carbon، والأكثر تفضيلاً من ٤ إلى ٨ ذرات كربون carbon، مع الإيثيلين ethylene، في عملية تجرى في طور غازي.

وفي تجسيد آخر لعملية الاختراع، يبلمر الإيثيلين ethylene أو البروبيلين propylene مع مونمرين إسهاميين مختلفين على الأقل، قد يكون أحدهما اختياريًا عبارة عن ديين diene لتشكيل بوليمر ثلاثي terpolymer.

وفي أحد التجسيديات، يوجه الاختراع نحو عملية بلمرة، وبصفة خاصة عملية تجرى في طور غازي أو طور ردي، لبلمرة البروبيلين propylene وحده أو مع مونمر آخر واحد أو أكثر يشمل الإيثيلين ethylene، و/أو أولفينات olefins أخرى بها من ٤ إلى ١٢ ذرة كربون

carbon. ويمكن إنتاج بوليمرات متعدد بروبيلين polypropylene باستخدام حفازات من نوع متالوسين metallocene جسرية خاصة تحتوي على ربيطة ضخمة كما وصف في براءتي الاختراع الأمريكيتين رقم ٥٢٩٦٤٣٤ ورقم ٥٢٧٨٢٦٤، المدمجتين في هذا البيان للإحالة إليهما كمرجع.

وعادةً، تستخدم دورة متواصلة في عملية بلمرة تجرى في طور غازي حيث أنه في أحد مراحل دورة نظام التفاعل، يُسخن تيار غازي دائر cycling gas stream، يعرف أيضاً بتيار معاد التدوير recycle stream أو وسط تمييع، في المفاعل عن طريق الحرارة المتولدة من عملية البلمرة. وتُزال هذه الحرارة من التركيب معاد التدوير في مرحلة أخرى من الدورة عن طريق نظام تبريد cooling system يقع خارج المفاعل. وعادةً، يدور تيار غازي يحتوي على مونمر واحد أو أكثر بشكل متواصل، في عملية ذات طبقة مميعة غازية gas fluidized bed process تستخدم لإنتاج بوليمرات، خلال الطبقة المميعة في وجود حفاز معرض لظروف فعّالة. ويسحب التيار الغازي من الطبقة المميعة ويعاد تدويره مرة أخرى إلى المفاعل. وفي نفس الوقت، يُسحب منتج بوليمري من المفاعل ويضاف مونمر جديد ليحل محل المونمر المبلمر (انظر مثلاً براءات الاختراع الأمريكية أرقام ٤٥٤٣٣٩٩، ٤٥٨٨٧٩٠، ٥٠٢٨٦٧٠، ٥٣١٧٠٣٦، ٥٣٥٢٧٤٩، ٥٤٠٥٩٢٢، ٥٤٣٦٣٠٤، ٥٤٥٣٤٧١، ٥٤٦٢٩٩٩، ٥٦١٦٦٦١ و٥٦٦٨٢٢٨، التي أدمجت جميعها بالكامل في هذا البيان للإحالة إليها كمرجع.

وقد يتفاوت ضغط المفاعل في عملية تجرى في طور غازي من حوالي ٦٩٠ كيلوباسكال (١٠٠ رطل/بوصة^٢ قياسي) إلى حوالي ٣٤٤٨ كيلوباسكال (٥٠٠ رطل/بوصة^٢ قياسي)، ويفضل في المدى من حوالي ١٣٧٩ كيلوباسكال (٢٠٠ رطل/بوصة^٢ قياسي) إلى حوالي ٢٧٥٩ كيلوباسكال (٤٠٠ رطل/بوصة^٢ قياسي)، والأفضل في المدى من حوالي ١٧٢٤ كيلوباسكال (٢٥٠ رطل/بوصة^٢ قياسي) إلى حوالي ٢٤١٤ كيلوباسكال (٣٥٠ رطل/بوصة^٢ قياسي).

وقد تتفاوت درجة حرارة المفاعل في عملية تجرى في طور غازي من حوالي ٣٠ م° إلى حوالي ١٢٠ م°، ويفضل من حوالي ٦٠ م° إلى حوالي ١١٥ م°، والأفضل في المدى من حوالي ٧٠ م° إلى ١١٠ م°، والأكثر تفضيلاً في المدى من حوالي ٧٠ م° إلى حوالي ٩٥ م°.

وتشمل عمليات أخرى تجرى في طور غازي تستخدم وفقاً لعملية الاختراع تلك العمليات الموصوفة في براءات الاختراع الأمريكية أرقام ٥٦٦٥٨١٨، ٥٦٢٧٢٤٢، ٥٦٧٧٣٧٥ و ٥٦٧٧٣٧٥، ونشرات براءات الاختراع الأوروبية أرقام ٢٠٠ ٧٩٤ A-، ٢٠٢ ٨٠٢ A- و ٤٢١ ٦٣٤ B- وأدمجت جميعها بالكامل في هذا البيان للإحالة إليها كمرجع.

وفي تجسيد مفضل، يكون المفاعل المستخدم في الاختراع السراهن والعملية وفقاً للاختراع قادرين على إنتاج ما يزيد عن ٢٢٧ كغم من البوليمر في الساعة (٥٠٠ رطل/ساعة) إلى حوالي ٩٠٩٠٠ كغم/ساعة (٢٠٠٠٠٠ رطل/ساعة) أو أكثر، ويفضل إنتاج ما يزيد عن ٤٥٥ كغم/ساعة (١٠٠٠ رطل/ساعة)، والأفضل ما يزيد عن ٤٥٤٠ كغم/ساعة (١٠٠٠٠ رطل/ساعة)، والأفضل من ذلك ما يزيد عن ١١٣٠٠ كغم/ساعة (٢٥٠٠٠ رطل/ساعة)، والأفضل أيضاً ما يزيد عن ١٥٩٠٠ كغم/ساعة (٣٥٠٠٠ رطل/ساعة)، والأفضل من ذلك أيضاً ما يزيد عن ٢٢٧٠٠ كغم/ساعة (٥٠٠٠٠ رطل/ساعة) والأكثر تفضيلاً ما يزيد عن ٢٩٠٠٠ كغم/ساعة (٦٥٠٠٠ رطل/ساعة) إلى ما يزيد عن ٤٥٥٠٠ كغم/ساعة (١٠٠٠٠٠ رطل/ساعة).

وتستخدم عملية بلمرة رديعية slurry polymerization عادة ضغوطاً تتراوح في المدى من حوالي ١ إلى حوالي ٥٠ ضغطاً جويًا وحتى أعلى من ذلك ودرجات حرارة في المدى من الصفر المئوي إلى حوالي ١٢٠ م°. وفي عملية البلمرة الرديعية، يشكّل معلق من بوليمر دقائقي صلب في وسط بلمرة يحتوي على مادة مخففة سائلة يُضاف إليه إيثيلين ethylene ومونمرات إسهامية وغالباً الهيدروجين hydrogen مع حفاز. ويُزال المعلق الذي يشتمل على المادة المخففة بشكل متقطع أو متواصل من المفاعل حيث تُفصل المكونات المتطايرة عن البوليمر ويعاد تدويرها، بعد التقطير distillation اختياريًا، إلى المفاعل. وعادةً تكون المادة المخففة السائلة المستخدمة في وسط البلمرة عبارة عن ألكان alkane به من ٣ إلى ٧ ذرات كربون carbon، ويفضل ألكان متفرع branched alkane. وينبغي أن يكون الوسط

المستخدم سائلاً في ظروف البلمرة وخاملاً نسبياً. وعند استخدام وسط بروبان propane فإنه ينبغي تشغيل العملية عند درجة حرارة أعلى من درجة الحرارة الحرجة critical temperature وتحت ضغط أعلى من الضغط الحرج critical pressure للمادة المخففة للتفاعل. ويفضل استخدام وسط من هكسان hexane أو أيزوبيوتان isobutane.

ويُشار إلى تقنية بلمرة مفضلة وفقاً للاختراع ببلمرة على شكل جسيمات، أو عملية ردغية حيث تُحفظ درجة الحرارة عند قيمة أدنى من درجة الحرارة التي يتحول البوليمر عندها إلى محلول. وتعرف هذه العملية جيداً في التقنية، ووصفت على سبيل المثال في براءة الاختراع الأمريكية رقم ٣٢٤٨١٧٩ التي أدمجت بالكامل في هذا البيان للإحالة إليها كمرجع. وتشمل عمليات ردغية أخرى تلك التي تستخدم مفاعلاً حلقياً loop reactor وتلك التي تستخدم مجموعة من مفاعلات مقلّبة stirred reactors بشكل متوالٍ، متوازٍ، أو توليفات منها. وتشمل أمثلة على عمليات ردغية من غير تحديد عمليات متواصلة تستخدم خزناً حلقياً أو خزناً مقلّباً. وتوصف أيضاً أمثلة أخرى على عمليات ردغية في براءة الاختراع الأمريكية رقم ٤٦١٣٤٨٤، التي أدمجت بالكامل في هذا البيان للإحالة إليها كمرجع.

وفي تجسيد، يستطيع المفاعل المستخدم في العملية الردغية وفقاً للاختراع وعملية الاختراع، إنتاج ما يزيد عن ٩٠٧ كغم من البوليمر في الساعة (٢٠٠٠ رطل/ساعة)، والأفضل ما يزيد عن ٢٢٦٨ كغم/ساعة (٥٠٠٠ رطل/ساعة)، والأكثر تفضيلاً ما يزيد عن ٤٥٤٠ كغم/ساعة (١٠٠٠٠ رطل/ساعة). وفي تجسيد آخر، ينتج المفاعل الردغي المستخدم في العملية وفقاً للاختراع ما يزيد عن ٦٨٠٤ كغم من البوليمر في الساعة (١٥٠٠٠ رطل/ساعة)، ويفضل ما يزيد عن ١١٣٤٠ كغم/ساعة (٢٥٠٠٠ رطل/ساعة) إلى حوالي ٤٥٥٠٠ كغم/ساعة (١٠٠٠٠٠ رطل/ساعة).

وتوصف أمثلة على عمليات تجرى في محلول في براءات الاختراع الأمريكية أرقام ٤٢٧١٠٦، ٥٠٠١٢٠٥، ٥٢٣٦٩٩٨ و ٥٥٨٩٥٥٥، التي أدمجت بالكامل في هذا البيان للإحالة إليها كمرجع.

وتتمثل عملية مفضلة وفقاً للاختراع في عملية، ويفضل عملية تجرى في طور ردغي أو غازي تُشغَّل في وجود نظام حفاز من نوع متالوسين metallocene يحتوي على ربيطة

ضخمة وفقاً للاختراع وفي عدم وجود أية مواد كاسحة scavengers أو يخلو منها بصفة أساسية، مثل ثلاثي إيثيل ألومنيوم triethylaluminum، ثلاثي ميثيل ألومنيوم trimethylaluminum، ثلاثي-أيزوبوتيل ألومنيوم tri-isobutylaluminum وثلاثي-ع-هكسيل ألومنيوم tri-n-hexylaluminum وكلوريد ثنائي إيثيل ألومنيوم diethyl aluminum chloride، ثنائي بيوتيل خارصين dibutyl zinc وما شابه ذلك. وتوصف هذه العملية المفضلة في نشرة طلب براءة الاختراع الدولي وفقاً لمعاهدة التعاون في مجال براءات الاختراع رقم ٩٦/٠٨٥٢٠ وبراءتي الاختراع الأمريكيتين رقم ٥٧١٢٣٥٢ ورقم ٥٧٦٣٥٤٣، حيث أدمجت جميعها بالكامل في هذا البيان للإحالة إليها كمرجع.

منتج بوليمري polymer product وفقاً للاختراع

١٠ لإنتاج البوليمرات وفقاً للاختراع، تختار المادة الدامجة للمونمر الإسهامي الضعيفة والمادة الدامجة للمونمر الإسهامي الجيدة بحيث ينتج الحفازين مجموعتين بوليمريتين على الأقل لهما كثافتين مختلفتين وتشكل كل منهما حوالي ٢٠٪ على الأقل من وزن تركيب البوليمر. وينبغي اختيار الحفازين أيضاً بحيث يكون لهما استجابات مونمر إسهامي مختلفة تماماً. ويوضح الشكل ٢، الذي يمثل رسماً بيانياً لمنحنيات استجابة مونمر إسهامي لحفازات عديدة في عملية تجرى في طور غازي، على سبيل المثال أنه ينبغي أن توفر الحفازات ١٥ $(Cp)IndZrCl_2$ و $O(Me_2SiInd)_2ZrCl_2$ -وسطي أو $Me_2Si(H_4Ind)_2ZrCl_2$ و $(Me_5Cp)PrCpZrCl_2$ الفصل الضروري لكثافات مجموعة البوليمر، بينما لا توفر الحفازات $(Cp)IndZrCl_2$ و $(Me_3Cp)PrCpZrCl_2$ أو $(Cp)IndZrCl_2$ و $(Me_4Cp)_2ZrCl_2$ ذلك.

