الهيئة السعودية للملكية الفكرية
Saudi Authority for Intellectual Property

المملكة العربية السعودية
Kingdom of Saudi Arabia

براءة اختراع

إن الرئيس التنفيذي للهيئة السعودية للملكية الفكرية و بموجب أحكام نظام براءات الإختراع و التصميمات التخطيطية للدارات المتكاملة و الأصناف النباتية و النماذج الصناعية الصادر بالمرسوم الملكي الكريم رقم م/27 وتاريخ 1425/05/29هـ و المعدل بقرار مجلس الوزراء رقم 536 و تاريخ 1439/10/19هـ ، و لائحته التنفيذية.
يقرر منح :

نورنير فيردانتي ايه اس
Norner Verdandi AS

براءة اختراع رقم : SA 11477

بتاريخ : 1444/05/01 هـ
الموافق : 2022/11/25 م

عن الإختراع المسمى :

بولي إيثيلين للأنابيب
POLYETHYLENE FOR PIPES

وفق ما هو موضح في وصف الاختراع المرفق، ولمالك البراءة الحق في الانتفاع بكامل الحقوق النظامية في المملكة العربية السعودية خلال فترة سريان الحماية.

الرئيس التنفيذي

د. عبدالعزيز بن محمد السويلم

الهيئة السعودية للملكية الفكرية
Saudi Authority for Intellectual Property

[19] **الهيئة السعودية للملكية الفكرية**
[11] **رقم البراءة:** SA 11477 B1

[12] **براءة اختراع**

[45] **تاريخ المنح:** 1444/05/01 هـ
الموافق: 2022/11/25 م

[21] رقم الطلب: 521421470
[22] تاريخ دخول المرحلة الوطنية: 1438/09/27 هـ
الموافق: 2017/06/22 م
[30] بيانات الأسبقية:
GB 1422957.9 2014/12/22 م
[72] اسم المخترع: درينج تور، لوندكويست مورتين، ليندروس جارمو
[73] مالك البراءة: نورنير فيرداندى ايه اس
عنوانه: اسدالستراند 291، ستاثيل 3960، النرويج
جنسيته: نرويجية
[74] الوكيل: شركة الهدف لخدمات العلامات المحدودة

[86] رقم الطلب الدولي: PCT/EP2015/080876
تاريخ إيداع الطلب الدولي: 2015/12/21 م
[87] رقم النشر الدولي: WO 2016/102513
تاريخ النشر الدولي: 2016/06/30 م
[51] التصنيف الدولي(IPC[9]):
C08F 002/000, C08F 210/016
C08L 023/008
[56] المراجع:
US 2014288249

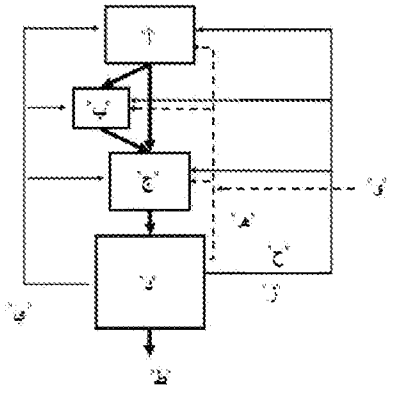
الفاحص: أحمد بن محمد السلامه

[54] اسم الاختراع: بولي إيثيلين للأنابيب

POLYETHYLENE FOR PIPES

[57] الملخص: يتعلق الاختراع الحالي بتوفير عملية لتحضير بولي إيثيلين متعدد النماذج multimodal polyethylene وتشتمل على (i) بلمرة الإيثيلين ethylene واختياريًا مونومر مشترك من ألفا- أوليفين a-ol-efin comonomer في مرحلة بلمرة أولى للحصول على بوليمر إيثيلين ethylene polymer أول؛ و(ii) بلمرة إيثيلين واختياريًا مونومر مشترك من ألفا-أوليفين، وذلك في وجود بوليمر الإيثيلين الأول المذكور، في مرحلة بلمرة ثانية، حيث تتم مرحلتا البلمرة الأولى والثانية في وجود محفز ميتالوسين غير محمول unsupported metallocene catalyst وتنتج كل مرحلة بلمرة بولي إيثيلين متعدد النماذج ٥٪ بالوزن على الأقل، ويكون للبولي إيثيلين متعدد النماذج توزيع وزن جزيئي متعدد النماذج، وهو وزن جزيئي يبلغ على الأقل ٥٠,٠٠٠ جم/مول وكثافة كلية تبلغ ٢٥٠جم/دسي م٣، وحيث يتم استخدام محلول من محفز الميتالوسين غير المحمول في مذيب. يوفر الاختراع الحالي أيضًا بولي إيثيلين متعدد النماذج، عملية لتحضير أنبوب وتشتمل على تحضير بولي إيثيلين متعدد النماذج وبثق بولي إيثيلين متعدد النماذج للحصول على أنبوب، وأنبوب يتم الحصول عليه بتلك العملية. الشكل (1)

عدد عناصر الحماية (12)، عدد الأشكال (4)



بولي إيثيلين لأنابيب
POLYETHYLENE FOR PIPES
الوصف الكامل

خلفية الاختراع

ان هذا الطلب عبارة عن طلب جزئي من الطلب رقم 517381801 والذي تم إيداعه في السعودية بتاريخ 1438/09/27هـ الموافق 2017/06/22م.

يتعلق الاختراع الحالي بعملية بلمرة متعددة المراحل multistage polymerisation process لتحضير بولي إيثيلين ثنائي النماذج multimodal polyethylene، حيث على الأقل يتم تنفيذ أطوار البلمرة polymerisation stages الأولى والثانية في وجود حفاز ميتالوسين غير مدعوم unsupported metallocene catalyst. يتعلق الاختراع أيضا ببولي إيثيلين ثنائي النماذج تم إنتاجه بواسطة العملية التي لها توزيع وزن جزيئي متعدد النماذج multimodal molecular weight، وزن جزيئي بمقدار على الأقل 50000 جم/مول وكثافة كلية bulk density بمقدار على الأقل 250 جم/ديسيمتر^3.

بولي إيثيلين Polyethylene (PE)، وتحديدا بولي إيثيلين عالي الكثافة high density polyethylene (HDPE)، هو المادة الأكثر استخداما لإنتاج الأنابيب. يحتاج بولي إيثيلين المتخدم لتصنيع أنابيب بولي إيثيلين عالي الكثافة إلى تلبية معايير ميكانيكية معينة، مثل مقاومة الصدمات، الصلابة ومقاومة الخدوش، بالإضافة إلى المتطلبات الكيماوية، مثلا مقاومة التآكل. غالبا ما يتم استخدام الأنابيب عند قيم ضغط أعلى ويتم إخضاعها للقوى الميكانيكية الخارجية. على الرغم من أن الضغط الكلي عادة ما يكون أقل من إجمالي ضغط البوليمر yield stress of polymer، دائما ما يكون الفشل الميكانيكي قبل تدهور البوليمر كيماويا. وسوف يتم بشكل عام قبول أن هذا ناتج عن وجود حالات تجانس بحجم الميكرومتر في أنبوب بولي إيثيلين polyethylene pipe الذي يؤدي إلى توزيع ضغط موضعي localized stress حول الشقوق التي تتخطى الضغط الكلي. يقوم تركيز الضغط بحث تكوين ونمو Craze بواسطة تمزق الألياف المتشققة craze fibrils. في هذا الجانب من المهم استخدام بولي إيثيلين مع حالات عدم تجانس موضعية قدر الإمكان. بشكل طبيعي تنشأ حالات التجانس من الحفازات المدعومة supported catalysts حيث،

خصوصا عند اعتبار حفازات ميتالوسين metallocene catalysts، يتم استخدام سيليكا silica أو غيرها من المواد الحاملة غير العضوية inorganic carriers ذات الصلة.

تتلائم أنابيب بولي إيثيلين Polyethylene pipes تحديدا مع تركيب أنبوب غير تقليدي بسبب المرونة، القدرة على التشوه والإتاحية في أطوال طويلة. هذا الاستخدام المنتشر لتقنيات التبطين الحديثة وممارسات تركيب الأنابيب السريعة لمتطلبات المادة العالية وضمانات الأداء، تحديدا فيما يتعلق بأثر الخدوش scratches، الثلمات nicks، الحزوز notches والصدمات التي تطرأ على هذه التقنيات وتسهل نمو التشققات البطيئة slow crack growth (SCG). عند تركيب الأنابيب بواسطة طرق التركيب الحديثة التي لا تتضمن حفر أو دون فتح (مثلا حشو الأنبوب pipe bursting، الحفر في الاتجاه الأفقي) يتم جر الأنبوب أفقيا عبر الأرض. بينما غالبا ما يكون من المفيد أن يكون سطح الأرض، مثلا الطرق وغير من التركيبات، تحتاج إلى أن تتم إعاقتها وتكلفة التركيب المنخفضة بشكل ملحوظ، على الناحية الأخرى، تقوم طرق التركيب بدون حفر عيوب الميل العالي للصخور البارزة، الصخور إلخ. لكشط السطح الخارجي للأنبوب في الإتجاه الطولي. علاوة على ذلك، عند قاع هذه الخدوش الطولية longitudinal scratches، سوف يكون هناك ضغط تماسي موضعي local tangential stress عند تسليط الضغط داخل الأنبوب. بالتالي، لسوء الحظ، هذه الخدوش ضارة جدا حيث غالبا ما تبدأ الشقوق في الانتشار خلال الجدار والتي لن تبدأ حتى.

هذه المتطلبات على مستوى أداء الأنابيب، بدورها، تعني أن بولي إيثيلين المستخدم لإنتاجها يجب أن تلبي متطلبات معينة. بشكل عام بولي إيثيلين المستخدم لإنتاج الأنبوب لها الخواص التالية:

الخاصية	الوحدات	النطاق المناسب
وزن جزيئي Molecular weight (Mw)	جم/مول	500000-100000
MFR_5	جم/10 دقائق	1.4-0.2 (12201EN)
كثافة	جم/سم^3	960-935

يتم تحضير بولي إيثيلين المتاح تجاريا لإنتاج أنبوب بشكل عام إما بواسطة استخدام حفاز كروم chromium أو حفاز ناتا زيجلر Ziegler Natta catalyst. يقوم بولي إيثيلين عالي الكثافة أحادي النموذج المحضر في مفاعل reactor واحد مع حفاز كروم (Phillips) الذي يعطي هيئة خاصية ضعيفة نسبيا فيما يتعلق بتطبيقات أنبوب تتطلب الضغط. عادة ما يتم تصنيع أنبوب بولي إيثيلين

عالي الكثافة المحضر باستخدام حفازات ناتا زيجلر مع اثنين من المفاعلات reactors التي تعمل بالتسلسل؛ يقوم مفاعل واحد بعمل بوليمر متجانس homopolymer ذو وزن جزيئي أقل ومفاعل واحد يقوم بصنع بوليمر ذو وزن جزيئي أعلى يحتوي على مونومر مشترك comonomer والذي يعطي حالة خاصية أفضل مقارنة بكروم بولي إيثيلين عالي الكثافة أحادي النماذج. تسمح حفازات ناتا زيجلر ذات وزن جزيئي عالي، بولي إيثيلين عالي الكثافة التي سيتم إنتاجها التي تقدم البولي إيثيلين مع الخواص الميكانيكية المطلوبة. يميل عيب استخدام حفازات ناتا زيجلر، مع ذلك، وهو أن البولي إيثيلين إلى أن يكون له دمج مونومر مشترك غير متجانس inhomogeneous comonomer.

تقوم حفازات ميتالوسين بالاستخدام في إنتاج أنبوب بولي إيثيلين لأنها تقوم بتحقيق عملية دمج مونومر مشترك متجانس homogeneous comonomer في البوليمر مقارنة بحفازات ناتا زيجلر وكروم. هنا، دمج مونومر مشترك متجانس يعني أن المونومر المشترك مدمج بكميات أقل في سلاسل البوليمر polymer chains عبر نطاق الوزن الجزيئي الكلي. على العكس من مونومر مشترك من حفازات ناتا زيجلر المدمج بشكل مثالي فقط في سلاسل البوليمر مع وزن جزيئي معين. سوف تقوم خاصية دمج المونومر المشترك المحسن مع ميتالوسين بتحسين، مثلا، النمو البطيء للشقوق وسلوك نشر الشقوق السريعة للبوليمر والذي له أثر خطر على خواص الأنبوب.

حاليا يتم استخدام حفازات ميتالوسين بمقدار أقل على المستوى التجاري لإنتاج بولي إيثيلين لإنتاج أنبوب بدلا من حفازات ناتا زيجلر. عند استخدام حفازات ميتالوسين في عمليات على مقياس تجاري، وهي تميل إلى أن يتم استخدامها على مواد حاملة carriers أو مواد دعم supports خارجية. يقوم استخدام مواد الدعم بتجنب مشكلة انسداد المفاعل، بنية البوليمر الضعيفة والكثافة الكلية المنخفضة للبوليمر والتي تتم ملاقاتها مثاليا باستخدام مركبات ميتالوسين غير المدعومة unsupported metallocenes. حفازات ميتالوسين المدعومة Supported metallocene catalysts، مع ذلك، لها نشاطات أقل نسبيا وبولي إيثيلين غير متغيرة لوزن جزيئي نسبي منخفض والذي يعني أنها غير مناسبة لإنتاج الأنبوب. بسبب نشاط البلمرة المنخفض، تؤدي حفازات ميتالوسين المدعومة أيضا لبولي إيثيلين مع محتوى رماد عالي ومحتوى جل عالي. كما هو موضح أعلاه، بسبب حالات التجانس الموضعية في بنية البوليمر polymer structure غالبا ما يؤدي محتوى الرماد العالي ومحتوى الجل العالي، إلى حالات فشل ميكانيكي في الأنبوب، بما يعني الشقوق

والكسور. غالبا ما يقوم مظهر وأداء الأنبوب بواسطة إضفاء الصلابة على السطح الداخلي والخارجي والذي له أثر مثلا على قابلية تدفق السوائل. أيضا، يتضمن أثر محتوى الرماد العالي على الخواص الكهربية للبوليمر والتي تؤدي إلى موصلية أعلى.

عادة ما يتم استخدام السيليكا Silica كمادة حاملة carrier في حفازات ميتالوسين المدعومة وبالتالي تظل في البوليمر الناتج. السيليكا عبارة عن مادة صلبة وسوف تخدش الصلب. سوف تقوم جسيمات السيليكا Silica particles الموجودة في البوليمر بخدش الأسطح المعدنية metal surfaces لمعدات التعامل مع البوليمر المنصهر polymer melt handling equipment، مثلا أجهزة البثق extruders والصباغات، في كل من محطات إنتاج البوليمر polymer production plant بالإضافة إلى في تكوين الصهارة الأخيرة في منتجات مفيدة حيث يتدفق البوليمر على طول السطح المعدني، تحت ضغط صهارة melt pressure بمقدار مئات البارات. يؤدي الخدش المستمر مع الوقت إلى تمزق معدات التعامل مع صهارة البوليمر أخيرا.

أيضا، يلعب مستوى الجسيمات الغريبة، مثلا سيليكا، في البوليمر الناتج مهم جدا بسبب كمية المواد المتبقية، مثلا حفاز، داخل البوليمر دورا مهما في تحديد التطبيق حيث يمكن استخدام البوليمر. مثلا، يتطلب غشاء film ذو قوة وشفافية عالية، عبوات الأجهزة الإلكترونية والوسائط البصرية optical media والصيدلانية مستوى أقل من المواد المتبقية في البوليمر.