٢٠ ويمكن استخدام البوليمرات الناتجة في العملية وفقاً للاختراع في تشكيلة واسعة من المنتجات والاستخدامات النهائية وتشمل متعدد الإيثيلين polyethylene الخطي منخفض الكثافة، البوليمرات المطاطية elastomers، البوليمرات اللدائنية plastomers، متعددات الإيثيلين polyethylenes مرتفعة الكثافة، متعددات الإيثيلين polyethylenes منخفضة الكثافة، متعدد البروبيلين polypropylene والبوليمرات الإسهامية من متعدد البروبيلين polypropylene.

٢٥ ويكون للبوليمرات، البوليمرات التي أساسها إيثيلين ethylene عادةً، كثافة تتراوح في المدى من ٠,٨٦ غم/سم^٣ إلى ٠,٩٧ غم/سم^٣، ويفضل في المدى من ٠,٨٨ غم/سم^٣ إلى

- ٠,٩٦٥ غم/سم^٢، والأفضل في المدى من ٠,٩٠٠ غم/سم^٢ إلى ٠,٩٦ غم/سم^٢، والأفضل من ذلك في المدى من ٠,٩٠٥ غم/سم^٢ إلى ٠,٩٥ غم/سم^٢، والأفضل من ذلك أيضاً في المدى من ٠,٩١٠ غم/سم^٢ إلى ٠,٩٤٠ غم/سم^٢ والأكثر تفضيلاً كثافة تزيد عن ٠,٩١٥ غم/سم^٢ إلى حوالي ٠,٩٣٠ غم/سم^٢.
- ٥ وتكون مقاومة الصهارة melt strength للبوليمرات الناتجة باستخدام الحفاز وفقاً للاختراع أكبر من ٦ سنتينيوتن (cN) centiNewton، ويفضل أكبر من ٧ سنتينيوتن والأكثر تفضيلاً ٨ سنتينيوتن أو أكبر. ولأغراض طلب براءة الاختراع هذا وعناصر الحماية الملحقة تقاس مقاومة الصهارة باستخدام ريومتر شعري capillary rheometer من نوع انسترون Instron بالاقتران مع جهاز مقاومة صهارة من نوع جوتفرت ريوتنز Goettfert Rheotens. وتقضب جديدة صهارة بوليمر polymer melt strand مشكلة بالبنق من القالب الشعري capillary die بين عجلتين متعاكستي الدوران counter-rotating wheels في الجهاز. وتزداد سرعة السحب take-up speed بتسارع ثابت يبلغ ٢٤ ملم/ثانية^٢، ويضبط عن طريق مبرمج تسارع Acceleration Programmer (نموذج ٤٥٩١٧، عند قيمة ضبط تبلغ ١٢). وتُحدّد قوة السحب pulling force القصوى (بوحدة سنتينيوتن) التي تحقق قبل أن تنقطع الجديدة أو قبل أن تبدأ بإظهار رنين السحب draw-resonance بأنها مقاومة الصهارة. وتضبط درجة حرارة الريومتر عند ١٩٠ م. وللقالب الشعري طول يبلغ ٢,٥٤ سم (١ بوصة) وقطر يبلغ ٠,١٥ سم (٠,٠٦ بوصة). وتشكل صهارة البوليمر بالبنق من القالب بسرعة تبلغ ٧,٦٢ سم/دقيقة (٣ بوصة/دقيقة). وينبغي أن تكون المسافة بين مخرج القالب ونقطة تلامس العجلة ١٠٠ ملم (٣,٩٤ بوصة).
- ١٥
- ٢٠ ويكون للبوليمرات الناتجة بواسطة العملية وفقاً للاختراع عادة توزيع وزن جزيئي، نسبة متوسط وزني للوزن الجزيئي إلى متوسط عددي للوزن الجزيئي (M_n/M_w) تزيد عن ١,٥ إلى حوالي ١,٥، وبصفة خاصة تزيد عن ٢ إلى حوالي ١,٠، والأفضل نسبة تزيد عن حوالي ٢,٥ إلى أقل من حوالي ٨ والأكثر تفضيلاً نسبة تتراوح من ٣ إلى ٨.
- ٢٥ وفي أحد التجسيديات المفضلة، يكون للبوليمرات وفقاً للاختراع الراهن نسبة M_n/M_z تزيد عن أو تساوي ٣، ويفضل نسبة تزيد عن ٣. M_z يمثل المتوسط z للوزن الجزيئي. وفي

- تجسيد مفضل آخر، يكون للبوليمرات وفقاً للاختراع نسبة M_w/M_z تزيد عن أو تساوي ٣,٠ إلى حوالي ٤. وفي تجسيد مفضل آخر أيضاً، تكون نسبة M_w/M_z في المدى ما يزيد عن ٣ إلى أقل من ٤.
- كما يكون للبوليمرات وفقاً للاختراع عادة توزيع تركيبى ضيق كما قيس بواسطة دليل اتساع توزيع التركيب (CDBI) Composition Distribution Breadth Index. وتعرف تفاصيل أخرى عن تحديد قيمة CDBI لبوليمر إسهامي لأولئك المتمرسين في التقنية. انظر، مثلاً، طلب براءة الاختراع الدولي وفقاً لمعاهدة التعاون في مجال براءات الاختراع رقم ٩٣/٠٣٠٩٣، المنشور في ١٨ شباط ١٩٩٣م، الذي أدمج بشكل كامل في هذا البيان للإحالة إليه كمرجع.
- وفي أحد التجسيديات، يكون للبوليمرات وفقاً للاختراع عموماً قيم CDBI في المدى بما يزيد عن ٥٠٪ إلى ١٠٠٪، ويفضل ٩٩٪، ويفضل في المدى من ٥٥٪ إلى ٨٥٪، والأفضل من ٦٠٪ إلى ٨٠٪، والأفضل من ذلك قيم تزيد عن ٦٠٪، والأفضل من ذلك كذلك قيم تزيد عن ٦٥٪. وفي تجسيد آخر، يكون للبوليمرات قيمة CDBI أقل من ٥٠٪، والأفضل أقل من ٤٠٪، والأكثر تفضيلاً أقل من ٣٠٪.
- وفي أحد التجسيديات، يكون للبوليمرات وفقاً للاختراع الراهن دليل صهارة (MI) melt index أو (I_2) كما قيس بطريقة الجمعية الأمريكية لاختبار المواد (ASTM) American Society for Testing materials وفقاً للبند D-1238-E في المدى من ٠,٠١ ديسيغرام/دقيقة إلى ١٠٠٠ ديسيغرام/دقيقة، والأفضل من حوالي ٠,٠١ ديسيغرام/دقيقة إلى حوالي ١٠٠ ديسيغرام/دقيقة، والأفضل من ذلك من حوالي ٠,١ ديسيغرام/دقيقة إلى حوالي ٥٠ ديسيغرام/دقيقة، والأكثر تفضيلاً من حوالي ٠,١ ديسيغرام/دقيقة إلى حوالي ١٠ ديسيغرام/دقيقة.
- وفي تجسيد، يكون للبوليمرات وفقاً للاختراع نسبة دليل صهارة (I_2/I_{21}) (حيث يقاس I_{21} وفقاً لطريقة الجمعية الأمريكية لاختبار المواد ASTM-D-1238-F) تتراوح من ٣٠ إلى أقل من ٢٠٠ والأفضل من حوالي ٣٥ إلى أقل من ١٠٠، والأكثر تفضيلاً من ٤٠ إلى ٩٥.
- وفي تجسيد مفضل، يكون للبوليمرات وفقاً للاختراع نسبة دليل صهارة (I_2/I_{21}) (حيث يقاس I_{21} وفقاً لطريقة الجمعية الأمريكية لاختبار المواد ASTM-D-1238-F) يفضل أن

قناني bottles، خزانات، أو مواد واسعة التجويف large hollow articles، أوعية طعام جاسئة rigid food containers وألعاب toys، إلخ.

وتقدم الأمثلة التالية لفهم الاختراع الراهن ومزاياه التمثيلية بصورة أفضل.

الأمثلة

- ٥ قيس دليل الصهارة (MI) ودليل التدفق (FI) I_2 و I_{21} وفقاً لطريقة الجمعية الأمريكية لاختبار المواد ASTM D-1238، الحالة E و F على الترتيب. وتكون نسبة دليل الصهارة melt index ratio (MIR) عبارة عن نسبة I_{21} على I_2 . وقيست الكثافة وفقاً لطريقة الجمعية الأمريكية لاختبار المواد ASTM D1505.
- ١٠ ويعرف دليل اتساع التوزيع التركيبي (CDBI) بأنه النسبة الوزنية لجزئيات البوليمر الإسهامي التي لها محتوى مونمر إسهامي ضمن ٥٠٪ من محتوى المونمر الإسهامي المولي الكلي المتوسط. ويبلغ CDBI لمتعدد إيثيلين polyethylene خطي، لا يحتوي على مونمر إسهامي، ١٠٠٪. ويحسب الـ CDBI من البيانات التي حصل عليها من التجزئة بالتصويل برفع درجة الحرارة (TREF) أو من التجزئة التحليلية بالتبلور crystallization analysis fraction (CRYSTAF) كما هو معروف في التقنية.
- ١٥ وللأغراض المذكورة في هذا البيان، يشير Cp إلى ربيطة بنتاديينيل حلقي cyclopentadienyl، ويشير $CpMe_5$ إلى ربيطة خماسي مثيل بنتاديينيل حلقي pentamethylcyclopentadienyl، ويشير Ind إلى ربيطة إندينيل indenyl، ويشير n-BuLi إلى عـبيوتيل ليثيوم n-butyl lithium.
- ٢٠ واستخدمت تقنيات حساسة للهواء من نوع شلينك Schlenk قياسية لتخليق مركبات المتالوسين metallocenes، تنشيطها وحملها، ولمعالجة الحفازات المحمولة. واستخدمت المذيبات الخالية من الهواء الجافة مثل تلك المباعة تجارياً من شركة ألدريتش Aldrich بشرط أن تخلو المذيبات الإيثرية ethereal solvents من المثبط inhibitor.
- ٢٥ وتم شراء المركب ١، ٣-ثنائي كلورو-١، ١، ٣، ٣-رباعي مثيل ثنائي سيلوكسان 1,3-dichloro-1,1,3,3-tetramethyl disiloxane (ClMe₂SiOSiMe₂Cl) من شركة ألدريتش Aldrich، مدينة ميلووكي، ولاية وسكونسن أو من شركة جيليسست Gelest، مدينة توليتاون، ولاية

بنسلفانيا. وتم شراء $(CpMe_5)_2ZrCl_2$ من شركة ستريم كيميكالز Strem Chemicals، مدينة نيويورك، ولاية مساشوستس. وتم شراء Cp_2ZrCl_2 من شركة ألدريتش Aldrich. وتم شراء Ind_2ZrCl_2 ، ثنائي مثيل سليلين ثنائي (٤، ٥، ٦، ٧-رباعي هيدروإندينيل) $ZrCl_2$ dimethylsilylene bis(4,5,6,7 tetrahydroindenyl) $ZrCl_2$ ، ثنائي (١-مثيل، ٣-بيوتيل بنتاديينيل حلقي) $bis(1-methyl, 3-n-butylcyclopentadienyl)ZrCl_2$ $ZrCl_2$ ، ثنائي مثيل سليلين ثنائي (إندينيل) $dimethylsilylene bis(indenyl) ZrCl_2 ZrCl_2$ ، ثنائي مثيل سليلين ثنائي (٢-مثيل إندينيل) $dimethylsilylene bis(2-methyl indenyl) ZrCl_2 ZrCl_2$ وثنائي كلوريد إندينيل ثنائي إندينيل زركونيوم ethylenebisindenylzirconium dichloride من شركة ألبمارل كوربوريشن Albemarle Corp، مدينة باتون روج، ولاية لويزيانا. وتم شراء المركب مثيل ألوموكسان methylalumoxane الموجود بتركيز ٣٠٪ وزناً في تولوين toluene من شركة ألبمارل Albemarle وبرد في حالة عدم استخدامه.

وحتى $(CpMe_5)IndZrCl_2$ بمفاعلة $(CpMe_5)ZrCl_3$ مع إندينيل ليثيوم indenyllithium في التولوين toluene ثم الترشيح، الغسل وإعادة التبلور في مزيج من كلوريد مثيلين methylene chloride بارد/بنتان pentane كما هو معروف في التقنية. وحضر $(Cp)IndZrCl_2$ وفقاً للطريقة الموصوفة في طلب براءة الاختراع الدولي رقم ٩٨/٢٨٣٥٠.

المثال ١

تقنية حمل تقليدية

حضرت حفازات محمولة بملامسة مركبات المتالوسين metallocenes أو مركبات المتالوسين metallocenes في التولوين toluene مع مثيل ألوموكسان methylalumoxane تركيزه ٣٠٪ وزناً في تولوين toluene (تزوده شركة ألبمارل Albemarle، مدينة باتون روج، ولاية لويزيانا) لمدة ١٠ دقائق على الأقل، ثم بإضافة السليكا silica مع الخلط الجيد وإزالة المذيب في الخواء أو في وجود تيار تنظيف نيتروجيني nitrogen purge. وكان المقدار الكلي للمذيب كفيلاً بأن يكون حجم السوائل مساوياً لقيمة تتراوح من حوالي ١,١ إلى حوالي ٣ أضعاف حجم مسام المادة الحاملة. وحضرت الحفازات المحمولة تقليدياً بحيث يكون للحفاز المحمول

النهائي الذي تم ترديغه في المادة المخففة نسب تحميل بلغت حوالي ١٢٪ وزناً من Al و ٠,٣٥٪ وزناً من Zr ونسبة جزيئية غرامية من Zr/Al بلغت حوالي ١١٨.

المثال ١٢

تحضير نظام حفاز رقم Q1

٥ حمل $Me_2Si(H_4Ind)_2ZrCl_2$ و $(Me_5Cp)PrCpZrCl_2$ بنسبة جزيئية غرامية بلغت ١:١٩ باستخدام التقنية الموصوفة في المثال ١.

المثال ٢

عملية بلمرة باستخدام حفاز رقم Q1

استخدم نظام الحفاز رقم Q1 في مفاعل ذي طبقة مميعة غازي الطور يعمل بشكل متواصل يشتمل على عمود من نوع ٦٠ قطره الخارجي ٤٥,٧ سم (١٨ بوصة)، وقطره الداخلي ٤١,٩ سم (١٦,٥ بوصة). وتشكلت الطبقة المميعة، الموجودة في كل مفاعل من هذا النوع، من حبيبات بوليمر. وخلطت تيارات التغذية الغازية من الإيثيلين ethylene والهيدروجين hydrogen مع مونمر إسهامي سائل في ترتيبية خلط تائفة mixing tee arrangement وأدخل الخليط من نقطة أسفل طبقة المفاعل إلى خط الغاز معاد التدوير. واستخدم ١-هكسين 1-hexene بصفته المونمر الإسهامي. وضبطت معدلات التدفق المستقلة من الإيثيلين ethylene، الهيدروجين hydrogen والمونمر الإسهامي للحفاظ على التراكيب الثابتة المستهدفة. وضبط تركيز الإيثيلين ethylene للحفاظ على ضغط جزئي ثابت للإيثيلين ethylene. وضبط تركيز الهيدروجين hydrogen للحفاظ على نسبة جزيئية غرامية ثابتة من الهيدروجين hydrogen إلى الإيثيلين ethylene. وقيس تركيز كل الغازات بالاستشراب الغازي المتصل on-line gas chromatograph لضمان تركيب ثابت نسبياً في التيار الغازي معاد التدوير. وحقن المتالوسين metallocene المحمول الصلب مباشرة في الطبقة المميعة باستخدام نتروجين nitrogen منقى بمعدل بلغ ٠,٦٨ كغم/ساعة (١,٥ رطل/ساعة). وتمت المحافظة على الطبقة المتفاعلة من جسيمات البوليمر النامية في حالة مميعة عن طريق الدفع المتواصل لتيار التغذية التعويضي والغاز معاد التدوير خلال منطقة التفاعل. واستخدمت سرعة الغاز الظاهرية superficial gas velocity التي تراوحت من ٣٠,٥ سم/ثانية إلى ٩١,٤ سم/ثانية (١ إلى ٣ قدم/ثانية) لتحقيق ٢٥

هذا الغرض. وشغّل المفاعل عند ضغط كلي بلغ ٢٠٦٩ كيلوباسكال (٣٠٠ رطل/بوصة^٢ قياسي)، وعند درجة حرارة بلغت ٨٥°م في المفاعل واستخدمت سرعة الغاز الظاهرية البالغة ٦٨,٦ سم/ثانية (٢,٢٥ قدم/ثانية) لتميع الحبيبات. وللحفاظ على درجة حرارة ثابتة في المفاعل، ضبطت درجة حرارة الغاز معاد التدوير بشكل متواصل إلى درجة حرارة أعلى أو أقل للتكيف مع أي تغييرات في معدل تولد الحرارة الناتجة عن عملية البلمرة. وتمت المحافظة على الطبقة المميعة عند ارتفاع ثابت عن طريق سحب جزء من الطبقة بمعدل يساوي معدل تشكل المنتج الدقائقى particulate product. وأزيل المنتج بشكل شبه متواصل عن طريق سلسلة من الصمامات valves في حجيرة ثابتة الحجم، تنفس في نفس الوقت لإعادة التدوير إلى المفاعل. وأتاح هذا إزالة فعالة للمنتج إلى حد كبير، مع إعادة تدوير جزء كبير من الغازات غير المتفاعلة إلى المفاعل مرة أخرى في نفس الوقت. ونظف هذا المنتج لإزالة الهيدروكربونات hydrocarbons العالقة وعولج باستخدام تيار يحتوي على مقدار قليل من النروجين nitrogen الرطب لتثبيط فعالية أي كميات ضئيلة من الحفاز المتبقي.

المثال ٢جـ

إنتاج بوليمر باستخدام حفاز رقم Q1

أظهر بوليمر بلغت كثافته ٠,٩١٢ غم/سم^٣ وبلغ دليل الصهارة (MI) الخاص به قيمة مقدارها ٣,٣ توزيعاً تركيبياً ثنائياً النسق منفصل بشكل جيد (انظر الشكل ٣) بنفس النسبة المئوية الوزنية (% وزناً) لكل مكون بوليمر. ومع أن مكونات الحفاز المستقلة أظهرت فعالية مشابهة لإنتاج منتجاً بلغت كثافته ٠,٩١٨ غم/سم^٣ وبلغ دليل الصهارة (MI) الخاصة به قيمة مقدارها ١؛ إلا أن هذه التجربة وضحت زيادة قوية في إنتاجية المادة الدامجة الضعيفة $(Me_3Cp)PrCpZrCl_2$ بالنسبة إلى المادة الدامجة الجيدة $Me_2Si(H_4Ind)_2ZrCl_2$.

المثال ١٣

تحضير نظام حفاز رقم Q2

استخدم نظام الحفاز الموصوف في المثال ١٢ إلا أن النسبة الجزيئية الغرامية لـ $Me_2Si(H_4Ind)_2ZrCl_2$ إلى $(Me_3Cp)PrCpZrCl_2$ بلغت ١:٤. وبالإضافة إلى ذلك، تم تحضير أربع نسب جزيئية غرامية مختلفة من Zr/Al بلغت ١:٦٧، ١:١٣٥، ١:٢٦٨ و ١:٥٤٥.

المثال ٣ب

عملية بلمرة باستخدام حفاز رقم Q2

أجريت عمليات البلمرة في مفاعل محم موصل autoclave reactor من فولاذ لا يصدأ stainless steel سعته ١ لتر من نوع زيبركليف Zipperclave. وزود المفاعل بغلاف مائي water jacket للتسخين والتبريد. وأجريت عمليات الحقن على نحو نموذجي من خلال مدخل حاجز أو عن طريق حقن نيتروجين nitrogen عالي الضغط. وقبل عملية البلمرة، نظف المفاعل باستخدام النيتروجين nitrogen لعدة ساعات عند ١٠٠°م. وبعد حقن الحفاز، غذي الإثيلين ethylene بشكل متواصل حسب الطلب مع المحافظة على ضغط المفاعل ثابتاً ودرجة حرارة التفاعل عند ٦٠°م. وأوقف التفاعل بالتبريد وتنفيس الضغط وتعرض محتويات المفاعل للهواء. وبخرت المكونات السائلة وجفف المركب متعدد (إثيلين-١-هكسين-إسهامي) poly(ethylene co-hexene-1) في فرن خوائي vacuum oven.

المثال ٣ج

إنتاج بوليمر باستخدام حفاز رقم Q2

يوضح تحليل TREF للبوليمرات، انظر الأشكال ٤أ-٤د، أنه كلما ازدادت النسبة الجزيئية الغرامية Zr/Al، تزداد أيضاً مساهمة المادة الدامجة للمونمر الإسهامي بشكل جيد. وبناءً عليه، مع أن الحفازات (أي، مركبات الفلزات الانتقالية) التي أبدت ميزات دمج مونمر إسهامي مختلفة موجودة بنفس النسبة الجزيئية الغرامية في كل التجارب الأربعة، إلا أن مساهماتها النسبية في كتلة البوليمر الناتج الكلية أصبحت متساوية إلى حد كبير مع ازدياد النسبة الجزيئية الغرامية Zr/Al. وبدون رغبة في التقييد بأية نظرية خاصة، يتمثل أحد التفسيرات المحتملة لهذه الظواهر في أنه يكون لمركبات الحفازات من الفلزات الانتقالية ثوابت اتزان equilibrium constants مختلفة للتنشيط. وبهذا الاكتشاف، فإنه لضبط المساهمات النسبية في كتلة البوليمر الناتج الكلية، يمكن حمل مركبات الحفاز بشكل منفصل وتغذيتها في مفاعل البلمرة بشكل منفصل أو تغذيتها في صورة خليط من أنظمة محمولة بشكل منفصل.

المثال ٤

ترسيب الحفاز في تقنية حمل باستخدام زيت، أو هيدروكربون hydrocarbon أو مادة غير مذبية حضرت حفازات محمولة باستخدام طريقة تغطيس dipping method. أي، حضرت أنظمة الحفاز المحمول بلامسة (خلط) مركبات فلزات انتقالية على شكل مسحوق جاف مع مثيل ألوموكسان methylalumoxane محمول مسبقاً مردغ في مادة مخففة بحيث أصبح لنظام الحفاز المحمول النهائي حمولة بلغت حوالي ١٢٪ وزناً من Al و ٣٥٪ وزناً من Zr ونسبة جزيئية غرامية لـ Zr/Al بلغت حوالي ١:١١٨. وحضر المركب مثيل ألوموكسان methylalumoxane المحمول مسبقاً باستخدام MAO تركيزه ٣٠٪ وزناً في تولوين toluene (تزوده شركة ألبمارل Albemarle) وسليكا silica من نوع دافيزون Davison ٩٤٨ أو ٩٥٥. وتمت ملامسة المثيل ألوموكسان methylalumoxane مع السليكا silica المرذغة في التولوين toluene وأزيل المذيب فنتج مسحوق يتدفق بشكل حر. وبالنسبة للزوج الحفازي $(Cp)IndZrCl_2$ و $O(Me_2SiInd)_2ZrCl_2$ وسطي، يمكن ترسيب الحفاز على المادة الحاملة بشكل متعاقب أو متزامن بدون عيوب.

المثال ٥أ

تحضير نظام حفاز رقم Z

حمل $(Cp)IndZrCl_2$ و $O(Me_2SiInd)_2ZrCl_2$ وسطي بنسبة جزيئية غرامية بلغت ٣:١ باستخدام التقنية الموصوفة في المثال ٤ في صورة رذغة تركيزها حوالي ١٧٪ وزناً في كايډول Kaydol (تزوده شركة وينكو Witco).

المثال ٥ب

بلمرة باستخدام نظام حفاز رقم Z

استخدم نظام حفاز رقم Z في مفاعل ذي طبقة مميعة غازي الطور يعمل بشكل متواصل كما وصف في المثال ٢ب.

المثال ٥ جـ

إنتاج بوليمر باستخدام حفاز رقم Z

أظهر غشاء شكل بالنفخ من الراتنج الذي له MI بلغ مقداره حوالي ١ وكثافته تراوحت من حوالي ٠,٩١٨ إلى ٠,٩٢١ غم/سم^٣ (انظر الجدول ٣) خواص تمزق، قيمة معامل وثقب ممتازة مقارنة مع راتنج متالوسيني metalocene resin تجاري مشابه (حفاز المقارنة ١ وفقاً للجدول ٣) وراتنج زيغلر-ناطا Ziegler-Natta resin تجاري مشابه (حفاز المقارنة ٢ وفقاً للجدول ٣) معروفين بخواص التمزق والقذف المحسنة. وبيئت التراكيب النموذجية للراتنجات المحددة عن طريق TREF، انظر الشكل ٥، تراكيب ثنائية النسق تماماً باستخدام مجموعات بوليمرية منفصلة بشكل جيد مخصصة لحفازات دمج المونمر الإسهامي الضعيفة والجيدة. وأسهم كل مكون على نحو نموذجي في ٣٠٪ وزناً على الأقل للمنتجات التي بلغت كثافتها حوالي ٠,٩٢٠ غم/سم^٣ وزاد فصل الذروات في التحليل TREF للقيم القصوى عن ٢٠ م. وكانت توزيعات الوزن الجزيئي أوسع نوعاً ما بحوالي ٣,٥ إلى ٤,٥، انظر الشكل ٥ب، فيما لو استخدم كل حفاز على حدة.