تقوم البراءة الدولية 58001/98 بالكشف عن عملية لتحضير بولي إيثيلين لإنتاج أنبوب حيث يتم تنفيذ بلمرة متعددة المراحل باستخدام حفاز ميتالوسين. الهيدروجين موجود في الطور الأول للبلمرة ولكن يتم استهلاكها فيها بحيث تتم بلمرة الطور الثاني في وجود هيدروجين hydrogen. تقوم بلمرة الطور الأول بإنتاج بوليمر ذو وزن جزيئي أقل وتنتج بلمرة الطور الثاني بوليمر ذو وزن جزيئي أعلى.

تقوم البراءة الدولية 58001/98 بالتركيز على استخدام استخدام حفازات ميتالوسين المدعومة. وهي تشير إلى أنها مطلوبة معقد ميتالوسين metallocene complex مدعوم على ركيزة صلبة solid substrate للاستخدام في عمليات البلمرة. الركائز substrates المفضلة عبارة عن جسيمات مسامية porous particulates مثل أكاسيد غير عضوية inorganic oxides، مثلا سيليكا، ألومينا alumina، سيليكا-ألومينا silica-alumina، زركونيا zirconia، مركبات هاليد غير عضوية

inorganic halides أو جسيمات بوليمر مسامية porous polymer particles. تقوم كل من الأمثلة في البراءة الدولية 58001/98 باستخدام حفازات ميتالوسين المدعومة.

تقوم البراءة الدولية 58001/98 بالإشارة إلى أنها تجعل العملية تجعل بولي إيثيلين له MFR_2 بمقدار 0.01 إلى 100جم/10 دقائق، متوسط وزن جزيئي بمقدار 30000 إلى 500000 جم/مول، نقطة انصهار بمقدار 100-165 °م وتبلر بمقدار 20 إلى 70 ٪. توضح أمثلة البراءة الدولية 58001/98 تحضير العديد من مركبات بولي إيثيلين polyethylenes. دائما ما تكون قيم MFR_2 للبوليمرات الناتجة أكثر من 1 جم/10 دقائق (انظر أعلاه 0.01 جم/10 دقائق بحد أدنى من النطاق) وفي العديد من الحالات تكون أكبر بشكل ملحوظ مع بعض الأمثلة التي تقوم بتقديم بوليمرات لها قيم MFR_2 بمقدار 43 و32 جم/10 دقائق. لا تتضمن أي من مركبات بولي إيثيلين الناتجة في أمثلة البراءة الدولية 58001/98 MFR_2 بمقدار <0.1 جم/10 دقائق (MFR_5 = 0.2-0.5 جم/10 دقائق لأنبوب الضغط pressure pipe) والذي هو القيمة المثالية لإنتاج أنبوب بولي إيثيلين. كما هو مبين في جزء الأمثلة التالي، وهذا يتوافق مع النتيجة التي وصل إليها مقدم الطلب وهي أنه من غير من الممكن إنتاج بولي إيثيلين مناسب لإنتاج أنبوب (أي MFR_2 ذو وزن جزيئي عالي أو منخفض) باستخدام الحفاز المدعوم supported catalyst الموضح في البراءة الدولية 58001/98.

يقوم البراءة الامريكية 0091674/2011 بالكشف عن بوليمرات مشتركة متعددة النماذج multimodal copolymers من إيثيلين وتحضيرها في عملية بلمرة متعددة المراحل يتم تنفيذها في وجود حفاز ميتالوسين. يتم استخدام الحفاز في صورة صلبة، إما على وسيلة دعم معين مثل سيليكا، على ألوموكسان مصلب solidified alumoxane، أو كجسيمات صلبة تم تحضيرها باستخدام تقنية تصليب مستحلب emulsion.

تقوم البراءة الدولية 113797/2013 بالكشف عن عملية لإنتاج بولي إيثيلين ثنائي النماذج باستخدام عملية بلمرة ثلاثية المرحلة. تقوم البراءة الدولية 113797/2013 بالتركيز على استخدام نظام حفاز catalyst system ناتا زيجلر لعملية البلمرة.

تقوم البراءة الدولية 091837/2013 بالكشف عن مركبات ترابطية بيس(إندينيل) مجسرة bridged bis(indenyl) ligands ، يمكن استخدام طرق لتحضيرها، واستخدامها في تحضير معقدات ميتالوسين metallocene complexes في بلمرة إيثيلين.

هناك حاجة لتطوير عملية بلمرة بولي إيثيلين قائمة على أساس ميتالوسين والتي تقوم تستمر مع انسداد مفاعل منخفض ونشاط عالي والتي تعطي بولي إيثيلين مناسب لإنتاج أنبوب. يجب أن يتضمن البولي إيثيلين وزن جزيئي عالي، MFR_5 منخفض، كثافة كلية عالية (بما يشير إلى هيئة جسيم جيد) ومحتوى منخفض بشكل مثالي ومحتوى جل.

الوصف العام للاختراع

من جانب أول يقدم الاختراع الحالي عملية لتحضير بولي إيثيلين ثنائي النماذج يتضمن:

(i) بلمرة إيثيلين واختياريا مونومر ألفا-أوليفين مشترك a-olefin comonomer في طور بلمرة أول لإنتاج بوليمر إيثيلين أول؛ و

(ii) بلمرة إيثيلين واختياريا مونومر ألفا-أوليفين مشترك، في وجود بوليمر الإيثيلين ethylene polymer الأول المذكور، في طور بلمرة ثانية،

حيث يتم تنفيذ أطوار البلمرة الأول والثاني في وجود حفاز ميتالوسين غير مدعوم ويقوم كل طور بلمرة بتقديم على الأقل 5 ٪ بالوزن من بولي إيثيلين ثنائي النماذج المذكور، و

بولي إيثيلين ثنائي النماذج المذكور لها توزيع وزن جزيئي متعدد النماذج، وزن جزيئي بمقدار على الأقل 50000 جم/مول وكثافة كلية بمقدار على الأقل 250 جم/ديسيمتر^3، و

حيث يتم استخدام محلول من حفاز الميتالوسين غير المدعوم المذكور في مذيب.

من جانب آخر يقدم الاختراع الحالي بولي إيثيلين ثنائي النماذج يمكن الحصول عليه بواسطة عملية كما هو مذكور أعلاه.

من جانب آخر يقدم الاختراع الحالي بولي إيثيلين ثنائي النماذج تم الحصول عليه بواسطة عملية كما هو مذكور أعلاه.

من جانب آخر يقدم الاختراع الحالي ميتالوسين بولي إيثيلين ثنائي النماذج يتضمن:

i) توزيع وزن جزيئي متعدد النماذج؛

ii) وزن جزيئي بمقدار على الأقل 50000 جم/مول؛

iii) MFR_2 أقل من 0.2جم/10 دقائق؛

iv) MFR_5 أقل من 1 جم/10 دقائق؛

v) كثافة كلية بمقدار على الأقل 250 جم/ديسيمتر^3؛ و

vi) محتوى رماد أقل من 800 جزء بالمليون بالوزن.

من جانب آخر يقدم الاختراع الحالي عملية لتحضير أنبوب يتضمن:

i) تحضير بولي إيثيلين ثنائي النماذج بواسطة العملية كما هو مذكور أعلاه؛ و

ii) بثق بولي إيثيلين ثنائي النماذج المذكور لإنتاج أنبوب.

من جانب آخر يقدم الاختراع الحالي أنبوب يمكن الحصول عليه بواسطة عملية كما هو مذكور أعلاه.

من جانب آخر يقدم الاختراع الحالي أنبوب تم الحصول عليه بواسطة عملية كما هو مذكور أعلاه.

من جانب آخر يقدم الاختراع الحالي أنبوب يتضمن ميتالوسين بولي إيثيلين ثنائي النماذج metallocene multimodal polyethylene كما هو مذكور أعلاه.

التعريفات

حسب الاستخدام هنا المصطلح "بولي إيثيلين" يشير إلى بوليمر يتضمن على الأقل 50 ٪ بالوزن، بشكل أفضل على الأقل 75 ٪ بالوزن، بشكل أفضل على الأقل 85 ٪ بالوزن وبشكل أفضل أيضا على الأقل 90 ٪ بالوزن من الوحدات المشتقة من إيثيلين.

حسب الاستخدام هنا المصطلح "إيثيلين بوليمر متجانس ethylene homopolymer" يشير إلى بوليمر يتكون أساسا من وحدات متكررة مشتقة من إيثيلين. يمكن أن تتضمن البوليمرات المتجانسة Homopolymers، مثلا، على الأقل 99 ٪ بالوزن، بشكل مفضل على الأقل 99.5 ٪ بالوزن، بشكل أفضل على الأقل 99.9 ٪ بالوزن وبشكل أفضل على الأقل 99.95 ٪ بالوزن، مثلا 100 ٪ بالوزن، من وحدات متكررة مشتقة من إيثيلين.

حسب الاستخدام هنا المصطلح "بوليمر إيثيلين مشترك ethylene copolymer" يشير إلى بوليمر يتضمن وحدات متكررة من إيثيلين ومونومر واحد آخر على الأقل. في بوليمرات مشتركة copolymers مثالية على الأقل 0.05 ٪ بالوزن، بشكل أفضل على الأقل 0.1 ٪ بالوزن وبشكل أفضل على الأقل 0.4 ٪ بالوزن من وحدات متكررة مشتقة من مونومر واحد على الأقل غير إيثيلين. بشكل مثالي لن تتضمن بوليمرات إيثيلين مشتركة ethylene copolymers أكثر من 15 ٪ بالوزن من وحدات متكررة مشتقة من مونومرات غير إيثيلين.

حسب الاستخدام هنا يتم التعبير بـ ٪ بالوزن نسبة إلى وزن بولي إيثيلين مالم يتم تحديد غير ذلك.

حسب الاستخدام هنا يتم استخدام المصطلحات "أقل" و"أعلى" بشكل نسبي. بالتالي بوليمر إيثيلين ethylene polymer ذو وزن جزيئي أقل له وزن جزيئي أقل من بوليمر ذو وزن جزيئي أعلى.

حسب الاستخدام هنا المصطلح بوليمر LMW يشير إلى بوليمر إيثيلين ذو وزن جزيئي أقل lower molecular weight.

حسب الاستخدام هنا المصطلح (HMW1) يشير إلى بوليمر الإيثيلين المشترك الأول ذو الوزن الجزيئي الأعلى الأول first higher molecular weight. حسب الاستخدام هنا يشير المصطلح (HMW2) إلى بوليمر إيثيلين ذو الوزن الجزيئي الأعلى الثاني second higher molecular weight. يتضمن كل من وزن جزيئي أعلى أول وذو وزن جزيئي أعلى ثاني أوزان جزيئية أعلى من بوليمر ذو وزن جزيئي منخفض. يمكن أن يتضمن أي من وزن جزيئي أعلى أول أو ذو وزن جزيئي أعلى ثاني الوزن الجزيئي الأعلى أو يمكن أن يكون لها نفس الوزن الجزيئي.

سواء تم استخدام المصطلح "وزن جزيئي"، متوسط الوزن الجزيئي مالم يتم تحديد غير ذلك.

حسب الاستخدام هنا يشير المصطلح "متعدد النماذج" إلى بوليمر يتضمن مجموعة من مكونات أو أجزاء، والتي تم إنتاجها تحت ظروف بلمرة متعددة المراحل الذي يؤدي إلى متوسط أوزان جزيئية مختلفة وتوزيع أوزان جزيئية للمكونات و/أو في محتويات مونومر مشترك مختلفة. الجزء السابق "متعدد" يشير إلى عدد المكونات المختلفة الموجودة في البوليمر. بالتالي، مثلا، البوليمر المكون من اثنين من المكونات فقط "ثنائي النماذج" ويسمى البوليمر الذي يتكون من ثلاثة مكونات فقط "ثلاثي النماذج".

حسب الاستخدام هنا المصطلح "توزيع وزن جزيئي متعدد النماذج" يشير إلى صورة منحنى توزيع الوزن الجزيئي، أي ظهور مخطط جزء الوزن البوليمري polymer weight fraction كدالة للوزن الجزيئي. يمكن أن يبين بولي إيثيلين له توزيع وزن جزيئي متعدد النماذج اثنين أو أكثر من القيم القصوى أو التي يتم تمديدها على الأقل بشكل مميز مقارنة بالمنحنيات الخاصة بالمكونات الفردية. علاوة على ذلك، يمكن أن يبين تعدد النماذج فرق في درجة حرارة الصهر أو التبلر للمكونات. على العكس يتضمن البوليمر مكون واحد تم إنتاجه تحت ظروف بلمرة ثابتة مشار إليها هنا بأحادية النماذج.

حسب الاستخدام هنا يشير المصطلح "تركيبة متعددة النماذج multimodal composition" إلى تركيبة تتضمن مجموعة من مكونات أو أجزاء، والتي تختلف في التركيبة. بشكل مفضل تتضمن

كل المكونات أو الأجزاء تركيبة مختلفة. بالتالي، مثلا، تتضمن التركيبة بوليمر إيثيلين متجانس، بوليمر إيثيلين مشترك الذي يتضمن 0.1 ٪ بالوزن مونومر مشترك عبارة عن تركيبة متعددة النماذج، خصوصا تركيبة ثنائية النماذج.

حسب الاستخدام هنا، المصطلح "بلمرة متعددة المراحل" يشير إلى بلمرة يتم تنفيذها في اثنين أو أكثر من المراحل. بشكل عام يتم تنفيذ كل مرحلة في مفاعل منفصل. يتم استخدام المصطلح بلمرة متعددة المراحل بالتبادل مع بلمرة متعددة الخطوات.

حسب الاستخدام هنا المصطلح "طور بلمرة" يشير إلى خطوة بلمرة حيث قامت كمية بولي إيثيلين الناتجة مكونات على الأقل 1 ٪ بالوزن، بشكل مفضل على الأقل 3 ٪ بالوزن وبشكل أفضل على الأقل 5 ٪ بالوزن من بولي إيثيلين ثنائي النماذج النهائي. تتضمن بعض عمليات البلمرة طور بلمرة أولي حيث تتم بلمرة حفاز البلمرة polymerisation catalyst مع كمية صغيرة نسبيا من مونومر. تقوم البلمرة الأولية بشكل مثالي بإنتاج ما يصل إلى 3 ٪ بالوزن وتحديدا لا تنتج أكثر من 5 ٪ بالوزن من بولي إيثيلين النهائي ولن يتم اعتبارها هنا على أنه طور بلمرة.

حسب الاستخدام هنا المصطلح نظام حفاز يشير إلى الكيان النشط الكلي الذي يقوم بتحفيز تفاعل البلمرة. بشكل مثالي نظام الحفاز عبارة عن نظام حفاز تجانس coordination catalyst system يتضمن مركب معدن انتقالي transition metal (المادة الكاشفة ذات الموقع النشط active site precursor) ومادة منشطة activator (المشار إليها أحيانا بحفاز مشترك cocatalyst) القادرة على تنشيط مركب معدن انتقالي.

حسب الاستخدام هنا المصطلح "حفاز ميتالوسين" يشير إلى معقد من مجموعة 3-5 معدن لها اثنين على الأقل من مركبات ترابطية حيث كل من المركبات الترابطية تتضمن نظام pi متحرر الوضع للإلكترونات delocalised pi system of electrons.

حسب الاستخدام هنا المصطلح "غير مدعوم" يشير إلى وجود مادة حاملة خارجية. أو بمعنى آخر لا يتم دعم ميتالوسين على أو يتم حمله على مادة حاملة أخرى خارجية. تتضمن الأمثلة لمواد الدعم سيليكا وألومينا.