الجدول ١

نقاط البيانات المستخدمة في الرسم البياني للنسبة الجزيئية الغرامية للمونمر الإسهامي
مقابل الكثافة (الشكل ٢)

تركيز H ₂ (جزء في المليون)/تركيز C ₂ (%)	نسبة تدفق الصهارة (MFR)	دليل الصهارة (MI)	الكثافة المتدرجة	C ₂ /C ₆	مجموعة الربيطات الحفازية
١,٨	٢٠,٦	٢,٨	٠,٩٢٧	٠,٠٢٢	(Me ₄ Cp) ₂
٢,١	١٩,٦	٣,٧	٠,٩٣٤	٠,٠١٨	(Me ₄ Cp) ₂
١,٦	٢٣	٢,٤	٠,٩٢٢	٠,٠٢٧	(Me ₄ Cp) ₂
٠,٧	-	١,٢٣	٠,٩٣٤	٠,٠٤٨	(Me ₅ Cp) ₂
٢,٢	٢٧,٥	٠,٨٩	٠,٩٤٢	٠,٠٢٤	O(Me ₂ SiInd) ₂ -وسطي
٢,٦	٣٥,٨	١,٣٤	٠,٩٣٧	٠,٠٤٠	O(Me ₂ SiInd) ₂ -وسطي
٣,٠	٢٥,٨	١,٤	٠,٩٣٧	٠,٠٤٤	O(Me ₂ SiInd) ₂ -وسطي
٢,١	٢٧,٥	١,١٧	٠,٩٣٤	٠,٠٥٦	O(Me ₂ SiInd) ₂ -وسطي
٠,٥	٣٠,١	١,٣	٠,٩٢٤	٠,٠٤٦	O(Me ₂ SiInd) ₂ -راسيمي
٠,٧	٣٤,٤	٥,٢٣	٠,٩٢٤	٠,٠٥١	O(Me ₂ SiInd) ₂ -راسيمي
٥,٨	١٩,٤	١,٧٩	٠,٩٠٥	٠,٠٢١	Cp(Ind)
٤,٨	٢١,٤	١,٣١	٠,٩٠٠	٠,٠٢٦	Cp(Ind)
٧,٦	٢١	١,١	٠,٩٠٧	٠,٠٢٠	Cp(Ind)
٥,٧	١٧,٢	٢٣,٨	٠,٩٦١	صفر	Cp(Ind)
١٠,٠	١٩,٤	٢٣,٢	٠,٩٢٩	٠,٠١١	Cp(Ind)
٢,٩	١٩,٤	١,٣٢	٠,٩١٧	٠,٠١٤	Cp(Ind)
٦,١	٥٩	٠,٤٨	٠,٩١٧	٠,٠١٩	Cp ₂
١,١	١٥,٧	١,٤٣	٠,٩٢٤	٠,٠٢١	(Me ₅ Cp)Ind
٠,٧	١٩	٠,٣٩	٠,٩٣٩	٠,٠٠٦	(Me ₅ Cp)Ind
٤,٨	١٨,٥	٢٤,٨٥	٠,٩٥٠	٠,٠٠٦	(Me ₅ Cp)Ind
٤,٩	١٨,٢	٣٥,٠٣	٠,٩٣٥	٠,٠٢٠	(Me ₅ Cp)Ind
٠,٧	١٧,٤٥	١,١٨	٠,٩٢٠	٠,٠٣٦	(Me ₅ Cp)Ind
٦,٥	٣٤	١,٢٢	٠,٩٢٣	٠,٠٢٨	(Me ₅ Cp)Cp
٢,٦	١٦,٩١	٣,٧٤	٠,٩١٨	٠,٠١٩	(Ind) ₂
١١,٦	٢٦,٦٢	٨٣,٢٣	٠,٩٢٢	٠,٠١٩	(Ind) ₂
١١,٢	١٠,٢١	١١١,٥٢	٠,٩٣٥	٠,٠١١	(Ind) ₂
١,٩	١٧,٢٣	٣,٥٦	٠,٩٢٦	٠,٠١٣	(Ind) ₂
٧,٣	صفر	٧,٩٥	٠,٩٦٤	صفر	Me ₂ Si(H ₄ Ind) ₂
٣,٧	٢٩,٨	٢,٨٦	٠,٩٦٠	صفر	Me ₂ Si(H ₄ Ind) ₂
٤,٨	صفر	١,٥١	٠,٩٥٩	صفر	Me ₂ Si(H ₄ Ind) ₂
٣,٨	٢٧,٣	١,٣٠٢	٠,٩٥٨	صفر	Me ₂ Si(H ₄ Ind) ₂
٣,٠	٣٢,٤	١,١١٧	٠,٩٥٥	صفر	Me ₂ Si(H ₄ Ind) ₂
٦,٤	صفر	٠,٧١	٠,٩٥١	صفر	Me ₂ Si(H ₄ Ind) ₂
١,٤	٢	a/n	٠,٩٤٩	صفر	Me ₂ Si(H ₄ Ind) ₂
٩,٤	٣٥,٢	١,٨٥٢	٠,٩٢٩	٠,٠٠٥	Me ₂ Si(H ₄ Ind) ₂
٩,٧	٣٣,٤	١,٦٤	٠,٩٢٣	٠,٠٠٦	Me ₂ Si(H ₄ Ind) ₂
٧,٤	٥٩,٣	٠,٣٤	٠,٩١٧	٠,٠٠٧	Me ₂ Si(H ₄ Ind) ₂
٩,٠	٤٧,٥	٠,٦٧	٠,٩١٧	٠,٠٠٧	Me ₂ Si(H ₄ Ind) ₂
٧,٥	٥١,٥	٠,٤٤	٠,٩١٤	٠,٠٠٨	Me ₂ Si(H ₄ Ind) ₂
١١,٣	٣٩,٤	١,٢٩	٠,٩١٤	٠,٠١٠	Me ₂ Si(H ₄ Ind) ₂
١٠,٤	٤١,٧	١,٢٤	٠,٩١٠	٠,٠١٠	Me ₂ Si(H ₄ Ind) ₂
١١,٨	٤٥,٢٠	١,٩٥	٠,٩١٨	٠,٠١٣	CH ₂ CH ₂ (Ind) ₂
٤٣,١	٨٥,٩٧	٠,٩١	٠,٩٢٢	٠,٠٠٨	Me ₂ Si(Ind) ₂
٤٠,٨	٥٧,٧٨	١,٤٨	٠,٩١٦	٠,٠٠٦	Me ₂ Si(2-MeInd) ₂
٣٤,١	٧٨,٥٠	٠,٧٥	٠,٩١٨	٠,٠٠٧	Me ₂ Si(2-MeInd) ₂
٢٠,٠	١٠٧,٠٠	٠,١٤	٠,٩١٧	٠,٠٠٧	Me ₂ Si(2-MeInd) ₂

الجدول ٢

معادلات متعددة الحدود مستخدمة لتوفيق بيانات استجابة المونمر الإسهامي (الشكل ٢)

الحفاز	المعادلة	القيمة التي ضبطت عندها نقطة التقاطع
$(Me_4Cp)_2ZrCl_2$	$y = 6.8031x^2 - 1.6044x + 0.96$	٠,٩٦
$Me_2Si(H_4Ind)_2ZrCl_2$	$y = 300.75x^2 - 7.5505x + 0.9566$	لم تحدد
$Cp(Ind)ZrCl_2$	$y = 52.58x^2 - 3.7679x + 0.9615$	لم تحدد
$(Ind)_2ZrCl_2$	$y = 40.974x^2 - 2.9269x + 0.96$	٠,٩٦
$(Me_5Cp)IndZrCl_2$	$y = 14.318x^2 - 1.4146x + 0.9523$	لم تحدد
$O(Me_2SiInd)_2ZrCl_2$ - وسطي	$y = 7.8436x^2 - 0.8913x + 0.96$	٠,٩٦

الجدول ١٣

بيانات لبوليمر محضر باستخدام حفاز رقم Z وحفازي المقارنة ١ و ٢ وفقا للمثال ٥ جـ

الحفاز Z	حفاز المقارنة ١	حفاز المقارنة ٢	
٠,٨٢	١,١٤	١,٠١	دليل الصهارة (MI)
٢١	١٦	٢٦	نسبة دليل الصهارة (MIR)
٠,٩٢٠٦	٠,٩١٩٥	٠,٩١٧٧	الكثافة
٣٨٥٠٠	٣١٦٠٠	٢٧١٠٠	معامل القاطع في اتجاه الآلة بنسبة ١٪ (رطل/بوصة ^٢)
٤٤٤٠٠	٣٣٠٠٠	٣٤٩٠٠	معامل القاطع في الاتجاه المستعرض بنسبة ١٪ (رطل/بوصة ^٢)
٦٠٠	٦٩٠	١٩٠	الصدمة القذفي (غم/مل)
٣٦٠	٢٣٠	٣٨٠	التمزق في اتجاه الآلة (غم/مل)
٦٠٠	٤٢٠	٧٢٠	التمزق في الاتجاه المستعرض (غم/مل)
١١٠٠٠	١٠٢٠٠	٩٣٠٠	مقاومة الشد (رطل/بوصة ^٢)
٨٦٠٠	٧٤٠٠	٧٥٠٠	مقاومة الشد (رطل/بوصة ^٢)
١١	١٠	١٠	قوة الثقب (رطل/مل)
٣٧	٣١	٣٥	طاقة الثقب (رطل/مل)
١٦	٣٨	١٠	الضبابية (%)
٦٣	٢٥	٦٥	اللمعان

^١ خط غشاء مشكل بالنفخ من نوع غلوسيستر Gloucester قطره ٢,٥ بوصة وقياسه ٠,٧٥ مل، بنسبة

نفخ Blow Up Ratio (BUR) بلغت ٢,٥ وبمعدل بلغ ١٠ رطل/ساعة/بوصة.

عناصر الحماية

- ١ -١ عملية لبلمرة polymerizing أولفين (أولفينات) olefin(s) لإنتاج منتج بوليمري ١
- ٢ polymer product، تتضمن العملية ملامسة إيثيلين ethylene ومونمر إسهامي comonomer ٢
- ٣ واحد على الأقل مع نظام حفاز catalyst system، حيث يشتمل نظام الحفاز على مركب ٣
- ٤ حفاز catalyst compound يدمج المونمر الإسهامي بشكل ضعيف ويحتوي على ربيطة ٤
- ٥ ligand واحدة على الأقل أساسها بنتادينيل حلقي cyclopentadienyl مدمجة الحلقات ٥
- ٦ ومركب حفاز يدمج المونمر الإسهامي بشكل جيد، ويكون للمنتج البوليمري توزيع ٦
- ٧ تركيب ثنائي النسق bimodal composition distribution؛ حيث يكون مركب الحفاز الذي ٧
- ٨ يدمج المونمر الإسهامي بشكل ضعيف عبارة عن ثنائي هاليد ثنائي إندينيل زركونيوم ٨
- ٩ bisindenylzirconium dihalide يحمل بديلاً عند الموقع ١، وحيث يحمل ثنائي هاليد ثنائي ٩
- ١٠ إندينيل الزركونيوم bisindenylzirconium dihalide عند الموقع ١ بديلاً من مجموعة ألكيل ١٠
- ١١ alkyl مختارة من المجموعة التي تتكون من مجموعة مثيل methyl، مجموعة إيثيل ethyl ١١
- ١٢ ومجموعة بروبييل propyl. ١٢

- ١ -٢ العملية وفقاً لعنصر الحماية ١ حيث يشتمل مركب الحفاز catalyst compound الذي يدمج ١
- ٢ المونمر الإسهامي comonomer بشكل ضعيف على ربيطة ligand واحدة على الأقل ٢
- ٣ أساسها بنتادينيل حلقي cyclopentadienyl مدمجة الحلقات موجهة نحو الجزء الأمامي من ٣
- ٤ الجزيء molecule بزواوية α يزيد مقدارها عن 30° . ٤