حسب الاستخدام هنا المصطلح "بلمرة الملاط" يشير إلى بلمرة حيث يشكل البوليمر كمادة صلبة في سائل. يمكن أن يكون السائل عبارة عن مونومر من البوليمر. في الحالة الأخيرة تتم الإشارة إلى البلمرة إليها أحيانا ببلمرة كلية. يتضمن المصطلح بلمرة الملاط slurry polymerisation ما

تمت الإشارة إليها في المجال كبلمرة انشاطرية supercritical polymerisation، أي بلمرة حيث البوليمر عبارة عن مادة صلبة معلقة في مائع قريب نسبيا من نقطته الحرجة، أو إذا كان المائع عبارة عن خليط، نقطته شبه الحرجة. يمكن اعتبار المائع على أنه قريب نسبيا من نقطتها الحرجة إذا كان عامل الانضغاطية compressibility factor أقل من ضعف عامل الانضغاطية الحرج أو، في حالة خليط، سوف يكون عامل الانضغاطية شبه الحرج pseudocritical compressibility factor.

حسب الاستخدام هنا يقوم المصطلح "مجموعة هيدرو كربيل hydrocarbyl group" بتغطية أي مجموعة تتضمن كربون carbon وهيدروجين فقط.

حسب الاستخدام هنا يتضمن المصطلح "هالوجين halogen" ذرات مختارة من المجموعة المكونة من F، CI، Br وI.

حسب الاستخدام هنا المصطلح "ألكيل alkyl" يشير إلى مجموعات حلقية cyclic groups مشبعة أو ذات سلسلة مستقيمة أو متفرعة. يمكن أن تكون مجموعات ألكيل مستبدلة أو غير مستبدلة.

حسب الاستخدام هنا المصطلح "ألكنيل alkenyl" يشير إلى مجموعة حلقية cyclic group أو متفرعة أو سلسلة مستقيمة تتضمن رابط مزدوج double bond. يمكن أن تكون مجموعات ألكنيل مستبدلة أو غير مستبدلة.

حسب الاستخدام هنا المصطلح "ألكينيل alkynyl" يشير إلى مجموعة حلقية أو متفرعة أو سلسلة مستقيمةs يتضمن رابط ثلاثي triple bond. يمكن أن تكون مجموعات ألكينيل مستبدلة أو غير مستبدلة.

حسب الاستخدام هنا المصطلح "سيكلو ألكيل cycloalkyl" يشير إلى نظام حلقة ألكيل alkyl ring system مشبع أو مشبع جزئيا أو أحادي الحلقة أو ثنائي الحلقة يحتوي على 3 إلى 10 ذرات كربون. يمكن أن تكون مجموعات سيكلو ألكيل مستبدلة أو غير مستبدلة.

حسب الاستخدام هنا المصطلح "ألكوكسي alkoxy" يشير إلى مجموعات O- ألكيل O-alkyl groups، حيث ألكيل هي كما هو محدد أعلاه.

حسب الاستخدام هنا المصطلح "هالو ألكيل haloalkyl" يشير إلى مجموعات حلقية مشبعة أو ذات سلسلة مستقيمة أو متفرعة حيث يتم استبدال واحد أو أكثر من ذرات الهيدروجين بواسطة ذرة هالو halo atom، مثلا F أو CI، خصوصا F.

حسب الاستخدام هنا المصطلح "فلورو كربون fluorocarbon" يشير إلى هيدروكربون حيث يتم استبدال واحد أو أكثر من ذرات الهيدروجين بواسطة ذرة فلور.

حسب الاستخدام هنا المصطلح "فلورو كربيل fluorocarbyl" يشير إلى أي مجموعة تتضمن كربون، فلور وهيدروجين.

حسب الاستخدام هنا المصطلح "مادة خفض توتر سطحي من فلورو كربون fluorocarbonsurfactant" يشير إلى مركبات تخليقية عضوية كيماوية من الفلور organofluorine synthetic chemical compounds والتي لها العديد من ذرات الفلور؛ يمكن أن تكون معالجة بعديد فلورينات polyfluorinated أو بيرفلورينات perfluorinated، ويمكن أن تتضمن مجموعة رأسية كارهة للماء hydrophilic head group، مثلا CO_2H، SO_3H، OH، وذيل معالج بفلورينات كارهة للماء hydrophobic fluorinated tail.

حسب الاستخدام هنا المصطلح " أريل aryl " يشير إلى مجموعة تتضمن حلقة عطرية aromatic ring واحدة على الأقل. يتضمن المصطلح أريل أريل غير متجانس heteroaryl بالإضافة إلى أنظمة حلقة مدمجة fused ring systems حيث يتم دمج واحد أو أكثر من حلقة عطرية بحلقة سيكلو ألكيل cycloalkyl ring. يمكن أن تكون مجموعات الأريل مستبدلة أو غير مستبدلة.

حسب الاستخدام هنا المصطلح "أريل ألكيل arylalkyl" أو "أرالكيل aralkyl" يشير إلى مجموعة ألكيل كما هو مذكور أعلاه التي يتم استبدالها مع مجموعة أريل كما هو مذكور أعلاه.

حسب الاستخدام هنا المصطلح "أريل ألكنيل arylalkenyl" يشير إلى مجموعة ألكنيل كما هو موضح أعلاه التي يتم استبدالها مع مجموعة أريل كما هو مذكور أعلاه.

حسب الاستخدام هنا المصطلح "أريل أوكسي aryloxy" يشير إلى مجموعات O- أريل O-aryl groups، حيث أريل كما هو محدد أعلاه.

حسب الاستخدام هنا المصطلح "أريل ألكوكسي arylalkoxy" يشير إلى مجموعات O- أريل ألكيل O-arylalkyl groups، حيث أريل ألكيل هو كما هو محدد أعلاه.

حسب الاستخدام هنا المصطلح " أريل غير متجانس heteroaryl " يشير إلى مجموعة تتضمن حلقة عطرية واحدة على الأقل حيث يتم استبدال واحد أو أكثر من ذرات كربون حلقية ring carbon atoms بواسطة ذرة غير متجانسة hetero atom واحدة على الأقل مثل -O-، -N- أو -S-.

مجموعات الاستبدال substituents الاختيارية التي يمكن أن تكون موجودة على ألكيل، سيكلو ألكيل، ألكنيل ومجموعات ألكينيل بالإضافة إلى شق ألكيل أو ألكنيل من مجموعة أريل ألكيل أو مجموعة أريل ألكنيل على التوالي التي تتضمن C_{1-16} ألكيل C_{1-16} alkyl أو C_{1-16} سيكلو ألكيل C_{1-16} cycloalkyi حيث واحد أو أكثر من ذرات C غير متجاورة يمكن استبدالها بـ O، S، N، C=O و–COO–، مستبدلة أو غير مستبدلة C_{5-14} أريل C_{5-14} aryl، مستبدلة أو غير مستبدلة C_{5-14} أريل غير متجانس C_{5-14} heteroaryl، C_{1-16} ألكوكسي C_{1-16} alkoxy، C_{1-16} ألكيل ثيو C_{1-16} alkylthio، هالو ، مثلا فلور وكلور، سيانو cyano وأريل ألكيل.

<u>شرح مختصر للرسومات</u>

الشكل 1 عبارة عن مخطط لعملية وفقا للاختراع الحالي؛

الشكل 2 عبارة عن مخطط يبين نشاط البلمرة لعملية وفقا للاختراع باستخدام حفاز rac–إيثيلين–bis(4،5،6،7–تترا هيدرو –1–إنديل)زركونيوم داي كلوريد rac–ethylene–bis(4,5,6,7–tetrahydro–1–indenyl)zirconium dichloride غير مدعوم وعملية مقارنة باستخدام حفاز rac–إيثيلين–bis(4،5،6،7–تترا هيدرو –1–إنديل)زركونيوم داي كلوريد مدعوم؛

الشكل 3 عبارة عن مخطط يبين نشاط بلمرة لعملية وفقا للاختراع باستخدام حفاز n–bis–بيوتيل سيكلو بنتا داي ينيل زركونيوم داي كلوريد bis–n–butylcyclopentadienylzirconium dichloride حفاز وعملية مقارنة باستخدام حفاز n–bis–بيوتيل سيكلو بنتا داي ينيل زركونيوم داي كلوريد bis–n–butylcyclopentadienylzirconium dichloride مدعوم؛

الشكل 4أ عبارة عن صورة بالميكروسكوب لعينة غشاء رقيق مضغوط pressed thin film لبولي إيثيلين ثنائي النماذج تم إنتاجه بواسطة عملية بلمرة ثنائية النماذج وفقا للاختراع باستخدام حفاز n–bis–بيوتيل سيكلو بنتا داي ينيل زركونيوم داي كلوريد غير مدعوم؛

الشكل 4ب عبارة عن صورة خفيفة بالميكروسكوب لعينة غشاء رقيقة لبولي إيثيلين ثنائي النماذج تم إنتاجه بواسطة عملية بلمرة ثنائية النماذج مقارنة باستخدام حفاز n–bis–بيوتيل سيكلو بنتا داي ينيل زركونيوم داي كلوريد مدعوم.

<u>الوصف التفصيلي:</u>

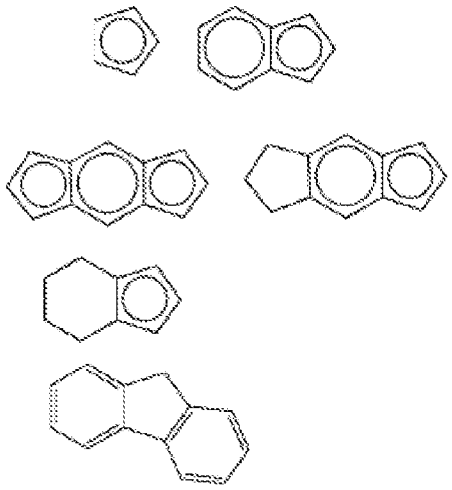
العملية وفقا للاختراع الحالي عبارة عن عملية بلمرة متعددة المراحل، حيث تتم بلمرة إيثيلين واختياريا مونومر ألفا–أوليفين مشترك a–olefin comonomer، في طور بلمرة أول لإنتاج بوليمر

إيثيلين أول وبعد ذلك، في وجود بوليمر إيثيلين الأول، يتم تنفيذ طور بلمرة ثانية مع إيثيلين واختياريا مونومر ألفا-أوليفين مشترك. يتم تنفيذ كل من أطوار البلمرة الأولى والثانية مع حفاز ميتالوسين غير مدعوم. بشكل مفيد لا يوجد انسداد للمفاعل، نشاط الحفاز غير المدعوم عالي والنشاط الكلي لعمليات البلمرة العالية. تم الحصول على بولي إيثيلين ثنائي النماذج بواسطة العملية وفقا للاختراع الحالي لها توزيع وزن جزيئي متعدد النماذج، وزن جزيئي عالي بشكل مدهش بمقدار على الأقل 50000 جم/مول وكثافة كلية، تعكس بنية الجسيم الجيدة، بمقدار على الأقل 250 جم/ديسيمتر^3. بالتالي يكون بولي إيثيلين ثنائي النماذج مناسبا للبثق لتكوين الأنابيب.

حفاز ميتالوسين

تقوم العملية وفقا للاختراع الحالي باستخدام حفاز ميتالوسين غير مدعوم. بالتالي لا تتضمن حفازات ميتالوسين وفقا للاختراع الحالي مادة حاملة مثل سيليكا أو ألومينا. يقوم وجود وسيلة دعم بإثارة عدد من المزايا التي تتضمن نشاط حفزي أعلى لكل مول من المعدن مقارنة بحفازات مدعومة supported catalysts. يقوم حفاز ميتالوسين غير المدعوم المستخدم في العملية وفقا للاختراع بإنتاج بولي إيثيلين ثنائي النماذج ذو وزن جزيئي أعلى، أقل $MFR_2/_5$ وكثافة كلية مقارنة بحفاز ميتالوسين المدعوم المناظر تحت الظروف نفسها. أيضا يقوم حفاز ميتالوسين غير المدعوم بشكل متوقع بإنتاج بولي إيثيلين ثنائي النماذج مع محتوى رماد منخفض ومحتويات جل منخفضة. بشكل مفيد بولي إيثيلين ثنائي النماذج الذي تم الحصول عليه في العملية مناسب لإنتاج الأنابيب.

حفاز ميتالوسين عبارة عن معقد من مجموعة 3 إلى 10 معادن لها اثنين على الأقل من مركبات ترابطية حيث كل من المركبات الترابطية يتضمن نظام pi متحرر الوضع لإلكترونات. بشكل مفضل المركب الترابطي ligand يتضمن مجموعة سيكلو بنتا داي ينيل cyclopentadienyl. يمكن أن يكون المركب الترابطي عبارة عن، مثلا، سيكلو بنتا داي ينيل مستبدل أو غير مستبدل، إندينيل indenyl مستبدل أو غير مستبدل، فلورينيل fluorenyl مستبدل أو غير مستبدل أو تترا هيدرو إندينيل tetrahydroindenyl مستبدل أو غير مستبدل. بالتالي تتضمن المركبات الترابطية المناسبة تلك الخاصة بالبنيات التالية، والتي يمكن أن يتم استبدالها اختياريا بـ:



تتضمن مركبات ميتالوسين سيكلو بنتا داي ينيل مستبدل أو غير مستبدل، يفضل إندينيل مستبدل أو غير مستبدل أو تترا هيدرو إندينيل مستبدل أو غير مستبدل مركبات ترابطية. يفضل تحديدا مركبات ميتالوسين يتضمن تترا هيدرو إندينيل مستبدل أو غير مستبدل مركبات ترابطية.

في مركبات ميتالوسين المفضلة للاستخدام في العملية وفقا للاختراع، توجد اثنين من المركبات الترابطية، اختياريا المتصلة بواسطة مجموعة تجسير bridging group. يمكن أن يكون نمط الاستبدال على المركبين الترابطيين هو نفسه أو مختلفا. يمكن أن تكون مركبات الميتالوسين المستخدم في الاختراع الحالي متناظرة أو غير متناظرة.

يتضمن الميتالوسين بشكل مفضل أيون معدني metal ion واحد على الأقل من مجموعة 3 إلى 10، بشكل أفضل مجموعة 4 إلى 6 وبشكل أفضل مجموعة 4. الأيون المعدني مرتبطة عند الطرف η بالإلكترون pi للمركبات الترابطية pi electrons of ligands. الأيونات المعدنية metal ions المفضلة مكونة بواسطة معدن مختار من Zr، Hf أو Ti، بشكل أفضل Zr أو Hf وبشكل أفضل Zr.

مركبات ميتالوسين المفضلة عبارة عن مركبات من الصيغة (I):

$$(Cp)_2L_nMX_2 \quad (I)$$

حيث كل Cp بشكل مستقل عبارة عن مجموعة حلقية cyclic group لها نظام متحرر الوضع لإلكترون pi؛ L عبارة عن جسر بمقدار 1-7 ذرات؛ n عبارة عن 0 أو 1؛

M عبارة عن معدن انتقالي لمجموعة 3 إلى 10، بشكل مفضل لمجموعة 4 إلى 6، بشكل أفضل مجموعة 4، مثلا Ti، Zr أو Hf، خصوصا Zr أو Hf وتحديدا Zr؛ وكل X بشكل مستقل عبارة عن سيجما-مركب ترابطي sigma-ligand.

في مركبات من الصيغة (I) Cp بشكل مفضل عبارة عن مركب ترابطي مستبدل أو غير مستبدل يتضمن مجموعة سيكلو بنتا داي ينيل واحدة على الأقل. بشكل أفضل Cp عبارة عن سيكلو بنتا داي ينيل مستبدل أو غير مستبدل، إندينيل مستبدل أو غير مستبدل أو تترا هيدرو إندينيل مستبدل أو غير مستبدل. بشكل أفضل Cp عبارة عن سيكلو بنتا داي ينيل، إندينيل أو تترا هيدرو إندينيل، كل منها مستبدل اختياريا كما هو محدد أعلاه. بشكل أفضل أيضا Cp عبارة عن تترا هيدرو إندينيل مستبدل أو غير مستبدل.

بشكل مفضل الواحد أو الأكثر من وحدات الاستبدال الاختيارية موجودة على مجموعات Cp بشكل مستقل مختار من هالوجين، هيدرو كربيل (مثلا C_{1-20} ألكيل C_{1-20} alkyl، C_{2-20} ألكنيل C_{2-20} alkenyl، C_{2-20} ألكينيل C_{2-20} alkynyl، C_{3-12} سيكلو ألكيل C_{3-12} cycloalkyi، C_{6-20} أريل C_{6-20} aryl، C_{7-20} أريل ألكيل C_{7-20} arylalkyl)، C_{3-12} سيكلو ألكيل والتي تحتوي على 1، 2، 3 أو 4 ذرات غير متجانسة في شق الحلقة ring moiety، C_{6-20} أريل غير متجانس C_{6-20} heteroaryl، C_{1-20} هالو ألكيل C_{1-20} haloalkyl، $-SiR"_3$، $-OSiR"_3$، $-SR"$، $-PR"$، $-OR"$ أو $-NR"_2$، حيث كل R" بشكل مستقل عبارة عن هيدروجين أو هيدرو كربيل، مثلا C_{1-20} ألكيل، C_{2-20} ألكنيل، C_{2-20} ألكينيل، C_{3-12} سيكلو ألكيل أو C_{6-20} أريل؛ أو

مثلا في حالة $-NR"_2$، مجموعتي الاستبدال R" يمكن أن تشكل حلقة، مثلا حلقة ذات خمس أو ست ذرات، بالإضافة إلى ذرة النيتروجين التي يتم إلحاقها بها.

في بعض المركبات المفضلة من الصيغة (I) يتم استبدال كل من Cp بواسطة 1، 2، 3 أو 4 مجموعات استبدال كما هو محدد أعلاه، بشكل مفضل 1، 2 أو 3 مجموعات استبدال وبشكل أفضل 20 1 أو 2 مجموعات استبدال، مثلا 1 مجموعة استبدال. مجموعات الاستبدال المفضلة مختارة من C_{1-20} ألكيل، C_{6-20} أريل، C_{7-20} أريل ألكيل (حيث يتم استبدال حلقة الأريل فقط أو كجزء من شق آخر كما هو مشار إليه أعلاه)، $-OSiR"_3$، حيث R" بشكل مستقل عبارة عن هيدروجين أو هيدرو كربيل، مثلا C_{1-20} ألكيل ، C_{2-20} ألكنيل، C_{2-20} ألكينيل، C_{3-20} سيكلو ألكيل أو C_{6-20} أريل؛ أو مثلا في حالة $-NR"_2$، مجموعتي الاستبدال R" يمكن أن تشكل حلقة، مثلا حلقة ذات خمس أو ست ذرات، بالإضافة إلى ذرة النيتروجين التي يتم إلحاقها بها. يفضل تحديدا C_{1-20} ألكيل مجموعة استبدال. يفضل تحديدا ميثيل Methyl، إيثيل ethyl، بروبيل propyl (مثلا n-بروبيل n-propyl)،

بيوتيل butyl (مثلا n-بيوتيل n-butyl)، بنتيل pentyl (مثلا n-بنتيل n-pentyl) وهكسيل hexyl (مثلا n-هكسيل n-hexyl). في مركبات أخرى مفضلة من الصيغة (I) كل Cp غير مستبدلة.

في بعض المركبات المفضلة من الصيغة (I) n عبارة عن 0، أي لا يوجد جسر بين مركبات ترابطية. في مركبات أخرى مفضلة من الصيغة (I) n عبارة عن 1.

في مركبات من الصيغة (I) عندما تكون n عبارة عن 1، L بشكل مفضل عبارة عن جسر بمقدار 1-4 ذرات C و0-4 ذرات غير متجانسة، حيث يمكن أن تكون الذرات غير المتجانسة، مثلا عبارة عن Si، Ge و/أو O، حيث يمكن أن تحمل كل من ذرات الجسر bridge atoms بشكل مستقل مجموعات استبدال (مثلا C_{1-20} ألكيل، تراي (C_{1-20} ألكيل)سيليل tri(C_{1-20} alkyl)silyl، تراي (C_{1-20} ألكيل)سيلوكسي tri(C_{1-20} alkyl)siloxy أو C_{6-20} مجموعات أريل استبدال C_{6-20} aryl substituents)؛ أو جسر بمقدار 1-3، مثلا واحد أو اثنين من الذرات غير المتجانسة، مثل ذرة Si، Ge و/أو O، مثلا $-SiR''_2$، حيث كل R'' بشكل مستقل عبارة عن C_{1-20} ألكيل، C_{3-12} سيكلو ألكيل، C_{6-20} أريل أو تراي (C_{1-20} ألكيل)سيليل، مثل تراي ميثيل سيليل trimethylsilyl. بشكل أفضل L إن وجد (أي n عبارة عن 1) عبارة عن ميثيلين methylene، إيثيلين ethylene أو جسر سيليل silyl bridge، حيث يمكن استبدال سيليل كما هو محدد أعلاه. بشكل أفضل عند وجود L تكون عبارة عن ميثيلين أو جسر إيثيلين ethylene bridge وخصوصا بشكل مفضل جسر إيثيلين.

في مركبات من الصيغة (I) M بشكل مفضل عبارة عن مجموعة 4 معدن انتقالي، مثلا Ti، Zr أو Hf، خصوصا Zr أو Hf وتحديدا Zr. يتم التحكم في حالة أكسدة oxidation state الأيون المعدني أساسا بواسطة طبيعة الأيون المعدني محل الاستفهام واستقرار حالات الأكسدة الفردية لكل أيون معدني. بشكل مفضل، مع ذلك، سوف يكون الأيون المعدني في حالة الأكسدة 3+ أو 4+، وخصوصا 4+.

في مركبات من الصيغة (I) كل X بشكل مستقل بشكل مفضل عبارة عن H، هالوجين، C_{1-20}ألكيل، C_{1-20} ألكوكسي، C_{2-20} ألكنيل، C_{2-20} ألكينيل، C_{3-12} سيكلو ألكيل ، C_{6-20} أريل، C_{6-20} أريل أوكسي، C_{7-20} أريل ألكيل، C_{7-20} أريل ألكنيل، $-SR''$، $-PR''$، SiR''_3، $OSiR''_3-$، NR''_2- أو CH_2Y- حيث Y عبارة عن C_{6-20} أريل، C_{6-20} أريل غير متجانس، C_{1-20} ألكوكسي، C_{6-20} أريل أوكسي، $-NR''_2$، $-SR''$، $-PR''_3$، $-SiR''_3$، أو $-OSi''_3$ وحيث كل R'' بشكل مستقل عبارة عن هيدروجين أو هيدرو كربيل، مثلا C_{1-20} ألكيل، C_{2-20} ألكنيل، C_{2-20} ألكينيل، C_{3-20} سيكلو ألكيل أو

C_{6-20} أريل؛ أو مثلا في حالة $-NR"_2$، مجموعتي الاستبدال "R يمكن أن تشكل حلقة، مثلا حلقة ذات خمس أو ست ذرات، بالإضافة إلى ذرة النيتروجين التي يتم إلحاقها بها. بشكل مفضل X عبارة عن هالوجين، C_{1-20}ألكيل، C_{1-20}ألكوكسي، C_{6-20} أريل، C_{7-20} أريل ألكنيل أو $NR"_2$ كما هو محدد أعلاه، مثلا $-N(C_{1-20}$ ألكيل $)_2$. بشكل أفضل كل X عبارة عن هاليد، تحديدا بشكل مفضل CI.

بشكل مفضل المركبات الترابطية الموجودة على ميتالوسين متطابقة. بشكل مفضل المركبات الترابطية موجودة في مواضع متكافئة equivalent positions على كل حلقة. بشكل مفضل مركبات ميتالوسين وفقا للاختراع موجودة في الصورة الراسيمية.

ثمة مجموعة فرعية واحدة مفضلة لمركبات ميتالوسين هي تلك من الصيغة (II):

حيث

M عبارة عن معدن انتقالي لمجموعة 4 إلى 6، مثل مجموعة 4، مثلا Ti، Zr أو Hf، خصوصا Zr أو Hf وتحديدا Hf كل X بشكل مستقل عبارة عن سيجما-مركب ترابطي، بشكل مفضل هالوجين، C_{1-20} ألكيل ، C_{1-20} ألكوكسي، C_{6-20} أريل، C_{7-20} أريل ألكنيل أو $-NR"_2$ كما هو محدد أعلاه، مثلا $-N(C_{1-20}$ ألكيل $)_2$؛ R^1 و$R^{1'}$ كل منها بشكل مستقل عبارة عن هيدرو كربيل (مثلا C_{1-20} مجموعة هيدرو كربيل مثل C_{1-20} ألكيل ، C_{2-20} ألكنيل، C_{2-20} ألكينيل، C_{3-20} سيكلو ألكيل، C_{3-20} سيكلو ألكنيل، C_{6-20} أريل، C_{7-20} ألكيل أريل أو C_{7-20} أريل ألكيل)؛ و

R^2، $R^{2'}$، R^3، $R^{3'}$، R^4، $R^{4'}$، R^5 و$R^{5'}$ كل منها بشكل مستقل عبارة عن H أو C_{1-20} هيدرو كربيل.

في المركبات المفضلة من الصيغة (II) M عبارة عن مجموعة 4 معدن انتقالي، مثلا Ti، Zr أو Hf، خصوصا Zr أو Hf وتحديدا Hf.

في المركبات المفضلة من الصيغة (II) X بشكل مفضل عبارة عن H، هالوجين، C_{1-20} ألكيل، C_{1-20} ألكوكسي، C_{2-20} ألكنيل، C_{2-20} ألكينيل، C_{3-12}-سيكلو ألكيل، C_{6-20} أريل، C_{6-20} أريل أوكسي، C_{7-20} أريل ألكيل، C_{7-20} أريل ألكنيل، $-SR"$، $-PR"_3$، $-SiR"_3$، $-OSiR"_3$، $-NR"_2$ أو $-CH_2-Y$، حيث Y عبارة عن C_{6-20} أريل، C_{6-20} أريل غير متجانس، C_{1-20} ألكوكسي، C_{6-20} أريل أوكسي، $NR"_2$، $-SR"$، $-PR"_3$، $-SiR"_3$، أو $-OSiR"_3$ وحيث كل "R بشكل مستقل عبارة عن هيدروجين أو هيدرو كربيل، مثلا C_{1-20} ألكيل ، C_{2-20} ألكنيل، C_{2-20} ألكينيل، C_{3-12} سيكلو ألكيل أو C_{6-20} أريل؛ أو مثلا في حالة $-NR"_2$، مجموعتي الاستبدال "R يمكن أن تشكل حلقة، مثلا حلقة ذات خمس أو ست ذرات، بالإضافة إلى ذرة النيتروجين التي يتم إلحاقها بها. بشكل مفضل X عبارة عن هالوجين،

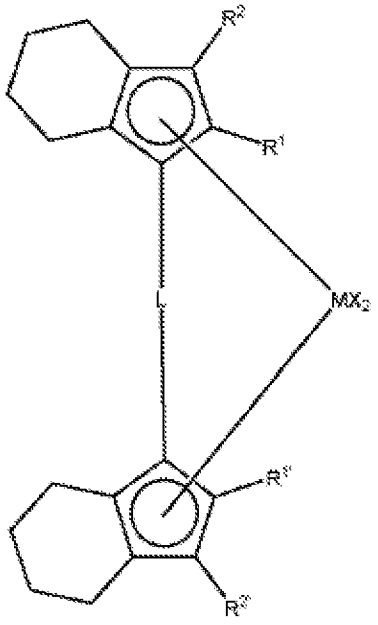
C_{1-20} ألكيل ، C_{1-20} ألكوكسي، C_{6-20} أريل، C_{7-20} أريل ألكنيل أو $-NR"_2$ كما هو محدد أعلاه، مثلا $-N(C_{1-20}$ ألكيل$)_2$. بشكل أفضل كل X عبارة عن هاليد، تحديدا بشكل مفضل CI.

في المركبات المفضلة من الصيغة (II)، R^1 و$R^{1'}$ كل منها بشكل مستقل عبارة عن مجموعات C_{1-20} هيدرو كربيل وبشكل أفضل مجموعات C_{1-20} ألكيل أو مجموعات C_{6-20} أريل، بشكل أفضل مجموعات C_{1-20} ألكيل. بشكل أفضل أيضا R^1 وR^1 عبارة عن مجموعات C_{1-10} ألكيل وخصوصا بشكل مفضل مجموعات C_{1-6} ألكيل. مجموعات هيدرو كربيل المفضلة خصيصا هي ميثيل methyl، إيثيل ethyl، بروبيل propyl، أيزو بروبيل isopropyl، n-بيوتيل n-butyl، ترتبيوتيل tertbutyl، فينيل phenyl أو بنزيل benzyl.

في المركبات المفضلة من الصيغة (II)، R^2، $R^{2'}$، R^3، $R^{3'}$، R^4، $R^{4'}$، R^5 و$R^{5'}$ كل منها بشكل مستقل عبارة عن H.

في المركبات المفضلة من الصيغة (II) X عبارة عن H، هالوجين، C_{1-20} ألكيل، C_{1-20} ألكوكسي، C_{2-20} ألكنيل، C_{2-20} ألكينيل، C_{3-12}-سيكلو ألكيل، C_{6-20} أريل، C_{6-20} أريل أوكسي، C_{7-20} أريل ألكيل، C_{7-20} أريل ألكنيل، $-SR"$، $-PR"_3$، $-SiR"_3$، $-OSiR"_3$، $-NR"_2$ أو $-CH_2-Y$، حيث Y عبارة عن C_{6-20} أريل، C_{6-20} أريل غير متجانس، C_{1-20} ألكوكسي، C_{6-20} أريل أوكسي، $NR"_2$، $-SR"$، $-PR"_3$، $-SiR"_3$، أو $-OSiR"_3$ وحيث كل "R بشكل مستقل عبارة عن هيدروجين أو هيدرو كربيل، مثلا C_{1-20} ألكيل، C_{2-20} ألكنيل، C_{2-20} ألكينيل، C_{3-12} سيكلو ألكيل أو C_{6-20} أريل؛ أو مثلا في حالة $-NR"_2$، مجموعتي الاستبدال "R يمكن أن تشكل حلقة، مثلا حلقة ذات خمس أو ست ذرات، بالإضافة إلى ذرة النيتروجين التي يتم إلحاقها بها. بشكل مفضل X عبارة عن هالوجين، C_{1-20} ألكيل، C_{1-20} ألكوكسي، C_{6-20} أريل، C_{7-20} أريل ألكنيل أو $-NR"_2$ كما هو محدد أعلاه، مثلا $-N(C_{1-20}$ ألكيل$)_2$. بشكل أفضل كل X عبارة عن هاليد، تحديدا بشكل مفضل CI.