- ١ -٣ العملية وفقاً لعنصر الحماية ٢ حيث تكون الزاوية α أكبر من 60° . ١

- ١ -٤ العملية وفقاً لعنصر الحماية ٢ حيث تكون الزاوية α أكبر من 80° . ١

- ١ -٥- العملية وفقاً لعنصر الحماية ١ حيث يحتوي مركب الحفاز catalyst compound الذي يدمج
٢ المونمر الإسهامي comonomer بشكل ضعيف على مجموعة جسرية bridging group بها
٣ أكثر من ذرتين.
- ١ -٦- العملية وفقاً لعنصر الحماية ٥ حيث تمثل المجموعة الجسرية bridging group بصيغة
٢ تُختار من المجموعة المكونة من $R_2'Si-NR'-R_2'Si$ ، و $R_2'Si-O-R_2'Si$ ، حيث يمثل كل
٣ R' على حدة جذر هيدريد hydride أو جذر هيدروكربيل hydrocarbyl.
- ١ -٧- العملية وفقاً لعنصر الحماية ٢ حيث يشتمل مركب الحفاز catalyst compound الذي يدمج
٢ المونمر الإسهامي comonomer بشكل ضعيف على ربيطتين ligands أساسهما بنتاديينيل
٣ حلقي cyclopentadienyl مدمجة الحلقات، وحيث تتراوح الزاوية α لربيطة من الربيطتين
٤ من حوالي 70° إلى حوالي 90° ، وحيث تكون الزاوية α للربيطة الثانية أكبر من 15° .
- ١ -٨- العملية وفقاً لعنصر الحماية ٧ حيث تتراوح الزاوية α لربيطة ligand من الربيطتين من
٢ حوالي 70° إلى حوالي 90° ، وحيث تكون الزاوية α للربيطة الثانية أكبر من 45° .
- ١ -٩- العملية وفقاً لعنصر الحماية ١ حيث يُختار مركب الحفاز catalyst compound
٢ الذي يدمج المونمر الإسهامي comonomer بشكل ضعيف من المجموعة
٣ التي تتكون من $O(Me_2SiInd)_2ZrCl_2$ ، $O(Me_2SiFluorenyl)_2ZrCl_2$ ،
٤ $O(Me_2Si[Me_3Cp])_2ZrCl_2$ ، $O(Me_2SiInd)_2HfCl_2$ ، $O(Ph_2SiInd)_2ZrCl_2$ ،
٥ $O(Ph_2SiInd)_2ZrCl_2$ ، $RN(Me_2SiInd)_2ZrCl_2$ و $O(Me_2Si[Me_3Cp])(Me_2SiInd)ZrCl_2$ ، حيث
٦ يمثل Ind مجموعة إندينيل indenyl.
- ١ -١٠- العملية وفقاً لعنصر الحماية ١ حيث يُشكل المنتج البوليمري polymer product في
٢ صورة غشاء film.

- ١١- العملية وفقاً لعنصر الحماية ١ حيث تكون العملية عبارة عن عملية تجرى في طور غازي gas phase process. ٢
- ١٢- العملية وفقاً لعنصر الحماية ١ حيث يوجد مركب حفاز المتالوسين metallocene catalyst compound الذي يدمج المونمر الإسهامي comonomer بشكل ضعيف على شكل يُختار من المجموعة التي تتكون من الشكل الراسيمي racemic، الوسطي meso والراسيمي والوسطي. ٤
- ١٣- العملية وفقاً لعنصر الحماية ١ حيث يتطلب مركب الحفاز catalyst compound الذي يدمج المونمر الإسهامي comonomer بشكل ضعيف نسبة جزيئية غرامية mole ratio من المونمر الإسهامي comonomer إلى المونمر monomer تكون أكبر بضعفين على الأقل من تلك النسبة الجزيئية الغرامية الخاصة بمركب الحفاز الذي يدمج المونمر الإسهامي بشكل جيد لتحضير بوليمر polymer له نفس الكثافة density. ٥
- ١٤- العملية وفقاً لعنصر الحماية ١٣ حيث يتطلب مركب الحفاز catalyst compound الذي يدمج المونمر الإسهامي comonomer بشكل ضعيف نسبة جزيئية غرامية mole ratio من المونمر الإسهامي comonomer إلى المونمر monomer تكون أكبر بـ ٣ أضعاف على الأقل من تلك النسبة الجزيئية الغرامية الخاصة بمركب الحفاز الذي يدمج المونمر الإسهامي بشكل جيد. ٥
- ١٥- العملية وفقاً لعنصر الحماية ١٣ حيث يتطلب مركب الحفاز catalyst compound الذي يدمج المونمر الإسهامي comonomer بشكل ضعيف نسبة جزيئية غرامية mole ratio من المونمر الإسهامي comonomer إلى المونمر monomer تكون أكبر بـ ٤ أضعاف على الأقل من تلك النسبة الجزيئية الغرامية الخاصة بمركب الحفاز الذي يدمج المونمر الإسهامي بشكل جيد. ٥

- ١٦- العملية وفقاً لعنصر الحماية ١٣ حيث يتطلب مركب الحفاز catalyst compound الذي
١
- يدمج المونمر الإسهامي comonomer بشكل ضعيف نسبة جزيئية غرامية mole ratio من
٢
- المونمر الإسهامي comonomer إلى المونمر monomer تكون أكبر بـ ٥ أضعاف على
٣
- الأقل من تلك النسبة الجزيئية الغرامية الخاصة بمركب الحفاز الذي يدمج المونمر
٤
- الإسهامي بشكل جيد.
٥
- ١٧- العملية وفقاً لعنصر الحماية ١ حيث يحضّر نظام الحفاز catalyst system بمزج مادة
١
- منشطة activator محمولة مسبقاً في وسط من مادة مذيبيّة أو غير مذيبيّة لتشكيل ردغة
٢
- slurry، ثم ملاسة مركب الحفاز catalyst compound الذي يدمج المونمر الإسهامي
٣
- comonomer بشكل ضعيف ومركب الحفاز الذي يدمج المونمر الإسهامي بشكل جيد مع
٤
- الردغة.
٥
- ١٨- العملية وفقاً لعنصر الحماية ١٧ حيث يكون الوسط عبارة عن زيت oil أو هيدروكربون
١
- .hydrocarbon
٢
- ١٩- العملية وفقاً لعنصر الحماية ١ حيث يشتمل نظام الحفاز catalyst system على مادة
١
- منشطة activator تحتوي على ألومنيوم aluminum وتكون النسبة الجزيئية الغرامية
٢
- mole ratio للألومنيوم aluminum إلى الفلز الانتقالي transition metal أكبر من ١:١١٥.
٣
- ٢٠- العملية وفقاً لعنصر الحماية ١ حيث يشتمل نظام الحفاز catalyst system على مادة
١
- منشطة activator تحتوي على ألومنيوم aluminum وتكون النسبة الجزيئية الغرامية
٢
- mole ratio للألومنيوم aluminum إلى الفلز الانتقالي transition metal أكبر من ١:٢٠٠.
٣
- ٢١- العملية وفقاً لعنصر الحماية ١ حيث تكون النسبة الجزيئية الغرامية mole ratio لمركب
١
- الحفاز catalyst compound الذي يدمج المونمر الإسهامي comonomer بشكل جيد إلى
٢

- ٣ مركب الحفاز الذي يدمج المونمر الإسهامي بشكل ضعيف أكبر من ١:١.
- ١ ٢٢- العملية وفقاً لعنصر الحماية ١ حيث تكون النسبة الجزيئية الغرامية mole ratio لمركب الحفاز catalyst compound الذي يدمج المونمر الإسهامي comonomer بشكل جيد إلى
- ٢
- ٣ مركب الحفاز الذي يدمج المونمر الإسهامي بشكل ضعيف أكبر من ١:٣.
- ١ ٢٣- العملية وفقاً لعنصر الحماية ١ حيث تكون النسبة الجزيئية الغرامية mole ratio لمركب الحفاز catalyst compound الذي يدمج المونمر الإسهامي comonomer بشكل جيد إلى
- ٢
- ٣ مركب الحفاز الذي يدمج المونمر الإسهامي بشكل ضعيف أكبر من ١:٥.
- ١ ٢٤- العملية وفقاً لعنصر الحماية ١ حيث يكون مركب الحفاز catalyst compound الذي يدمج المونمر الإسهامي comonomer بشكل جيد ومركب الحفاز الذي يدمج المونمر الإسهامي بشكل ضعيف محمولين بشكل منفصل ويغذيان إلى مفاعل البلمرة polymerization reactor بشكل منفصل أو يغذيان في صورة خليط من أنظمة حفازات catalyst systems محمولة بشكل منفصل.
- ٥
- ١ ٢٥- العملية وفقاً لعنصر الحماية ١، حيث تتم الملامسة في مفاعل مفرد single reactor لإنتاج المنتج البوليمري polymer product.
- ٢
- ١ ٢٦- عملية لبلمرة polymerizing أولفين (أولفينات) olefin(s) لإنتاج منتج بوليمري polymer product، تتضمن العملية ملامسة الإثيلين ethylene ومونمر إسهامي comonomer واحد على الأقل مع نظام حفاز catalyst system، حيث يشتمل نظام الحفاز على مركب حفاز catalyst compound يدمج المونمر الإسهامي بشكل ضعيف ويحتوي على ربيطة ligand واحدة على الأقل أساسها بنتاديينيل حلقي cyclopentadienyl مدمجة الحلقات ومركب حفاز يدمج المونمر الإسهامي بشكل جيد، ويكون للمنتج البوليمري
- ٦

- ٧ توزيع تركيب ثنائي النسق bimodal composition distribution؛ ويشتمل مركب الحفاز
 ٨ الذي يدمج المونمر الإسهامي بشكل ضعيف على ربيطة واحدة على الأقل أساسها
 ٩ بنتاديينيل حلقي cyclopentadienyl مدمجة الحلقات موجهة نحو الجزء الأمامي من
 ١٠ الجزيء molecule بزوايا α يزيد مقدارها عن 30° .

- ١ ٢٧- العملية وفقاً لعنصر الحماية ٢٦، حيث تتم الملامسة في مفاعل مفرد single reactor
 ٢ لإنتاج المنتج البوليمري polymer product.

- ١ ٢٨- العملية وفقاً لعنصر الحماية ٢٦ حيث تكون الزاوية α أكبر من 60° .

- ١ ٢٩- العملية وفقاً لعنصر الحماية ٢٦ حيث تكون الزاوية α أكبر من 80° .

- ١ ٣٠- العملية وفقاً لعنصر الحماية ٢٦ حيث يحتوي مركب الحفاز catalyst compound الذي
 ٢ يدمج المونمر الإسهامي comonomer بشكل ضعيف على مجموعة جسرية bridging group
 ٣ بها أكثر من ذرتين.

- ١ ٣١- العملية وفقاً لعنصر الحماية ٣٠ حيث تمثل المجموعة الجسرية bridging group
 ٢ بصيغة تُختار من المجموعة المكونة من $R_2'Si-NR'-R_2'Si$ و $R_2'Si-O-R_2'Si$ ، حيث
 ٣ يمثل كل R' على حدة جذر هيدريد hydride أو جذر هيدروكربيل hydrocarbyl.

- ١ ٣٢- العملية وفقاً لعنصر الحماية ٢٦ حيث يشتمل مركب الحفاز catalyst compound الذي
 ٢ يدمج المونمر الإسهامي comonomer بشكل ضعيف على ربيطتين ligands أساسهما
 ٣ بنتاديينيل حلقي cyclopentadienyl مدمجة الحلقات، وحيث تتراوح الزاوية α لربيطة من
 ٤ الربيطتين من حوالي 70° إلى حوالي 90° ، وحيث تكون الزاوية α للربيطة الثانية أكبر
 من 15° .

- ١ ٣٣- العملية وفقاً لعنصر الحماية ٣٢ حيث تتراوح الزاوية α لربيطة ligand من الربيطتين
٢ من حوالي ٧٠° إلى حوالي ٩٠°، وحيث تكون الزاوية α للربيطة الثانية أكبر من ٤٥°.
- ١ ٣٤- العملية وفقاً لعنصر الحماية ٢٦ حيث يُختار مركب الحفاز catalyst compound الذي
٢ يدمج المونمر الإسهامي comonomer بشكل ضعيف من المجموعة التي
٣ تتكون من $O(Me_2SiInd)_2ZrCl_2$ ، $O(Me_2SiFluorenyl)_2ZrCl_2$ ،
٤ $O(Me_2Si[Me_3Cp])_2ZrCl_2$ ، $O(Me_2SiInd)_2HfCl_2$ ،
٥ $O(Ph_2SiInd)_2ZrCl_2$ ، $RN(Me_2SiInd)_2ZrCl_2$ و $O(Me_2Si[Me_3Cp])(Me_2SiInd)ZrCl_2$ ، حيث
٦ يمثل Ind مجموعة إندينيل indenyl.
- ١ ٣٥- العملية وفقاً لعنصر الحماية ٢٦، حيث يكون مركب الحفاز catalyst compound الذي
٢ يدمج المونمر الإسهامي comonomer بشكل ضعيف عبارة عن ثنائي هاليد ثنائي إندينيل
٣ زركونيوم bisindenylzirconium dihalide يحمل بديلاً عند الموقع ١.
- ١ ٣٦- العملية وفقاً لعنصر الحماية ٣٥ حيث يحمل ثنائي هاليد ثنائي إندينيل الزركونيوم
٢ bisindenylzirconium dihalide عند الموقع ١ بديلاً من مجموعة ألكيل alkyl مختارة من
٣ المجموعة التي تتكون من مجموعة ميثيل methyl، مجموعة إيثيل ethyl ومجموعة بروبيل
٤ propyl.
- ١ ٣٧- العملية وفقاً لعنصر الحماية ٢٦ حيث يُشكل المنتج البوليمري polymer product في
٢ صورة غشاء film.
- ١ ٣٨- العملية وفقاً لعنصر الحماية ٢٦ حيث تكون العملية عبارة عن عملية تجرى في طور
٢ غازي gas phase process.