المجموعة الفرعية المفضلة أكثر من مركبات ميتالوسين هي تلك من الصيغة (III):



(III)

حيث

M عبارة عن معدن انتقالي من المجموعة 4 إلى 6، مثل مجموعة 4، مثلا Ti، Zr أو Hf، خصوصا Zr أو Hf وتحديدا Zr كل X بشكل مستقل عبارة عن سيجما-مركب ترابطي، بشكل مفضل هالوجين، C_{1-20} ألكيل، C_{1-20} ألكوكسي، C_{6-20} أريل، C_{7-20} أريل ألكنيل أو $-NR"_2$ كما هو محدد أعلاه، مثلا $-N(C_{1-20}$ ألكيل$)_2$؛

R^1، R^2 $R^{1'}$، $R^{2'}$، كل منها بشكل مستقل عبارة عن H أو C_{1-20} هيدرو كربيل (مثلا C_{1-20} مجموعة هيدرو كربيل مثل C_{1-20} ألكيل، C_{2-20} ألكنيل، C_{2-20} ألكينيل، C_{3-20} سيكلو ألكيل، C_{3-20} سيكلو ألكنيل، C_{6-20} أريل، C_{7-20} ألكيل أريل أو C_{7-20} أريل ألكيل)؛ و

L عبارة عن جسر بمقدار 1-4 ذرات C و0-4 ذرات غير متجانسة، حيث يمكن أن تكون الذرات غير المتجانسة مثلا عبارة عن ذرة Si، Ge و/أو O، حيث يمكن أن تحمل كل من ذرات الجسر بشكل مستقل مجموعات استبدال، مثل C_{1-20} ألكيل، تراي (C_{1-20} ألكيل)سيليل، تراي (C_{1-20} ألكيل)سيلوكسي tri(C_{1-20} alkyl)siloxy أو C_{6-20} مجموعات أريل استبدال)؛ أو جسر بمقدار 1-3، مثلا واحد أو اثنين من، ذرات غير متجانسة، مثل ذرة سيليكون silicon، جرمانيوم germanium و/أو أوكسيجين oxygen، مثلا $-SiRV$، حيث كل "R بشكل مستقل عبارة عن وحدات بنائية C_{1-20} ألكيل، C_{3-12} سيكلو ألكيل، C_{6-20} أريل أو تراي (C_{1-20} ألكيل)سيليل، مثل تراي ميثيلسيليل.

في مركبات مفضلة من الصيغة (III) M عبارة عن مجموعة 4 معدن انتقالي، مثلا Ti، Zr أو Hf، خصوصا Zr أو Hf وتحديدا Zr.

في المركبات المفضلة من الصيغة (III) X بشكل مفضل عبارة عن H، هالوجين، C_{1-20} ألكيل، C_{1-20} ألكوكسي، C_{2-20} ألكنيل، C_{2-20} ألكينيل، C_{3-12} -سيكلو ألكيل، C_{6-20} أريل، C_{6-20} أريل أوكسي، C_{7-20} أريل ألكيل، C_{7-20} أريل ألكنيل، -SR"، $-PR"_3$، $-SiR"_3$ - $OSiR"_3$، $-NR"_2$ أو $-CH_2-Y$، حيث Y عبارة عن C_{6-20} أريل، C_{6-20} أريل غير متجانس، C_{1-20} ألكوكسي، C_{6-20} أريل أوكسي، $NR"_2$، -SR"، $-PR"_3$، $-SiR"_3$، أو $-OSiR"_3$ وحيث كل "R بشكل مستقل عبارة عن هيدروجين أو هيدرو كربيل، مثلا C_{1-20} ألكيل، C_{2-20} ألكنيل، C_{2-20} ألكينيل، C_{3-12} سيكلو ألكيل أو C_{6-20} أريل ؛ أو مثلا في حالة $-NR"_2$، مجموعتي الاستبدال "R يمكن أن تشكل حلقة، مثلا حلقة ذات خمس أو ست ذرات، بالإضافة إلى ذرة النيتروجين التي يتم إلحاقها بها. بشكل مفضل، X عبارة عن هالوجين، C_{1-20} ألكيل، C_{1-20} ألكوكسي، C_{6-20} أريل، C_{7-20} أريل ألكنيل أو $-NR"_2$ كما هو محدد أعلاه، مثلا $-N(C_{1-20}$ ألكيل$)_2$. بشكل أفضل كل X عبارة عن هاليد، تحديدا بشكل مفضل CI.

في المركبات المفضلة من الصيغة (III)، R^1، R^1، R^2، $R^{2'}$ كل منها بشكل مستقل عبارة عن H.

في المركبات المفضلة من الصيغة (III)، L عبارة عن ميثيلين، إيثيلين أو جسر سيليل، حيث يمكن استبدال سيليل كما هو محدد أعلاه، مثلا (داي ميثيل dimethyl)=Si، (ميثيل فينيل methylphenyl)=Si، (ميثيل سيكلو هكسيل)سيليل methyylcyclohexyl)silyl) = أو (تراي ميثيل سيليل ميثيل trimethylsilylmethyl)=Si. بشكل أفضل عند وجود L سوف تكون عبارة عن ميثيلين أو جسر إيثيلين.

تحديدا تتضمن مركبات ميتالوسين المفضلة $(nBuCp)_2ZrC12$، $(lnd)_2ZrC12$ و-Et-(تترا هيدرو إندينيل)$ZrC12_2$، (تترا هيدرو إندينيل)$ZrC12_2$، $(lnd)_2ZrC12-Et$، $(nBuCp)_2HfC12$،

يفضل تحديدا $(lnd)_2HfC12$ و-Et-(تترا هيدرو إندينيل)$HfC12_2$، (تترا هيدرو إندينيل)$HfC12_2$ و$(lnd)_2HfC12-Et$. $(nBuCp)_2HfCl2$، $(lnd)_2ZrC12$ و-Et-(تترا هيدرو إندينيل)$ZrC12_2$. يفضل تحديدا Et-(تترا هيدرو إندينيل)$ZrC12_2$.

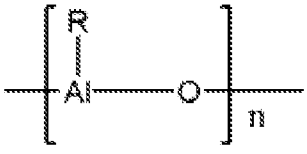
تحضير يمكن تنفيذ مركبات ميتالوسين وفقا لـ أو بشكل ينظار الطرق المعروفة في المجال والمعروفة للخبراء. يمكن تخليق المركبات الترابطية المطلوبة لتكوين مركبات ميتالوسين وفقا للاختراع بواسطة أي عملية وسوف يكون الخبير في المجال قادرا على اختراع بروتوكول تخليقية لتصنيع المركبات الترابطية الضرروية.

يتم إنتاج الحفاز بشكل مفضل دون استخدام مادة خافضة للتوتر السطحي فلورو كربون fluorocarbonsurfactant أو فلورو كربون fluorocarbon.

حفاز مشترك

في العملية وفقا للاختراع الحالي يمكن استخدام حفاز مشترك بشكل مفضل عبارة عن بالإضافة إلى حفاز ميتالوسين. يمكن أن يكون الحفاز المشترك، مثلا، عبارة عن ألومينوكسان aluminoxane، بوران borane أو بورات borate. بشكل مفضل الحفاز المشترك بشكل مفضل عبارة عن حفاز ألومينوكسان مشترك aluminoxane cocatalyst. بشكل مفضل يتم تخفيف ألومينوكسان في C_{3-10} ألكان مشبع C_{3-10} saturated alkane أو هيدروكربون عطري aromatic hydrocarbon. بشكل أفضل يتم تخفيف ألومينوكسان في C_{4-10} ألكان مشبع أو تولوين toluene. يمكن إضافة الحفاز المشترك إلى المفاعل بالإضافة إلى حفاز ميتالوسين أو كتيار تغذية منفصل. بشكل مفضل يتم تخفيف خليط من ألومينوكسان وميتالوسين في C_{3-10} ألكان مشبع أو هيدروكربون عطري وتتم تغذيتها إلى المفاعل. بشكل أفضل يتم تخفيف خليط من ألومينوكسان وميتالوسين في C_{4-10} ألكان مشبع أو تولوين وتتم تغذيتها إلى المفاعل. عندما يكون المذيب عبارة عن C_{3-10} ألكان مشبع بشكل مفضل المذيب مختار من بروبان propane، أيزو بيوتان isobutane، هكسان hexane وسيكلو هكسان cyclohexane. عندما يكون مذيب عبارة عن C_{4-10} ألكان مشبع بشكل مفضل المذيب مختار من هكسان وسيكلو هكسان.

حفاز ألومينوكسان مشترك بشكل مفضل عبارة عن مركب أوليجومري oligomeric. بشكل مفضل حفاز ألومينوكسان مشترك من الصيغة (IV):



(IV)

حيث

n عبارة عن 1 إلى 20، بشكل أفضل 3 إلى 20 وبشكل أفضل 6 إلى 20؛ و

R عبارة عن C_{1-10} ألكيل (بشكل مفضل C_{1-5} ألكيل)، C_{3-10} سيكلو ألكيل، C_{7-12} أرألكيل، C_{7-12} ألك أريل، فينيل أو نافثيل naphthyl.

يتم تكوين مركبات ألومينوكسان Aluminoxanes على التحليل المائي الجزئي partial hydrolysis لمركبات ألومنيوم عضوية organoaluminum compounds، مثلا تلك الخاصة بالصيغة AIR^3، AIR^2Y و $A12R^3Y3$ حيث يمكن أن تكون R عبارة عن، مثلا، C_{1-10} ألكيل، بشكل مفضل C_{1-5} ألكيل ، C_{3-10} سيكلو ألكيل، C_{7-12} أرألكيل، C_{7-12} ألك أريل، فينيل أو نافثيل، حيث Y عبارة عن هيدروجين، هالوجين (بشكل مفضل كلور chlorine أو بروم bromine)، أو C_{1-10} ألكوكسي (بشكل مفضل ميثوكسي methoxy أو إيثوكسي ethoxy). مركبات ألومينوكسان التي تحتوي على الأوكسيجين الناتج بشكل عام ليس موجودة في مركبات نقية pure compounds ولكن خلطات من أوليجومرات oligomers من الصيغة (IV).

بشكل أفضل ألومينوكسان عبارة عن جزيء شبيه بقفص (مثلا متعدد الحلقة)،

مثلا مع صيغة قريبة $(Al_{1-4}R_{0.8}O)_n$ حيث n عبارة عن 10–60 و R عبارة عن مجموعة ألكيل، مثلا مجموعة C_{1-20} ألكيل. في مركبات ألومينوكسان المفضلة R عبارة عن مجموعة C_{1-8} ألكيل، مثلا ميثيل.

ميثيل ألومينوكسان Methylaluminoxane (MAO) عبارة عن خليط من أوليجومرات ذات توزيع أوزان جزيئية، بشكل مفضل مع متوسط وزن جزيئي بمقدار 700 إلى 1500. ميثيل ألومينوكسان عبارة عن ألومينوكسان مفضلة للاستخدام في نظام الحفاز. حيث مركبات ألومينوكسان المستخدمة في العملية وفقا للاختراع كحفازات مشتركة cocatalysts ليست مركبات نقية بسبب طريقة تحضيرها، تقوم مولية ألومينوكسان هنا بناء على محتوى الألومينيوم الخاصة بها. نسبة Al في ألومينوكسان إلى الأيون المعدني لميتالوسين بشكل مفضل تكون في النطاق 20:1 إلى 1000:1 مول/مول، بشكل مفضل 50:1 إلى 500:1، خصوصا 100:1 إلى 200:1 مول/مول.

يمكن تعديل ألومينوكسان مع ألومنيوم ألكيل أو مركب ألومنيوم ألكوكسي. خصوصا مركبات مفضلة معدلة عبارة عن ألومنيوم ألكيل aluminium alkyls، تحديدا، ألومنيوم تراي ألكيل aluminium trialkyls مثل تراي ميثيل ألومنيوم trimethyl aluminium، تراي إيثيل ألومنيوم triethyl aluminium وتراي أيزو بيوتيل ألومنيوم tri isobutyl aluminium. تراي ميثيل ألومنيوم مفضل تحديدا. مركبات ميتالوسين المفضلة وحفازات مشتركة وفقا للاختراع الحالي ليست معدلة مع مركب ألومنيوم عضوي organoaluminium compound.

مركبات ألومينوكسان، مثل ميثيل ألومينوكسان، المناسبة لتحضير أنظمة الحفاز الموضحة هنا متاحة تجاريا، مثلا من Albemarle and Chemtura. من الممكن توليد المادة المنشطة activator في الموقع، مثلا بواسطة التميه البطيء لتراي ميثيل ألومنيوم داخل مسام المادة الحاملة. هذه العملية معروفة جيدا في المجال.

عملية البلمرة متعددة المراحل العامة

العملية وفقا للاختراع الحالي عبارة عن عملية بلمرة متعددة المراحل. بشكل مفضل العملية يتضمن اثنين أو ثلاثة من المراحل أو الخطوات وبشكل أفضل اثنين من المراحل أو الخطوات. بشكل مفضل يتم تنفيذ كل مرحلة أو خطوة من عملية متعددة المراحل في مفاعل مختلف. بشكل مفضل العملية شبه مستمرة أو مستمرة. بشكل أفضل العملية مستمرة.

في العملية وفقا للاختراع الحالي، يمكن تنفيذ كل طور بلمرة في ملاط، ظروف انشطارية أو طور غازي gas phase. في عمليات مفضلة وفقا للاختراع، مع ذلك، على الأقل يتم تنفيذ طور البلمرة الأول في ظروف ملاط. في عمليات مفضلة أخرى وفقا للاختراع، يتم تنفيذ مرحلة البلمرة الثانية في ملاط، ظروف انشطارية أو طور غازي وبشكل أفضل في ظروف ملاط. في عمليات مفضلة أخرى أيضا وفقا للاختراع، يتم تنفيذ طور البلمرة الثالث (إن وجدت) في ملاط، ظروف انشطارية أو طور غازي وبشكل أفضل في ظروف ملاط.

تتضمن عمليات البلمرة المناسبة، مثلا، عملية مفاعل ملاط حاوية Hostalen tank slurry reactor ذات مراحل (حيث يمر نظام الحفاز والبوليمر بشكل متتابع من مفاعل إلى مفاعل) للبولي إيثيلين بواسطة LyondellBasell، عملية مفاعل ملاط حاوية LyondellBasell–Maruzen ذات مراحل للبولي إيثيلين، عملية مفاعل ملاط حاوية Mitsui ذات مراحل للبولي إيثيلين بواسطة Mitsui، عملية بولي إيثيلين ملاط سى بى سى CPC أحادي الحلقة بواسطة Chevron Phillips، عملية ملاط حلقية loop slurry process ذات مراحل Innovene بواسطة Ineos، عملية ملاط حلقية ذات مراحل Borstar وعملية مفاعل طور غازي gas phase reactor لبولي إيثيلين بواسطة عملية طور غازي وحلقة (كلية) لملاط loop slurry (bulk) سفيرول بولي بروبيلين ذات مراحل بواسطة LyondellBasell.

تم تحديد الظروف الخاصة بتنفيذ ملاطات البلمرة في المجال. يتم تنفيذ البلمرة بشكل مفضل في حلقة دائرية تقليدية أو مفاعلات ذات حاوية مقلبة، بشكل مفضل في مفاعلات ذات حاوية مقلبة stirred tank reactors.

درجة حرارة التفاعل بشكل مفضل في النطاق 30 إلى 120 °م، مثلا 50 إلى 100 °م. سوف يكون ضغط التفاعل بشكل مفضل في نطاق 1 إلى 100 بار (100 حتى 10.000 كيلو باسكال)، مثلا 5 إلى 70 بار (500 حتى 7000 كيلو باسكال) أو 2 إلى 50 بار (200 حتى 5000 كيلو باسكال). الوقت الكلي المتبقي في المفاعلات بشكل مفضل في النطاق 0.2 إلى 6 ساعات، مثلا 0.5 إلى 1.5 ساعات.

سوف يكون المخفف diluent المستخدم لملاطات البلمرة بشكل عام عبارة عن هيدروكربون أليفاتي aliphatic hydrocarbon لها نقطة غليان في نطاق -70 إلى 100 °م. المخفف بشكل مفضل عبارة عن هيدروكربون ذو 3 - 10 ذرات كربون. بشكل مفضل، سوف يكون عبارة عن n-هكسان أو أيزو بيوتان isobutane. الأفضل، هو عبارة عن n-هكسان.

تلك الظروف الخاصة بتنفيذ بلمرة الطور الغازي معروفة جيدا في المجال. يتم تنفيذ البلمرة بشكل مفضل في مفاعلات الطور الغازي التقليدية مثل الطبقة المميعة بواسطة تغذية الغاز أو في طبقة مثارة ميكانيكية mechanically agitated bed، أو في عملية ذات طبقة دوارة circulating bed.

درجة حرارة تفاعل الطور الغازي بشكل مفضل في النطاق 30 إلى 120 °م، مثلا 50 إلى 100 °م. الضغط القياسي gauge pressure الكلي بشكل مفضل تكون في النطاق 1 إلى 100 بار (100 حتى 10.000 كيلو باسكال)، مثلا 10 إلى 40 بار (1000 حتى 4000 كيلو باسكال). الضغط الجزئي للمونومر الكلي بشكل مفضل في النطاق 2 إلى 20 بار (200 حتى 2000 كيلو باسكال)، مثلا 3 إلى 10 بار (300 حتى 1000 كيلو باسكال). وقت البقاء في كل مفاعل طور غازي بشكل مفضل تكون في النطاق 0.3 إلى 7 ساعات، بشكل أفضل 0.5 إلى 4 ساعات، بشكل أفضل 0.7 إلى 3 ساعات، مثلا 0.9 إلى 2 ساعات.

تتم تغذية الهيدروجين بشكل مفضل أيضا إلى مفاعل الطور الغازي لتعمل كمنظم regulator للوزن الجزيئي. بشكل مفضل تتم تغذية النيتروجين أيضا إلى مفاعل الطور الغازي. وهي تعمل كنضح غازي flushing gas.

بشكل مفضل تتم أيضا تغذية C_{3-8} هيدروكربون مشبع saturated hydrocarbon في مفاعل الطور الغازي. تحديدا بشكل مفضل تتم تغذية C_{3-6} ألكان (مثلا بروبان، n-بيوتان) إلى المفاعل. وهي تعمل إلى زيادة فعالية نقل الحرارة، وبالتالي إزالة الحرارة بفاعلية من داخل المفاعل.

بغض النظر عن ظروف البلمرة، إن وجدت، مونومر ألفا-أوليفين مشترك بشكل مفضل عبارة عن ألفا أوليفين ذو 3 - 10 ذرات كربون. بشكل مفضل، يكون عبارة عن بروبيلين، 1-بيوتين -1 butene، 1-بنتين 1-pentene، 4-ميثيل-بنتين-1 4-methyl-pentene-1، n-هكسين n-hexene أو n-أوكتين n-octene. في بلمرة الملاط إذا كان المخفف عبارة عن n-هكسان، بعدذ لك بشكل مفضل يكون المونومر المشترك عبارة عن بروبيلين، 1-بيوتين، 1-بنتين أو 4-ميثيل-بنتين-1. بشكل أفضل، المونومر المشترك عبارة عن 1-10 بيوتين أو 1-بنتين والأفضل تكون عبارة عن 1-بيوتين.

تتم تغذية الهيدروجين بشكل مفضل عبارة في واحد على الأقل من، وبشكل مفضل كل، المفاعلات لتعمل كمنظم للوزن الجزيئي. بشكل مفضل يتم تنفيذ طور البلمرة الأول في وجود هيدروجين وتحديدا بشكل مفضل في وجود مستوى عالي نسبيا من الهيدروجين. تبلغ نسبة الهيدروجين وإيثيلين في المفاعل الأول بشكل مفضل عبارة عن 0.1-10 مول/كيلو مول وبشكل أفضل 0.2 إلى 4 مول/كيلو مول. يمكن تنفيذ طول البلمرة الثاني في وجود أو غياب الهيدروجين. أي طور بلمرة إضافي (ثالث) يمكن تنفيذه في وجود أو غياب هيدروجين. عند الاستخدام في طور البلمرة الثانية أو الإضافي (مثلا الثالث)، سوف يكون الهيدروجين موجود بشكل مفضل في مستوى أقل مما في طور البلمرة الأول. عند الاستخدام في مرحلة البلمرة الثانية أو الإضافية (مثلا الثالث)، تبلغ نسبة هيدروجين وإيثيلين بشكل مفضل عبارة عن 0 إلى 0.1:1 مول/كيلو مول وبشكل أفضل 0 إلى 0.2:1 مول/كيلو مول.

ثمة ميزة مهمة لاستخدام حفاز ميتالوسين في البلمرة وهي أن هناك حاجة لكمية منخفضة جدا من الهيدروجين في المفاعل لإنتاج نفس مؤشر صهارة البوليمر مقارنة بحفازات ناتا زيجلر. وهذا بسبب التحول العالي للهيدروجين بواسطة حفازات ميتالوسين مقارنة بحفازات ناتا زيجلر. خصوصا في مرحلة المفاعل الأول، حيث يتم إنتاج مؤشر الصهر العالي بشكل مثالي، يمكن استخدام الضغط الجزئي المنخفض جدا للهيدروجين مع حفاز ميتالوسين والذي يسمح باستخدام ضغط الإيثيلين الزائد في مفاعل، وبالتالي يتم تحقيق أعلى معدل إنتاج مع معدل تغذية feed rate

منخفض للحفاز، وبالتالي تقليل الحفاز. وهذا مهم خصوصا في عمليات حيث يتم استخدام قيم الضغط الكلية المنخفضة للمفاعل (مثلا Hostalen، Mitsui CX).

استخدام المستوى المنخفض للهيدروجين في المفاعل الأول يعني أيضا أن هناك مستوى منخفض من الهيدروجين لتتم إزالته قبل بدء مرحلة المفاعل الثانية. بالتالي، استخدام حفاز ميتالوسين رخيص يعني، عملية بسيطة لنظام فصل هيدروجين (عند الحاجة) ونسب خفض منخفضة/احتجاز للمواد القيمة مثل إيثيلين وسائل الملاط المتطاير volatile slurry liquid.

في العملية وفقا للاختراع، يتم تحضير محلول من حفاز ميتالوسين غير مدعوم واختياريا حفاز مشترك (مثلا ألومينوكسان) في مذيب أوليا. بشكل مفضل يتم تحضير محلول منفصل من حفاز مشترك (مثلا ألومينوكسان) في مذيب.

بشكل مفضل يتم استخدام محلول من حفاز ميتالوسين غير مدعوم في مذيب. بشكل مفضل يتم استخدام محلول من حفاز مشترك (مثلا ألومينوكسان) في مذيب. بشكل مفضل المذيب الخاص بكل من المحاليل عبارة عن C_{3-10} ألكان مشبع أو هيدروكربون عطري. عندما يكون المذيب عبارة عن هيدروكربون عطري بشكل مفضل يكون المذيب مختارا من تولوين، بنزين benzene، إيثيل بنزين ethylbenzene، بروبيل بنزين propylbenzene، بيوتيل بنزين butylbenzene وزيلين xylene. تولوين هو المذيب المفضل. عندما يكون المذيب عبارة عن C_{3-10} ألكان مشبع يكون المذيب بشكل مفضل مختار من بروبان، أيزو بيوتان، هكسان وسيكلو هكسان cyclohexane. عندما يكون مذيب عبارة عن C_{3-10} ألكان مشبع بشكل مفضل يتم اختيار المذيب من C_{4-10} ألكان مشبع، بشكل أفضل هكسان وسيكلو هكسان. يمكن أن تتضمن المحاليل واحد أو أكثر من المذيبات. بشكل مفضل يتم استخدام نفس المذيب لكل من المحاليل.

في عملية مفضلة وفقا للاختراع، يتم شحن المفاعل الأول أوليا مع مخفف وهيدروجين. بعد ذلك تتم تغذية المحاليل الموضحة سلفا (أي ميتالوسين واختياريا حفاز مشترك وحفاز مشترك على التوالي)، إيثيلين واختياريا مونومر ألفا-أوليفين مشترك في المفاعل. يمكن إضافة الحفاز المشترك إلى المفاعل بالإضافة إلى حفاز ميتالوسين أو كتيار تغذية منفصل. بشكل مفضل يشارك البوليمر في المحلول مع تكوينه.

بشكل مفضل يتم تنفيذ تفاعلات البلمرة كعمليات مستمرة أو شبه مستمرة. بالتالي تتم تغذية المونومرات، المخفف والهيدروجين بشكل مفضل بشكل مستمر أو بشكل شبه مستمر داخل

المفاعل. بشكل إضافي يمكن تغذية الملاط من أي مفاعل سابق بشكل مستمر أو بشكل شبه مستمر. بشكل مفضل تتم تغذية نظام الحفاز، عند الحاجة إلى تيار تغذية مباشر، أيضا بشكل مستمر أو بشكل شبه مستمر داخل المفاعل. بشكل أفضل تتم إزالة بوليمر الملاط بشكل مستمر أو بشكل شبه مستمر من المفاعل. بواسطة بشكل شبه مستمر يقصد أن يتم يتم التحكم في الإضافة و/أو الإزالة بحيث تتم في فواصل زمنية قصيرة نسبيا مقارنة بوقت بقاء البوليمر في المفاعل، مثلا بين 20 ثانية إلى دقيقتين، بمقدار على الأقل 75 ٪ (مثلا 100 ٪) من مدة البلمرة.

بشكل مفضل تركيز البوليمر الموجود في المفاعل عندما تكون البلمرة في نطاق 15 إلى 55 ٪ بالوزن بناء على الكمية الكلية، مثلا ملاط، بشكل أفضل 25 إلى 50 ٪ بالوزن بناء على الكمية الكلية، مثلا ملاط. يمكن الحفاظ على هذا التركيز بواسطة التحكم في معدل إضافة المونومر، معدل إضافة مخفف ونظام حفاز و، بمقدر معين، معدل إزالة بوليمر مثلا بوليمر ملاط من، مثلا ملاط المفاعل.

الحفاز المستخدم في العملية وفقا للاختراع غير مدعوم وله نشاط عالي. بشكل مفضل يبلغ نشاط الحفاز أكثر من 20000 كجم بولي إيثيلين/(مول معدن*ساعة)، بشكل أفضل أكثر من 40000 كجم بولي إيثيلين/(مول معدن*ساعة) وبشكل أفضل أكثر من 60000 كجم بولي إيثيلين/(مول معدن*ساعة). دون الحاجة للارتباط بنظرية، ينتج هذا عن الوصول الأكبر للموقع النشط للحفاز إلى إيثيلين والمونومرات المشتركة والتي تؤدي إلى تركيز أعلى من المونومرات في الموقع النشط للحفاز. اقتصاديا تتضع هذه الفوائد في مقابل استخدام حفازات مدعومة.

بشكل مفضل لا يحدث انسداد مفاعل في العملية وفقا للاختراع. ثمة خلل للعديد من عمليات البلمرة وهي ميل المفاعل إلى الانسداد. يشير الانسداد، حسب الاستخدام هنا، إلى ظاهرة أن جسيمات منتج البلمرة polymerization product أو جسيمات الحفاز الصلب في الملاط أو رواسب الطور الغازي gas phase deposit على جدران المفاعل. يمكن أيضا أن تقوم الجسيمات بالترسيب على أسطح المفاعل reactor surfaces الأخرى، شاملة الدفاعة impeller، معدات العملية process equipment، إلخ. يؤدي تراكم الجسيمات على جدران المفاعل إلى مشاكل متعددة شاملة نقل الحرارة المنخفض، معدل إنتاج البوليمر المنخفض والقدرة المنخفضة للتحكم في العملية. بشكل عام في بلمرة الملاط، يتم استخدام مفاعل ذو حاوية أو مفاعل حلقي loop reactor مع وسيلة تقليب.

عند حدوث الانسداد، يتم فقد نعومة سطح جدار المفاعل والقدرة المستخدمة لزيادة التقليب بشكل كبير؛ في الوقت ذاته، يتم تقليل النقل الحراري خلال المفاعل. وتكون النتيجة هي فشل التحكم في درجة الحرارة، وفي أسوأ الحالات، يمكن أن ينتهي التفاعل خارج نطاق التحكم. بمجرد إجراء الانسداد، سوف يكون من الصعب إزالة الرواسب أثناء العملية المستمرة، وفي العديد من الحالات، لا يقوم المفاعل بالحصول على حالته الطبيعية لحين التنظيف بعد فك التجميع. في نهاية انسداد المفاعل سوف يؤدي إلى موقف حيث العملية التجارية يجب إيقافها ويجب إغلاق المفاعل. قبل إعادة التشغيل، يجب تنظيف المفاعل، ليس فقط على أسطح المفاعل ولكن أيضا شاملا الدفاعات impellers، المبادلات الحرارية heat exchangers وغيرها من معدات العملية. يمكن أن يقوم الانسداد بإتلاف مضخات المفاعل reactor pumps، صناديق التروس gearboxes والصمامات valves. يمكن يمكن أن تستغرق عملية إيقاف الإنتاج التجاري، الصيانة، التنظيف وإعادة التشغيل عدة أيام وهي مستهلكة للوقت وعملية مكلفة.

بشكل مفضل لا يكون هناك انسداد مفاعل في طور البلمرة الأول.

بشكل مفضل يتضح هذا في إنتاج بوليمر إيثيلين أول له كثافة كلية بمقدار 100 إلى 200 جم/ديسيمتر^3. بشكل مفضل بوليمر إيثيلين من طور البلمرة الأول موجود في صورة جسيمات حرة التدفق free flowing particles. بشكل مفضل لا يوجد انسداد مفاعل في أطوار البلمرة الثانية أو التالية. وهذا يتضح في إنتاج بولي إيثيلين ثنائي النماذج لها كثافة كلية بمقدار على الأقل 250 جم/ديسيمتر^3، مثلا 250-400 جم/سم^3. وهذا مفيد بشكل كبير كجسيمات بولي إيثيلين ثنائي النماذج ذات هيئة جيدة سهلة في التعامل معها وللمعالجة بواسطة البثق في تصنيع الأنابيب. مع ذلك، من المدهش جدا لأن انسداد مفاعل أمر معتاد مع استخدام حفازات ميتالوسين غير مدعوم، بشكل عام بسبب هيئة البوليمر الرديئة. دون الحاجة للارتباط بنظرية وجود انسداد مفاعل يعتقد أنه بسبب الإنتاج المفضل للبوليمر المتجانس والاستخدام المتحكم فيه للهيدروجين في طور البلمرة الأول. يعتقد أن إنتاج البوليمر المتجانس مع أعلى نقطة انصهار مقارنة ببوليمر إيثيلين مشترك وإنتاج بولي إيثيلين منخفض الوزن الجزيئي في نطاق وزن جزيئي متحكم فيه في مفاعل الطور stage reactor الأول لتكون هي العوامل الأساسية القادرة على تجنب الانسداد أيضا في المراحل التالية.

بشكل مفضل يقوم طور البلمرة الأول بإنتاج بوليمر إيثيلين ذو وزن جزيئي منخفض. بشكل مفضل يقوم طور البلمرة الأول بإنتاج بوليمر متجانس. بشكل مفضل يقوم طول البلمرة الثاني بإنتاج بوليمر إيثيلين ذو وزن جزيئي أعلى higher molecular weight (HMW). بشكل مفضل يقوم طول البلمرة الثاني بإنتاج بوليمر مشترك.

العملية المفضلة الأولى

تتكون العملية المفضلة وفقا للاختراع من طور بلمرة أول وطور بلمرة ثانية. في عملية طور البلمرة الأول هذه بشكل مفضل يتم إنتاج 1 إلى 65 ٪ بالوزن، بشكل أفضل 10 إلى 60 ٪ بالوزن وبشكل أفضل 30 إلى 55 ٪ بالوزن من بولي إيثيلين ثنائي النماذج. في هذه العملية يقوم طور البلمرة الثاني بشكل مفضل 35 إلى 99 ٪ بالوزن، بشكل أفضل 40 إلى 85 ٪ بالوزن وبشكل أفضل 45 إلى 70 ٪ بالوزن من بولي إيثيلين ثنائي النماذج.