١ - ٣٩- العملية وفقاً لعنصر الحماية ٢٦ حيث يوجد مركب حفاز المتالوسين metallocene catalyst
 ٢ compound الذي يدمج المونمر الإسهامي comonomer بشكل ضعيف على شكل يُختار
 ٣ من المجموعة التي تتكون من الشكل الراسيمي racemic، الوسطي meso والراسيمي
 ٤ والوسطي.

١ - ٤٠- العملية وفقاً لعنصر الحماية ٢٦ حيث يتطلب مركب الحفاز catalyst compound الذي
 ٢ يدمج المونمر الإسهامي comonomer بشكل ضعيف نسبة جزيئية غرامية mole ratio من
 ٣ المونمر الإسهامي comonomer إلى المونمر monomer تكون أكبر بضعفين على الأقل من
 ٤ تلك النسبة الجزيئية الغرامية الخاصة بمركب الحفاز الذي يدمج المونمر الإسهامي بشكل
 ٥ جيد لتحضير بوليمر polymer له نفس الكثافة density.

١ - ٤١- العملية وفقاً لعنصر الحماية ٤٠ حيث يتطلب مركب الحفاز catalyst compound الذي
 ٢ يدمج المونمر الإسهامي comonomer بشكل ضعيف نسبة جزيئية غرامية mole ratio من
 ٣ المونمر الإسهامي comonomer إلى المونمر monomer تكون أكبر بـ ٣ أضعاف على
 ٤ الأقل من تلك النسبة الجزيئية الغرامية الخاصة بمركب الحفاز الذي يدمج المونمر
 ٥ الإسهامي بشكل جيد.

١ - ٤٢- العملية وفقاً لعنصر الحماية ٤٠ حيث يتطلب مركب الحفاز catalyst compound الذي
 ٢ يدمج المونمر الإسهامي comonomer بشكل ضعيف نسبة جزيئية غرامية mole ratio من
 ٣ المونمر الإسهامي comonomer إلى المونمر monomer تكون أكبر بـ ٤ أضعاف على
 ٤ الأقل من تلك النسبة الجزيئية الغرامية الخاصة بمركب الحفاز الذي يدمج المونمر
 ٥ الإسهامي بشكل جيد.

١ - ٤٣- العملية وفقاً لعنصر الحماية ٤٠ حيث يتطلب مركب الحفاز catalyst compound الذي
 ٢ يدمج المونمر الإسهامي comonomer بشكل ضعيف نسبة جزيئية غرامية mole ratio من

- ٣ المونمر الإسهامي comonomer إلى المونمر monomer تكون أكبر بـ ٥ أضعاف على الأقل من تلك النسبة الجزيئية الغرامية الخاصة بمركب الحفاز الذي يدمج المونمر الإسهامي بشكل جيد. ٤
- ١ ٤٤- العملية وفقاً لعنصر الحماية ٢٦ حيث يحضّر نظام الحفاز catalyst system بمزج مادة منشطة activator محمولة مسبقاً في وسط من مادة مذيية أو غير مذيية لتشكيل ردة slurry، ثم ملامسة مركب الحفاز الذي يدمج المونمر الإسهامي comonomer بشكل ضعيف ومركب الحفاز الذي يدمج المونمر الإسهامي بشكل جيد مع الردة. ٤
- ١ ٤٥- العملية وفقاً لعنصر الحماية ٤٤ حيث يكون الوسط عبارة عن زيت oil أو هيدروكربون hydrocarbon. ٢
- ١ ٤٦- العملية وفقاً لعنصر الحماية ٢٦ حيث يشتمل نظام الحفاز catalyst system على مادة منشطة activator تحتوي على ألومنيوم aluminum وتكون النسبة الجزيئية الغرامية mole ratio للألومنيوم aluminum إلى الفلز الانتقالي transition metal أكبر من ١:١١٥. ٣
- ١ ٤٧- العملية وفقاً لعنصر الحماية ٢٦ حيث يشتمل نظام الحفاز catalyst system على مادة منشطة activator تحتوي على ألومنيوم aluminum وتكون النسبة الجزيئية الغرامية mole ratio للألومنيوم aluminum إلى الفلز الانتقالي transition metal أكبر من ١:٢٠٠. ٣
- ١ ٤٨- العملية وفقاً لعنصر الحماية ٢٦ حيث تكون النسبة الجزيئية الغرامية mole ratio لمركب الحفاز catalyst compound الذي يدمج المونمر الإسهامي comonomer بشكل جيد إلى مركب الحفاز الذي يدمج المونمر الإسهامي بشكل ضعيف أكبر من ١:١. ٣

- ١ -٤٩- العملية وفقاً لعنصر الحماية ٢٦ حيث تكون النسبة الجزيئية الغرامية mole ratio لمركب
٢ الحفاز catalyst compound الذي يدمج المونمر الإسهامي comonomer بشكل جيد إلى
٣ مركب الحفاز الذي يدمج المونمر الإسهامي بشكل ضعيف أكبر من ١:٣.
- ١ -٥٠- العملية وفقاً لعنصر الحماية ٢٦ حيث تكون النسبة الجزيئية الغرامية mole ratio لمركب
٢ الحفاز catalyst compound الذي يدمج المونمر الإسهامي comonomer بشكل جيد إلى
٣ مركب الحفاز الذي يدمج المونمر الإسهامي بشكل ضعيف أكبر من ١:٥.
- ١ -٥١- العملية وفقاً لعنصر الحماية ٢٦ حيث يكون مركب الحفاز catalyst compound الذي يدمج
٢ المونمر الإسهامي comonomer بشكل جيد ومركب الحفاز الذي يدمج المونمر الإسهامي
٣ بشكل ضعيف محمولين بشكل منفصل ويغذيان إلى مفاعل البلمرة polymerization
٤ reactor بشكل منفصل أو يغذيان في صورة خليط من أنظمة حفازات catalyst systems
٥ محمولة بشكل منفصل.
- ١ -٥٢- عملية لبلمرة polymerizing أولفين (أولفينات) olefin(s) لإنتاج منتج بوليمري
٢ polymer product، تتضمن العملية ملاسمة الإثيلين ethylene ومونمر إسهامي
٣ comonomer واحد على الأقل مع نظام حفاز catalyst system، حيث يشتمل نظام الحفاز
٤ على مركب حفاز catalyst compound يدمج المونمر الإسهامي بشكل ضعيف ويحتوي
٥ على ربيطة ligand واحدة على الأقل أساسها بنتاديينيل حلقي cyclopentadienyl مدمجة
٦ الحلقات ومركب حفاز يدمج المونمر الإسهامي بشكل جيد؛ ويحتوي مركب الحفاز الذي
٧ يدمج المونمر الإسهامي بشكل ضعيف على مجموعة جسرية bridging group بها أكثر
٨ من ذرتين، وحيث تمثل المجموعة الجسرية bridging group بصيغة تُختار من
٩ المجموعة المكونة من $R_2'Si-NR'-R_2'Si$ ، و $R_2'Si-O-R_2'Si$ ، حيث يمثل كل R' على حدة
١٠ جذر هيدريد hydride أو جذر هيدروكربيل hydrocarbyl.

١ -٥٣- العملية وفقاً لعنصر الحماية ٥٢ حيث يشتمل مركب الحفاز catalyst compound الذي
٢ يدمج المونمر الإسهامي comonomer بشكل ضعيف على ربيطة واحدة على الأقل
٣ أساسها بنتاديينيل حلقي cyclopentadienyl مدمجة الحلقات موجهة نحو الجزء الأمامي
٤ من الجزيء molecule بزواوية α يزيد مقدارها عن 30° .

١ -٥٤- العملية وفقاً لعنصر الحماية ٥٢ حيث تكون الزاوية α أكبر من 60° .

١ -٥٥- العملية وفقاً لعنصر الحماية ٥٢ حيث تكون الزاوية α أكبر من 80° .

١ -٥٦- العملية وفقاً لعنصر الحماية ٥٢ حيث يشتمل مركب الحفاز catalyst compound الذي
٢ يدمج المونمر الإسهامي comonomer بشكل ضعيف على ربيطتين ligands أساسهما
٣ بنتاديينيل حلقي cyclopentadienyl مدمجة الحلقات، وحيث تتراوح الزاوية α لربيطة من
٤ الربيطتين من حوالي 70° إلى حوالي 90° ، وحيث تكون الزاوية α للربيطة الثانية أكبر
٥ من 15° .

١ -٥٧- العملية وفقاً لعنصر الحماية ٥٦ حيث تتراوح الزاوية α لربيطة ligand من الربيطتين
٢ من حوالي 70° إلى حوالي 90° ، وحيث تكون الزاوية α للربيطة الثانية أكبر من 45° .

١ -٥٨- العملية وفقاً لعنصر الحماية ٥٢ حيث يُختار مركب الحفاز catalyst compound الذي
٢ يدمج المونمر الإسهامي comonomer بشكل ضعيف من المجموعة التي تتكون من
٣ $O(\text{Me}_2\text{SiFluorenyl})_2\text{ZrCl}_2$ ، $O(\text{Me}_2\text{SiInd})_2\text{ZrCl}_2$ ، $O(\text{Me}_2\text{Si} \text{ ————— } \text{Fluorenyl})_2\text{ZrCl}_2$ ،
٤ $O(\text{Ph}_2\text{SiInd})_2\text{ZrCl}_2$ ، $O(\text{Me}_2\text{Si}[\text{Me}_3\text{Cp}])_2\text{ZrCl}_2$ ، $O(\text{Me}_2\text{SiInd})_2\text{HfCl}_2$
٥ $\text{RN}(\text{Me}_2\text{SiInd})_2\text{ZrCl}_2$ ، و $O(\text{Me}_2\text{Si}[\text{Me}_3\text{Cp}])(\text{Me}_2\text{SiInd})\text{ZrCl}_2$ ، حيث يمثل Ind مجموعة
٦ إندينيل indenyl.

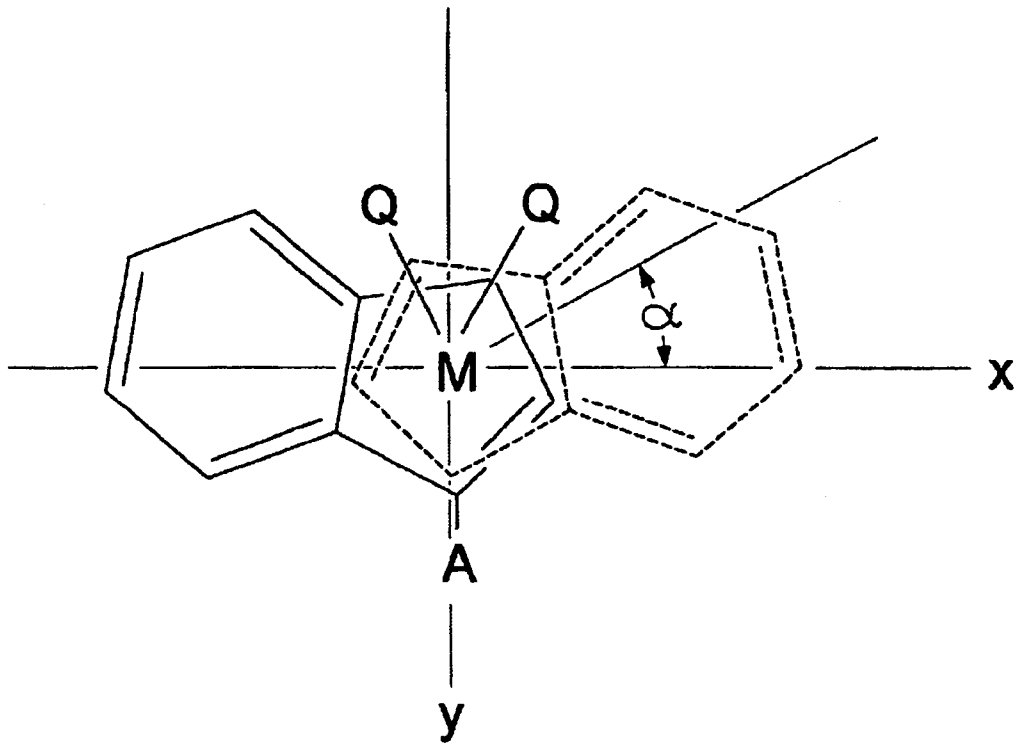
- ١ ٥٩- العملية وفقاً لعنصر الحماية ٥٢ حيث يكون مركب الحفاز catalyst compound الذي يدمج
٢ المونمر الإسهامي comonomer بشكل ضعيف عبارة عن ثنائي هاليد ثنائي إندينيل
٣ زركونيوم bisindenylzirconium dihalide يحمل بديلاً عند الموقع ١.
- ١ ٦٠- العملية وفقاً لعنصر الحماية ٥٢ حيث يحمل ثنائي هاليد ثنائي إندينيل الزركونيوم
٢ bisindenylzirconium dihalide عند الموقع ١ بديلاً من مجموعة ألكيل alkyl مختارة من
٣ المجموعة التي تتكون من مجموعة مثيل methyl، مجموعة إيثيل ethyl ومجموعة بروبيل
٤ .propyl
- ١ ٦١- العملية وفقاً لعنصر الحماية ٥٢ حيث يُشكل المنتج البوليمري polymer product في
٢ صورة غشاء film.
- ١ ٦٢- العملية وفقاً لعنصر الحماية ٥٢ حيث تكون العملية عبارة عن عملية تجرى في طور
٢ غازي gas phase process.
- ١ ٦٣- العملية وفقاً لعنصر الحماية ٥٢ حيث يوجد مركب حفاز المتالوسين metallocene catalyst
٢ compound الذي يدمج المونمر الإسهامي comonomer بشكل ضعيف على شكل
٣ يُختار من المجموعة التي تتكون من الشكل الراسيمي racemic، الوسطي meso،
٤ والراسيمي والوسطي.
- ١ ٦٤- العملية وفقاً لعنصر الحماية ٥٢ حيث يتطلب مركب الحفاز catalyst compound الذي
٢ يدمج المونمر الإسهامي comonomer بشكل ضعيف نسبة جزيئية غرامية mole ratio
٣ من المونمر الإسهامي comonomer إلى المونمر monomer تكون أكبر بضعفين على
٤ الأقل من تلك النسبة الجزيئية الغرامية الخاصة بمركب الحفاز الذي يدمج المونمر
٥ الإسهامي بشكل جيد لتحضير بوليمر polymer له نفس الكثافة density.

- ١ -٦٥ العملية وفقاً لعنصر الحماية ٦٤ حيث يتطلب مركب الحفاز catalyst compound الذي
٢ يدمج المونمر الإسهامي comonomer بشكل ضعيف نسبة جزيئية غرامية mole ratio من
٣ المونمر الإسهامي comonomer إلى المونمر monomer تكون أكبر بـ ٣ أضعاف على
٤ الأقل من تلك النسبة الجزيئية الغرامية الخاصة بمركب الحفاز الذي يدمج المونمر
٥ الإسهامي بشكل جيد.
- ١ -٦٦ العملية وفقاً لعنصر الحماية ٦٤ حيث يتطلب مركب الحفاز catalyst compound الذي
٢ يدمج المونمر الإسهامي comonomer بشكل ضعيف نسبة جزيئية غرامية mole ratio من
٣ المونمر الإسهامي comonomer إلى المونمر monomer تكون أكبر بـ ٤ أضعاف على
٤ الأقل من تلك النسبة الجزيئية الغرامية الخاصة بمركب الحفاز الذي يدمج المونمر
٥ الإسهامي comonomer بشكل جيد.
- ١ -٦٧ العملية وفقاً لعنصر الحماية ٦٤ حيث يتطلب مركب الحفاز catalyst compound الذي
٢ يدمج المونمر الإسهامي comonomer بشكل ضعيف نسبة جزيئية غرامية mole ratio من
٣ المونمر الإسهامي comonomer إلى المونمر monomer تكون أكبر بـ ٥ أضعاف على
٤ الأقل من تلك النسبة الجزيئية الغرامية الخاصة بمركب الحفاز الذي يدمج المونمر
٥ الإسهامي بشكل جيد.
- ١ -٦٨ العملية وفقاً لعنصر الحماية ٥٢ حيث يحضّر نظام الحفاز catalyst system بمزج
٢ مادة منشطة activator محمولة مسبقاً في وسط من مادة مذيية أو غير مذيية لتشكيل ردغة
٣ slurry، ثم ملامسة مركب الحفاز catalyst compound الذي يدمج المونمر الإسهامي
٤ comonomer بشكل ضعيف ومركب الحفاز الذي يدمج المونمر الإسهامي بشكل جيد مع
٥ الردغة.

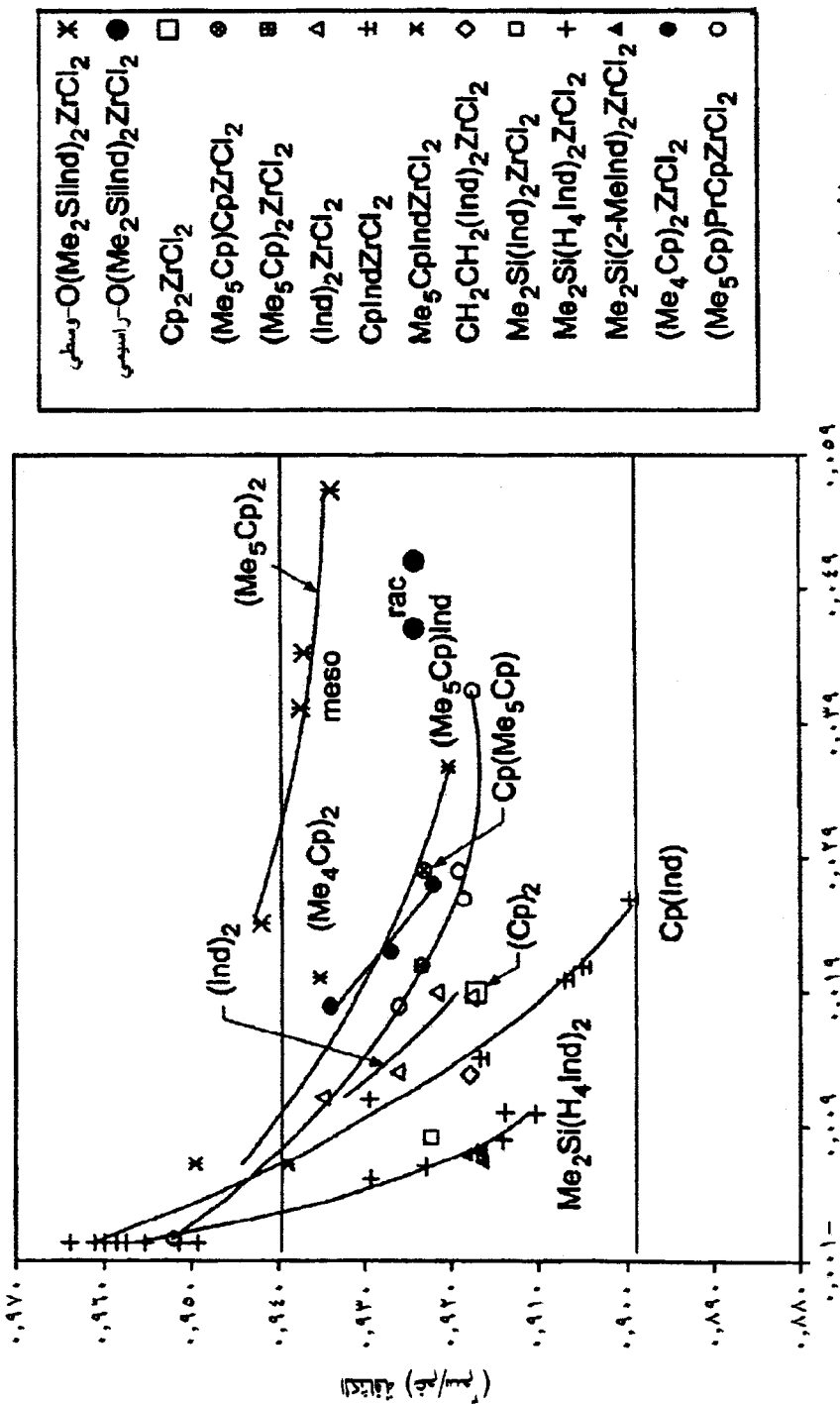
- ١ -٦٩- العملية وفقاً لعنصر الحماية ٦٨ حيث يكون الوسط عبارة عن زيت oil أو هيدروكربون
٢ hydrocarbon.
- ١ -٧٠- العملية وفقاً لعنصر الحماية ٥٢ حيث يشتمل نظام الحفاز catalyst system على مادة
٢ منشطة activator تحتوي على ألومنيوم aluminum وتكون النسبة الجزيئية الغرامية
٣ mole ratio للألومنيوم aluminum إلى الفلز الانتقالي transition metal أكبر من ١:١١٥.
- ١ -٧١- العملية وفقاً لعنصر الحماية ٥٢ حيث يشتمل نظام الحفاز catalyst system على مادة
٢ منشطة activator تحتوي على ألومنيوم aluminum وتكون النسبة الجزيئية الغرامية
٣ mole ratio للألومنيوم aluminum إلى الفلز الانتقالي transition metal أكبر من ١:٢٠٠.
- ١ -٧٢- العملية وفقاً لعنصر الحماية ٥٢ حيث تكون النسبة الجزيئية الغرامية mole ratio لمركب
٢ الحفاز catalyst compound الذي يدمج المونمر الإسهامي comonomer بشكل جيد إلى
٣ مركب الحفاز الذي يدمج المونمر الإسهامي بشكل ضعيف أكبر من ١:١.
- ١ -٧٣- العملية وفقاً لعنصر الحماية ٥٢ حيث تكون النسبة الجزيئية الغرامية mole ratio لمركب
٢ الحفاز catalyst compound الذي يدمج المونمر الإسهامي comonomer بشكل جيد إلى
٣ مركب الحفاز الذي يدمج المونمر الإسهامي بشكل ضعيف أكبر من ١:٣.
- ١ -٧٤- العملية وفقاً لعنصر الحماية ٥٢ حيث تكون النسبة الجزيئية الغرامية mole ratio لمركب
٢ الحفاز catalyst compound الذي يدمج المونمر الإسهامي comonomer بشكل جيد إلى
٣ مركب الحفاز الذي يدمج المونمر الإسهامي بشكل ضعيف أكبر من ١:٥.
- ١ -٧٥- العملية وفقاً لعنصر الحماية ٥٢ حيث يكون مركب الحفاز catalyst compound الذي يدمج
٢ المونمر الإسهامي comonomer بشكل جيد ومركب الحفاز الذي يدمج المونمر الإسهامي

- ٣ بشكل ضعيف محمولين بشكل منفصل ويغذيان إلى مفاعل البلمرة polymerization
- ٤ reactor بشكل منفصل أو يغذيان في صورة خليط من أنظمة حفازات catalyst systems
- ٥ محمولة بشكل منفصل.
- ١ -٧٦ العملية وفقاً لعنصر الحماية ٥٢ حيث تتم الملامسة في مفاعل مفرد single reactor لإنتاج
- ٢ المنتج البوليمري polymer product.
- ١ -٧٧ العملية وفقاً لعنصر الحماية ١، ٢٦ أو ٥٢، حيث تكون المادة الدامجة incorporator
- ٢ الضعيفة عبارة عن حفاز بلمرة polymerization catalyst يعمل عندما يخضع لظروف
- ٣ العملية، التي عندها ينتج $(Ind)_2ZrCl_2$ متعدد إيثيلين polyethylene بكثافة density مقدارها
- ٤ ٠,٩٢٠ غم/سم^٣، على إنتاج بوليمر polymer تزيد كثافته عن ٠,٩٢٠ غم/سم^٣.
- ١ -٧٨ العملية وفقاً لعنصر الحماية ٧٧، حيث تكون المادة الدامجة incorporator الضعيفة عبارة
- ٢ عن حفاز بلمرة polymerization catalyst يعمل عندما يخضع لظروف العملية،
- ٣ التي عندها ينتج $(Ind)_2ZrCl_2$ متعدد إيثيلين polyethylene بكثافة density مقدارها
- ٤ ٠,٩٢٠ غم/سم^٣، على إنتاج بوليمر polymer تزيد كثافته عن ٠,٩٣٠ غم/سم^٣.