في عملية المفاعل الأول المفضلة بشكل مفضل تتم تغذيته بالحفاز، إيثيلين، اختياريا ألفا-أوليفين وهيدروجين. تتم أيضا تغذية المخفف. بشكل مفضل أساسا تتم تغذية الحفاز لكل من المفاعلات إلى المفاعل الأول.

تعتمد الظروف المستخدمة للبلمرة، وخصوصا مستويات الهيدروجين والمونومر المشترك في المفاعل، على نوع حفاز ميتالوسين المستخدم. سوف يكون الخبير في المجال قادرا على تنفيذ أي من التعديلات الضرورية. بشكل مفضل، مع ذلك، سوف تكون ظروف تنفيذ البلمرة في المفاعل الأول بشكل عام كما يلي:

درجة الحرارة: 50 إلى 270 °م، بشكل أفضل 60 إلى 120 °م، بشكل أفضل 50 إلى 100 °م، بشكل أفضل أيضا 70 إلى 90 °م

الضغط: 1 إلى 220 بار (100 حتى 22.000 كيلو باسكال)، بشكل مفضل 1 إلى 60 بار (100 حتى 6000 كيلو باسكال)، بشكل أفضل 1 إلى 35 بار (100 حتى 3500 كيلو باسكال)، بشكل أفضل 5 إلى 15 بار (500 حتى 1500 كيلو باسكال) (إن وجد هكسان) و15 إلى 35 بار (1500 حتى 1500 كيلو باسكال) (إذا تم استخدام أيزو بيوتان) الضغط الجزئي للإيثيلين: 1-200 بار (100 حتى 20.000 كيلو باسكال)، بشكل مفضل 1-15 بار (100 حتى 1500 كيلو باسكال)، بشكل أفضل 1-10 بار (100 حتى 1000 كيلو باسكال)، بشكل أفضل 2-10 بار (200 حتى 1000 كيلو باسكال)

وقت البقاء: 1 دقيقة إلى 6 ساعات، بشكل مفضل 10 دقائق إلى 4 ساعات، بشكل أفضل 15 دقيقة إلى ساعة

مخفف/مذيب: C_{4-10} ألكان مشبع، بشكل مفضل هكسان أو أيزو بيوتان كمخفف هيدروجين في مفاعل (H_2:إيثيلين، مول/كيلو مول): 0.1:1 إلى 10: 1، بشكل مفضل 0.2:1 إلى 4:1 مونومر مشترك في مفاعل (مونومر مشترك إيثيلين، مول/كيلو مول): 0 إلى 50:1، بشكل مفضل 0 إلى 10:1، بشكل أفضل 0.

بشكل مفضل المونومر المشترك الاختياري عبارة عن 1-بيوتين أو 1-هكسين.

يتم توجيه التدفق الخارج للمفاعل الأول إلى المفاعل الثاني. تتم إزالة أغلب المكونات المتطايرة volatile components بشكل مفضل من التدفق الخارج للمفاعل الأول بحيث يكون أكثر من 80 ٪ من الهيدروجين، بشكل أفضل على الأقل 90 ٪ من الهيدروجين وبشكل أفضل أساسا كل الهيدروجين، قبل دخول تدفق إلى المفاعل الثاني.

تتم تغذية المفاعل الثاني مع إيثيلين واختياريا مونومر ألفا-أوليفين مشترك.

هيدروجين بشكل مفضل موجود بمستوى أقل مما في المفاعل الأول أو غير موجود.

بشكل مفضل سوف تكون ظروف تنفيذ البلمرة في المفاعل الثاني كما يلي:

درجة الحرارة: 50 إلى 290 °م، بشكل مفضل 50 إلى 100 °م، بشكل أفضل 60 إلى 100 °م، بشكل أفضل 70 إلى 90 °م

الضغط: 1 إلى 200 بار (100 حتى 20.000 كيلو باسكال)، بشكل مفضل 1 إلى 60 بار(100 حتى 6000 كيلو باسكال)، بشكل أفضل 1 إلى 15 بار (100 حتى 1500 كيلو باسكال)، بشكل أفضل 2 إلى 15 بار (200 حتى 1500 كيلو باسكال)، بشكل أفضل أيضا 2 إلى 10 بار (200 حتى 1000 كيلو باسكال)، مثلا 5 إلى 15 بار (500 حتى 1500 كيلو باسكال) (إذا تم استخدام هكسان) و15 إلى 35 بار (1500 حتى 3500 كيلو باسكال) (إذا تم استخدام أيزو بيوتان) للإيثيلين: 0.2-200 بار (20 - 20.00 كيلو باسكال)، بشكل مفضل 0.5 إلى 15 بار (50 حتى 1500 كيلو باسكال)، بشكل أفضل 0.5-10 بار (500 حتى 1000 كيلو باسكال)، مثلا 0.7 إلى 8 بار (700 حتى 800 كيلو باسكال)

الضغط الجزئي

وقت البقاء: 1 دقيقة إلى 4 ساعات، بشكل مفضل 10 دقائق إلى 4 ساعات، بشكل أفضل 15 دقيقة إلى 2 ساعات، بشكل أفضل أيضا 15 دقيقة-1 ساعة مخفف/مذيب: C_{4-10} ألكان مشبع، بشكل مفضل هكسان أو أيزو بيوتان كمخففات diluents.

هيدروجين في مفاعل (H_2:إيثيلين، مول/كيلو مول): 0 إلى 1:1، بشكل مفضل 0 إلى 0.2:1 مونومر مشترك في مفاعل (مونومر مشترك:إيثيلين، مول/كيلو مول): 0.1:1 إلى 200:1، بشكل مفضل 2:1 إلى 50:1 بشكل مفضل المونومر المشترك الاختياري عبارة عن 1-بيوتين أو 1-هكسين. بشكل مفضل H_2 غائب

العملية المفضلة الثانية

تتكون العملية المفضلة الأخرى وفقا للاختراع من طور بلمرة أول، طور بلمرة ثانية وطور بلمرة ثالث. بشكل مفضل يتم تنفيذ البلمرة الثالثة في ظروف الملاط. بشكل مفضل تقوم البلمرة الأولى بإنتاج بوليمر متجانس. بشكل مفضل تقوم البلمرة الثانية و/أو البلمرة الثالثة بإنتاج بوليمر مشترك. بشكل مفضل يتم تنفيذ البلمرة الثانية والثالثة في وجود مقدار أقل من الهيدروجين عن طور البلمرة الأول أو في غياب الهيدروجين. بشكل مفضل لا يكون هناك انسداد مفاعل في طور البلمرة الثاني و/أو الثالث.

ثمة عملية بلمرة مفضلة ثلاثية المراحل تتضمن الخطوات المتتابعة (أ)-(ج):

(أ) بلمرة إيثيلين واختياريا مونومر ألفا-أوليفين مشترك في طور بلمرة ثاني لإنتاج بوليمر إيثيلين ذو وزن جزيئي منخفض؛

(ب) بلمرة إيثيلين واختياريا مونومر ألفا-أوليفين مشترك في طور بلمرة ثاني لإنتاج بوليمر إيثيلين ذو وزن جزيئي أعلى أول؛ و

(ج) بلمرة إيثيلين واختياريا مونومر ألفا-أوليفين مشترك في طور بلمرة ثالث لإنتاج بوليمر إيثيلين مشترك ثاني ذو وزن جزيئي أعلى ثانى.

في العملية المفضلة وفقا للاختراع، يتم تحضير بولي إيثيلين ثنائي النماذج بواسطة تحضير مكونات بوليمر إيثيلين بالتتابع من أقل وزن جزيئي إلى أعلى وزن جزيئي، أي يزيد الوزن الجزيئي للمكونات في الترتيب ذو وزن جزيئي منخفض<وزن جزيئي أعلى أول<ذو وزن جزيئي أعلى ثاني. في العملية المفضلة الأخرى وفقا للاختراع، يتم تحضير بولي إيثيلين ثنائي النماذج بواسطة تحضير مكونات بوليمر إيثيلين بالتتابع من أقل محتوى مونومر مشترك إلى أعلى محتوى مونومر مشترك،

أي يزيد محتوى المونومر المشترك للكونات في الترتيب ذو وزن جزيئي منخفض<وزن جزيئي أعلى أول<ذو وزن جزيئي أعلى ثاني. في هذه الحالة سوف يكون بوليمر ذو وزن جزيئي منخفض بشكل عام عبارة عن البوليمر ذو الوزن الجزيئي الأقل، ولكن أي من وزن جزيئي أعلى أول أو ذو وزن جزيئي أعلى ثاني يمكن أن تكون هي البوليمر ذو الوزن الجزيئي الأعلى. بشكل مفضل ذو وزن جزيئي أعلى ثاني له أعلى محتوى مونومر مشترك والوزن الجزيئي الأعلى.

في العملية المفضلة، أثناء البلمرة لإنتاج بوليمر إيثيلين الأول ذو الوزن الجزيئي الأعلى، على الأقل بعض من بوليمر إيثيلين ذو وزن جزيئي أقل موجود في المفاعل الثاني. في العملية المفضلة الأخرى فقط جزء من بوليمر الإيثيلين ذو الوزن الجزيئي الأقل موجود في المفاعل الثاني. بشكل مفضل يتم نقل الجزء الآخر من بوليمر الإيثيلين ذو الوزن الجزيئي الأقل بشكل مباشر إلى بلمرة بوليمر إيثيلين ذو الوزن الجزيئي الأعلى الثاني في المفاعل الثالث. في العملية المفضلة تحديدا، أثناء البلمرة لإنتاج بوليمر إيثيلين ثاني ذو وزن جزيئي أعلى، بوليمر الإيثيلين ذو الوزن الجزيئي الأقل وبوليمر إيثيلين الأول ذو الوزن الجزيئي الأعلى، موجودة في المفاعل الثالث.

في هذه العملية المفضلة أساس كل من الحفاز المستخد في المفاعلات بشكل مفضل تتم تغذيتها إلى المفاعل الأول (ذو وزن جزيئي منخفض). أيضا تتم تغذية المفاعل الأول بشكل مفضل بالإيثيلين، اختياريا ألفا-أوليفين وهيدروجين. تتم تغذية المخفف أيضا. بشكل مفضل سوف تكون ظروف تنفيذ البلمرة في المفاعل الأول كما يلي:

درجة الحرارة: 50 إلى 270 °م، بشكل أفضل 60 إلى 120 °م، بشكل أفضل 50 إلى 100 °م، بشكل أفضل أيضا 70 إلى 90 °م

الضغط: 1 إلى 220 بار (100 حتى 22.000 كيلو باسكال)، بشكل مفضل 1 إلى 60 بار (100 حتى 6000 كيلو باسكال)، بشكل أفضل 1 إلى 35 بار (100 حتى 3500 كيلو باسكال)، بشكل أفضل 5 إلى 15 بار (500 حتى 1500 كيلو باسكال) (إذا تم استخدام هكسان) و15 إلى 35 بار (1500 حتى 3500 كيلو باسكال) (إذا تم استخدام أيزو بيوتان)

الضغط الجزئي للإيثيلين: 1-200 بار(100 حتى 20.000 كيلو باسكال)، بشكل مفضل 1-15 بار (100 حتى 1500 كيلو باسكال)، بشكل أفضل 1-10 بار (100 حتى 1000 كيلو باسكال)، بشكل أفضل 2-10 بار (200 حتى 1000 كيلو باسكال)

وقت البقاء: 1 دقيقة إلى 6 ساعات، بشكل مفضل 10 دقائق إلى 4 ساعات، الأفضل 15 دقيقة-1 ساعة

مخفف/مذيب: C_{4-10} ألكان مشبع، بشكل مفضل هكسان أو أيزو بيوتان كمخفف

هيدروجين في المفاعل (H_2:إيثيلين، مول/كيلو مول): 0.1:1 إلى 10:1، بشكل مفضل 0.2:1 إلى 4:1. مونومر مشترك في مفاعل (مونومر مشترك:إيثيلين، مول/كيلو مول): 0 إلى 50:1، بشكل مفضل 0 إلى 10:1، بشكل أفضل 0.

بشكل مفضل المونومر المشترك الاختياري عبارة عن 1-بيوتين أو 1-هكسين.

تقوم البلمرة في المفاعل الأول بشكل مفضل بإنتاج 30 - 70 ٪ بالوزن من بولي إيثيلين ثنائي النماذج الكلي، بشكل أفضل 35 - 65 ٪ بالوزن، بشكل أفضل 40-60 ٪ بالوزن والأفضل 45 - 55 ٪ بالوزن.

يتم توجيه التدفق الخارج من مفاعل أول (ذو وزن جزيئي منخفض) بشكل مفضل إلى المفاعل الثاني. بشكل مفضل تنتقل نسبة 100 ٪ من التدفق إلى المفاعل الثاني. تتم إزالة المكونات الأكثر تطايرا بشكل مفضل من التدفق الخارج للمفاعل الأول بحيث تتم إزالة أكثر من 80 ٪ من الهيدروجين، بشكل أفضل على الأقل 90 ٪ من الهيدروجين وبشكل أفضل 100 ٪ من الهيدروجين، قبل دخول التدفق إلى المفاعل الثاني.

تتم تغذية المفاعل الثاني بالإيثيلين واختياريا مونومر ألفا-أوليفين مشترك. تتم تغذية الهيدروجين اختياريا إلى المفاعل الثاني. أيضا تتم تغذية المخفف بشكل مفضل إلى المفاعل الثاني. بشكل مفضل سوف تكون ظروف تنفيذ البلمرة في المفاعل الثاني:

درجة الحرارة: 50 إلى 290 °م، بشكل مفضل 50 إلى 100 °م، بشكل أفضل 60 إلى 100°م، بشكل أفضل 70 إلى 90 °م

الضغط: 1 إلى 200 بار (100 حتى 20.000 كيلو باسكال)، بشكل مفضل 1 إلى 60 بار (100 حتى 6000 كيلو باسكال)، بشكل أفضل 1 إلى 15 بار (100 حتى 1500 كيلو باسكال)، بشكل أفضل 2 إلى 15 بار (200 حتى 1500 كيلو باسكال)، بشكل أفضل أيضا 2 إلى 10 بار (200 حتى 1000 كيلو باسكال)، مثلا 5 إلى 15 بار (500 حتى 1500 كيلو باسكال) (إذا تم

استخدام هكسان) و15 إلى 35 بار (1500 حتى 3500 كيلو باسكال) (عند استخدام أيزو بيوتين)

الضغط الجزئي للإيثيلين: 0.2-200 بار (20-20.000 كيلو باسكال)، بشكل مفضل 0.5 إلى 15 بار (50 حتى 1500 كيلو باسكال)، بشكل أفضل 0.5-10 بار (50 حتى 1000 كيلو باسكال)، مثلا 0.7 إلى 8 بار (70 حتى 800 كيلو باسكال)

وقت البقاء: 1 دقيقة إلى 4 ساعات، بشكل مفضل 10 دقائق إلى 4 ساعات، بشكل أفضل 15 دقيقة إلى 2 ساعات، بشكل أفضل أيضا 15 دقيقة-1 ساعة

مخفف/مذيب: C_{4-10} ألكان مشبع، بشكل مفضل هكسان أو أيزو بيوتان كمخفف.

هيدروجين في مفاعل (H_2:إيثيلين، مول/كيلو مول): 0 إلى 1:1، بشكل مفضل 0 إلى 0.2:1

مونومر مشترك في مفاعل (مونومر مشترك:إيثيلين، مول/كيلو مول): 0.1:1 إلى 200:1، بشكل مفضل 1:1 إلى 20:1

بشكل مفضل المونومر المشترك الاختياري عبارة عن 1-بيوتين أو 1-هكسين. في المفاعل الثاني، 30 - 70 ٪ بالوزن من بولي إيثيلين ثنائي يتم تنفيذ النماذج الكلي بشكل مفضل، بشكل أفضل 35 - 65 ٪ بالوزن، بشكل أفضل 40-60 ٪ بالوزن والأفضل 40 - 50 ٪ بالوزن.