٦/١



الشكل ١

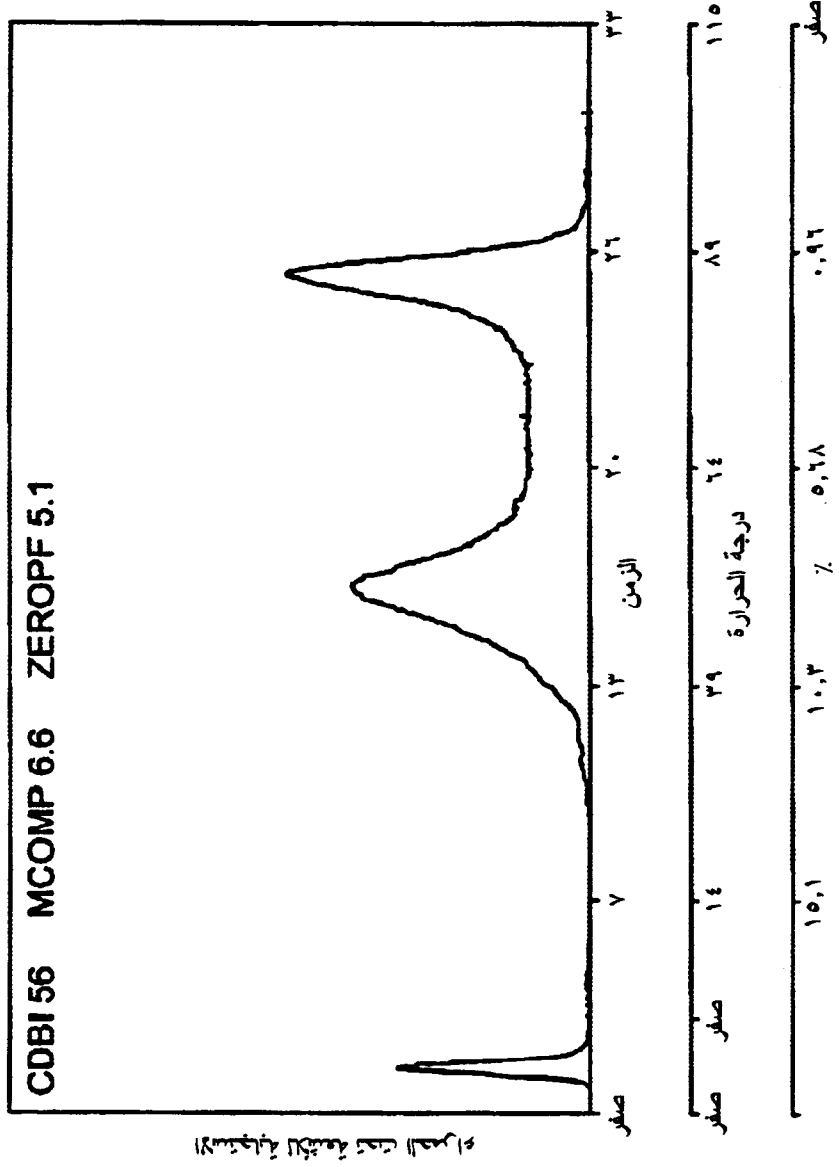


الشكل ٧

نسبة C2/C6

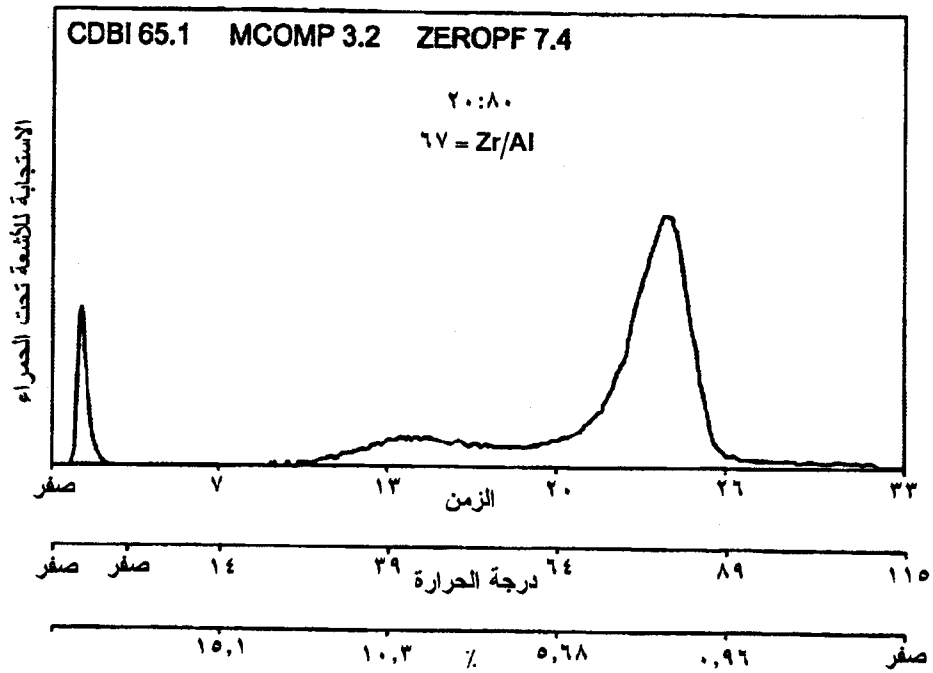
0.000 0.009 0.019 0.029 0.039 0.049 0.059

الشكل ٣

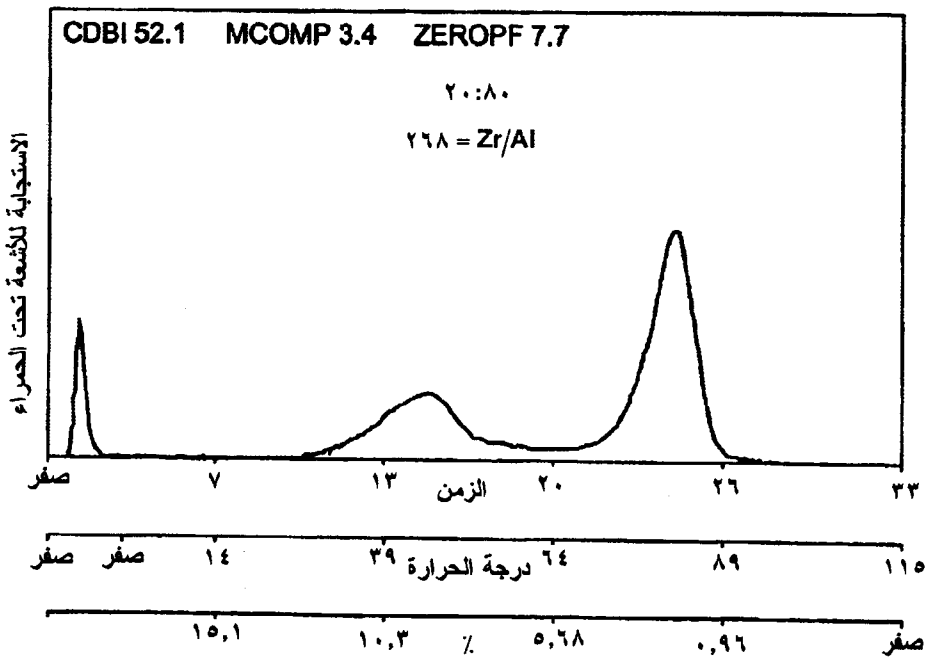


البيانات الواردة في الجدول التالي

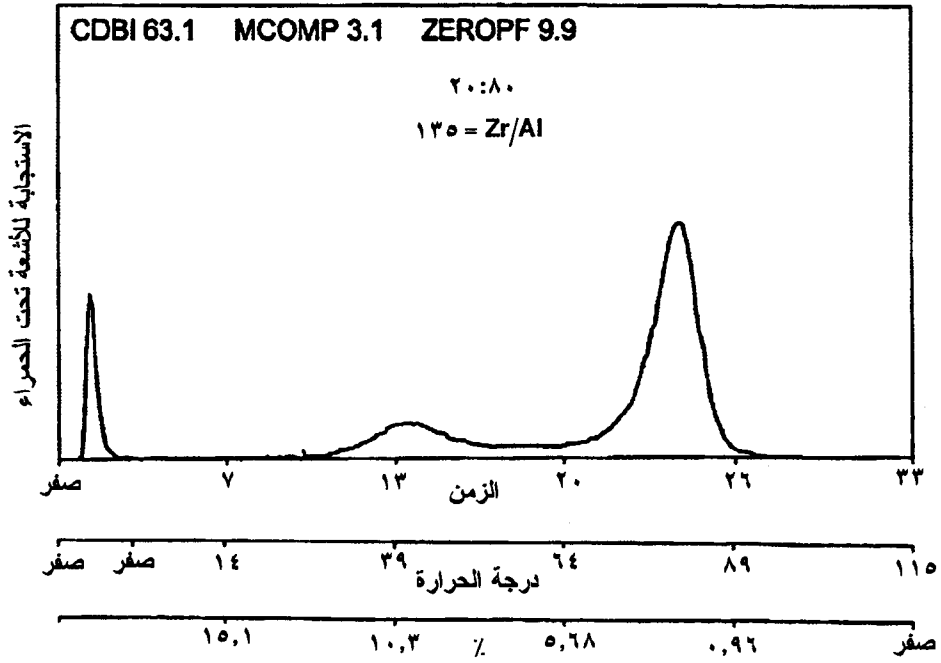
الشكل ٤ أ



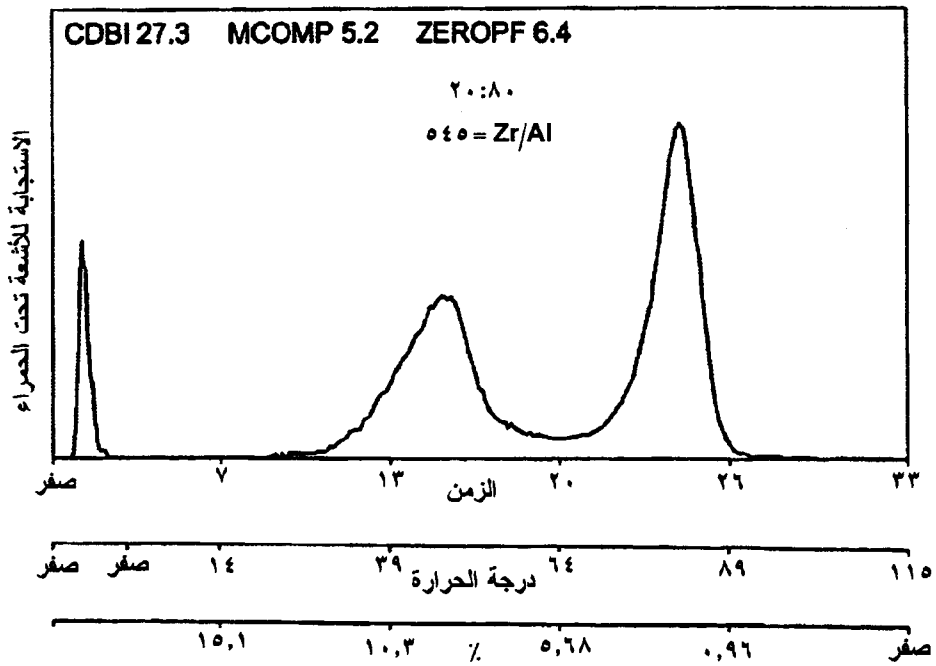
الشكل ٤ ب



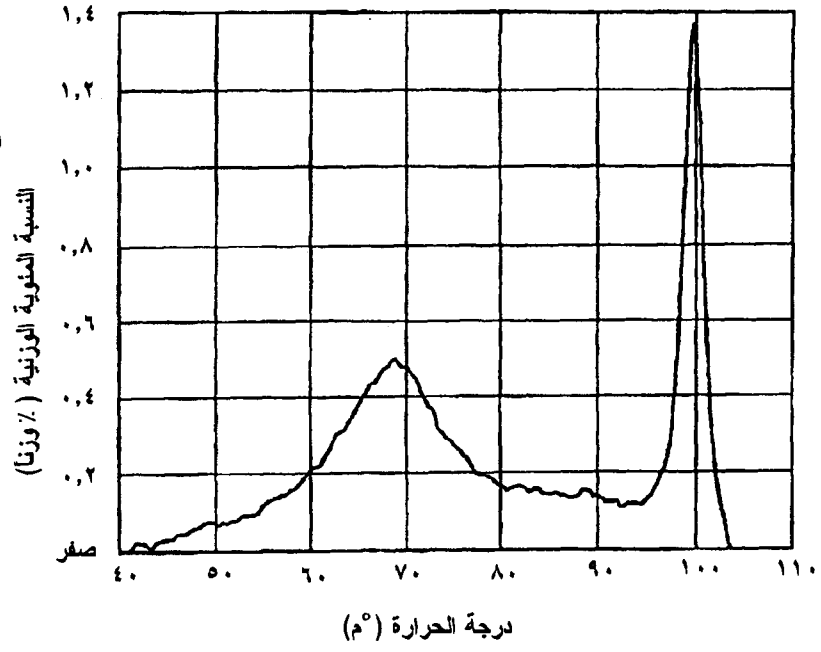
الشكل ٤جـ



الشكل ٤د



الشكل ٥ أ



الشكل ٥ ب