أساسا كل من التدفق الخارج من مفاعل ثاني بشكل مفضل تتم تغذيته في المفاعل الثالث. تتم إزالة أي هيدروجين بشكل مفضل. إلى المفاعل الثالث تتم تغذية إيثيلين واختياريا مونومر ألفا-أوليفين مشترك. تتم أيضا تغذية الهيدروجين اختياريا إلى المفاعل الثالث.

تتم تغذية المخفف بشكل إضافي بشكل مفضل إلى المفاعل الثالث. بشكل مفضل سوف تكون ظروف تنفيذ البلمرة في المفاعل الثالث كما يلي:

درجة الحرارة: 50 إلى 320 °م، بشكل أفضل 50 إلى 100 °م، بشكل أفضل 60 إلى 100 °م، بشكل أفضل أيضا 70 إلى 90 °م

الضغط: 0.5 إلى 220 بار (50 حتى 22.000 كيلو باسكال)، بشكل أفضل 1 إلى 60 بار (100 حتى 6000 كيلو باسكال)، بشكل أفضل 1 إلى 10 بار (100 حتى 1000 كيلو باسكال)، بشكل مفضل 1.5 إلى 7 بار (150 حتى 700 كيلو باسكال)، بشكل أفضل 5 إلى 15 بار (500 حتى 1500 كيلو باسكال) (إذا تم استخدام هكسان) و15 إلى 35 بار (1500 حتى 3500 كيلو باسكال) (إذا تم استخدام أيزو بيوتان)

الضغط الجزئي للإيثيلين: 0.2 إلى 200 بار (20 حتى 20.000 كيلو باسكال)، بشكل أفضل 0.25 إلى 10 بار (25 حتى 100 كيلو باسكال)، بشكل أفضل 0.3-4 بار (30-400 كيلو باسكال)

وقت البقاء: 0.2 دقيقة إلى 2 ساعات، بشكل مفضل 2 دقيقة إلى 1 ساعة، بشكل أفضل 5 إلى 30 دقيقة

مخفف/مذيب: C_{4-10} ألكان مشبع، بشكل مفضل هكسان أو أيزو بيوتان كمخفف هيدروجين في مفاعل ($_2H$:إيثيلين، مول/كيلو مول): 0 إلى 1:1، بشكل مفضل 0 إلى 0.2:1 مونومر مشترك في مفاعل (مونومر مشترك إيثيلين، مول/كيلو مول): 0.1:1 إلى 200:1، بشكل مفضل 10:1 إلى 50:1

بشكل مفضل المونومر المشترك الاختياري عبارة عن 1-بيوتين أو 1-هكسين.

النسبة المولارية بين مونومر ألفا-أوليفين مشترك وإيثيلين في المفاعل الثالث بشكل مفضل عبارة عن 1.5-20 ضعف، بشكل أفضل 2-15 ضعف، وبشكل أفضل أعلى بمقدار 3-10 ضعف، من النسبة المولارية بين مونومر مشترك وإيثيلين في المفاعل الثاني.

في المفاعل الثالث، 0.5 - 30 ٪ بالوزن من بولي إيثيلين ثنائي يتم تنفيذ النماذج الكلي بشكل مفضل. بشكل مفضل يتم تحضير على الأقل 1.0 ٪ بالوزن، مثلا 1.2 ٪ بالوزن أو 1.5 ٪ بالوزن من بولي إيثيلين ثنائي النماذج الكلي في المفاعل الثالث. بشكل مفضل يتم تحضير أقل من 30 ٪ بالوزن، مثلا 27 ٪ بالوزن أو 25 ٪ بالوزن من بولي إيثيلين ثنائي النماذج الكلي في المفاعل الثالث.

تحديدا بشكل مفضل يتم تحضير 1 إلى 25 ٪ بالوزن، بشكل أفضل 1.5 - 15 ٪ بالوزن والأفضل 1.5-9 ٪ بالوزن من بولي إيثيلين ثنائي النماذج الكلي.

بعد البلمرة في المفاعل الثالث يتم الحصول على بولي إيثيلين ثنائي النماذج بشكل مفضل بواسطة الطرد المركزي centrifugation أو التوميض.

اختياريا، يمكن تنفيذ بلمرة المفاعل الثاني والثالث مثل بلمرة في مناطق مختلفة مع ظروف بلمرة مختلفة في غطاء مفاعل reactor shell واحد. مع ذلك، هذا ليس مفضلا.

العملية المفضلة الثالثة

في العملية المفضلة الأخرى وفقا للاختراع يتم تحضير بولي إيثيلين ثنائي النماذج بواسطة تحضير مكونات بوليمر إيثيلين في بوليمر إيثيلين ذو وزن جزيئي أقل التالي، بوليمر مشترك ثاني من إيثيلين ذو وزن جزيئي أعلى وبعد ذلك بوليمر إيثيلين مشترك الأول ذو وزن جزيئي أعلى.

تتضمن هذه العملية المفضلة الخطوات المتتالية (أ)-(ج):

أ) بلمرة إيثيلين واختياريا مونومر ألفا-أوليفين مشترك في مفاعل أول لإنتاج بوليمر إيثيلين ذو وزن جزيئي منخفض؛

ب)بلمرة إيثيلين واختياريا مونومر ألفا-أوليفين مشترك في مفاعل ثاني لإنتاج بوليمر إيثيلين مشترك الأول ذو وزن جزيئي أعلى (ذو وزن جزيئي أعلى ثاني)؛ و

(ج) بلمرة إيثيلين واختياريا مونومر ألفا-أوليفين مشترك في مفاعل ثالث لإنتاج بوليمر إيثيلين مشترك أول ذو وزن جزيئي أعلى أول.

في هذه العملية المفضلة وفقا للاختراع، يتم تحضير بولي إيثيلين ثنائي النماذج بشكل مفضل بواسطة تحضير مكونات بوليمر إيثيلين ذو وزن جزيئي أقل، وزن جزيئي أعلى وبعد ذلك وزن جزيئي ثاني أعلى (ذو وزن جزيئي منخفض/ذو وزن جزيئي أعلى ثاني/وزن جزيئي أعلى أول)، أي يزيد الوزن الجزيئي للمكونات في الترتيب ذو وزن جزيئي منخفض>وزن جزيئي أعلى أول>ذو وزن جزيئي أعلى ثاني. في العملية المفضلة الأخرى وفقا للاختراع، يتم تحضير بولي إيثيلين ثنائي النماذج بواسطة تحضير مكونات محتوى بوليمر إيثيلين بالتتابع الأقل من مونومر المشترك، محتوى مونومر مشترك الأعلى وبعد ذلك محتوى المونومر المشترك الأعلى الثاني، أي يزيد محتوى مونومر مشترك للمكونات في الترتيب ذو وزن جزيئي منخفض>وزن جزيئي أعلى أول>ذو وزن جزيئي أعلى ثاني. في الحالة الأخيرة في هذه الحالة سوف يكون بوليمر ذو وزن جزيئي منخفض بشكل عام أيضا عبارة عن بوليمر ذو الوزن الجزيئي الأقل، ولكن يمكن أن يكون أي من وزن جزيئي أعلى أول أو ذو وزن جزيئي أعلى ثاني عبارة عن البوليمر ذو الوزن الجزيئي الأعلى. بشكل مفضل ذو وزن جزيئي أعلى ثاني له أعلى محتوى مونومر مشترك والوزن الجزيئي الأعلى.

تم توضيح هذه العملية المفضلة في الشكل 1 والذي تم ذكره بالمزيد من التفاصيل.

في العملية المفضلة، أثناء البلمرة لإنتاج بوليمر إيثيلين ثاني ذو وزن جزيئي أعلى، على الأقل بعض من بوليمر الإيثيلين ذو الوزن الجزيئي الأقل موجود في المفاعل الثاني. في العملية المفضلة الأخرى فقط جزء من بوليمر الإيثيلين ذو الوزن الجزيئي الأقل موجود في المفاعل الثاني. بشكل

مفضل يتم نقل الجزء الآخر من بوليمر الإيثيلين ذو الوزن الجزيئي الأقل بشكل مباشر إلى بلمرة بوليمر إيثيلين الأول ذو الوزن الجزيئي الأعلى في المفاعل الثالث. في العملية المفضلة الأخرى، أثناء البلمرة لإنتاج بوليمر إيثيلين الأول ذو الوزن الجزيئي الأعلى، بوليمر الإيثيلين ذو الوزن الجزيئي الأقل وبوليمر إيثيلين ذو الوزن الجزيئي الأعلى الثاني، موجود في المفاعل الثالث.

في هذه العملية المفضلة أساسا تتم تتغذية كل الحفاز المستخدم في المفاعلات بشكل مفضل تتم تغذيتها إلى المفاعل الأول. أيضا تتم تغذية المفاعل الأول بشكل مفضل بالإيثيلين، هيدروجين واختياريا مونومر ألفا-أوليفين مشترك. تتم تغذية المخفف بشكل مفضل أيضا إلى المفاعل الأول. بشكل مفضل سوف تكون ظروف تنفيذ البلمرة في المفاعل الأول:

درجة الحرارة: 50 إلى 270 °م، بشكل أفضل 50 إلى 120 °م، بشكل أفضل 50 إلى 100 °م، بشكل أفضل 70 إلى 90 °م

الضغط: 1 إلى 220 بار (100 حتى 22.000 كيلو باسكال)، بشكل مفضل 1 إلى 70 بار (100 حتى 7000 كيلو باسكال)، بشكل أفضل 3 إلى 20 بار (300 حتى 2000 كيلو باسكال)، بشكل أفضل 5 إلى 15 بار (500 حتى 1500 كيلو باسكال) (إذا تم استخدام هكسان) و15 إلى 35 بار (1500 حتى 3500 كيلو باسكال) (إذا تم استخدام أيزو بيوتان)

الضغط الجزئي للإيثيلين: 0.2 إلى 200 بار (20 حتى 20.000 كيلو باسكال)، بشكل أفضل 0.5 إلى 15 بار (50 حتى 1500 كيلو باسكال)، بشكل أفضل أيضا 1-10 بار (100 حتى 1000 كيلو باسكال)، مثلا 2-10 بار (200 حتى 1000 كيلو باسكال)

وقت البقاء: 1 دقيقة إلى 6 ساعات، بشكل مفضل 10 دقائق إلى 4 ساعات، بشكل أفضل 15 دقيقة-2 ساعات

مخفف/مذيب: C_{4-10} ألكان مشبع، بشكل مفضل هكسان أو أيزو بيوتان كمخفف

هيدروجين في مفاعل (H_2:إيثيلين، مول/كيلو مول): 0.1:1 إلى 10:1، بشكل مفضل 0.2:1 إلى 4:1.

مونومر مشترك في مفاعل (مونومر مشترك من إيثيلين comonomenethylene، مول/كيلو مول): 0 إلى 50:1، بشكل مفضل 0 إلى 10:1، بشكل أفضل 0.

بشكل مفضل المونومر المشترك الاختياري عبارة عن 1-بيوتين، 1-بنتين، 1-هكسين أو 1-أوكتين وبشكل أفضل 1-بيوتين أو 1-هكسين. تقوم البلمرة في المفاعل الأول بشكل مفضل بإنتاج

30 - 70 ٪ بالوزن من بولي إيثيلين ثنائي النماذج الكلي، بشكل أفضل 35 - 65 ٪ بالوزن، بشكل أفضل 40-60 ٪ بالوزن والأفضل 45 - 55 ٪ بالوزن.

تتم إزالة هيدروجين بشكل مفضل من التدفق الخارج من المفاعل الأول. يمكن أيضا نقل التدفق الخارج من المفاعل الأول، مثلا بعد إزالة الهيدروجين، إلى المفاعل الثاني. بشكل أفضل مع ذلك تنقسم بين الانتقال بشكل مباشر إلى المفاعل الثالث و المفاعل الثاني. بشكل مفضل 5-100 ٪ من التدفق عبر المفاعل الثاني، بشكل أفضل 10-70 ٪، الأفضل 15-50 ٪، مثلا 20-40٪.

اختياريا تتم إزالة المركبات غير المطلوبة من التدفق. تتم إزالة المكونات الأكثر تطايرا بشكل مفضل من التدفق الخارج للمفاعل الأول، مثلا بحيث تتم إزالة أكثر من 96 ٪ من الهيدروجين قبل دخول التدفق إلى المفاعل الثاني وتتم إزالة أكثر من 80 ٪ من الهيدروجين قبل دخول التدفق إلى المفاعل الثالث بشكل مباشر. يدخل التدفق المفاعل الثاني ويدخل التدفق إلى المفاعل الثالث بشكل مباشر وبالتالي يتضمن بولي إيثيلين ومخفف بشكل أساسي. بشكل مفضل أساسا تتم إزالة كل (مثلا كل) من الهيدروجين قبل شق التدفق. يمكن تحقيق عملية الشق الاختيارية باستخدام التحكم عبر قياسات التدفق الكتلي mass flow لـ، مثلا الملاط، و/أو باستخدام وسائل تغذية حجمية volumetric feeders أو مبادلة التدفق بين المفاعل الثاني والثالث في متواليات قصيرة.

إلى المفاعل الثاني تتم تغذية الإيثيلين واختياريا مونومر ألفا-أوليفين مشترك.

أيضا تتم تغذية الهيدروجين اختياريا إلى المفاعل الثاني. ثمة جزء كبير من تيار تغذية المونومر المشترك بشكل مفضل يكون عبارة عن تيار إعادة غير منقى nonpurified recycle stream من المفاعل الثالث.

تتم تغذية المخفف بشكل مفضل إلى المفاعل الثاني. بشكل مفضل سوف تكون ظروف تنفيذ البلمرة في المفاعل الثاني كما يلي:

درجة الحرارة: 50 إلى 290 °م، بشكل مفضل 55 إلى 120 °م، بشكل أفضل 50 إلى 100 °م، مثلا 60 إلى 100 °م، بشكل أفضل أيضا 70 إلى 90 °م

الضغط: 0.5 إلى 220 بار (50 حتى 22.000 كيلو باسكال)، بشكل مفضل 0.75 إلى 70 بار (75 حتى 7000 كيلو باسكال)، بشكل أفضل 1 إلى 50 بار (100 حتى 5000 كيلو باسكال)، بشكل أفضل 1 إلى 16 بار (100 حتى 1600 كيلو باسكال)، مثلا 5 إلى 15 بار

(500 حتى 1500 كيلو باسكال) (إذا تم استخدام هكسان) و15 إلى 35 بار (1500 حتى 3500 كيلو باسكال) (إذا تم استخدام أيزو بيوتان)

الضغط الجزئي للإيثيلين: 0.2 إلى 200 بار(20 حتى 20.000 كيلو باسكال)، بشكل مفضل 0.3 إلى 10 بار (30 حتى 1000 كيلو باسكال)، بشكل أفضل 0.3-4 بار (30 حتى 400 كيلو باسكال)

وقت البقاء: 0.2 دقيقة إلى 1 ساعة، بشكل مفضل 1 دقيقة إلى 1 ساعة، بشكل مفضل 2 إلى 20 دقيقة

مخفف: سواء كان غائبا (للطور الغازي) أو C_{4-10} ألكان مشبع، بشكل أفضل هكسان أو أيزو بيوتان كمخففات، وبشكل أفضل هكسان كمخفف هيدروجين في مفاعل (H_2:إيثيلين، مول/كيلو مول): 0 إلى 1:1، بشكل مفضل 0 إلى 0.2:1 مونومر مشترك في مفاعل (مونومر مشترك:إيثيلين، مول/كيلو مول): 0.1:1 إلى 200:1، بشكل مفضل 10:1 إلى 50:1.

بشكل مفضل المونومر المشترك الاختياري عبارة عن 1-بيوتين، 1-بنتين، 1-هكسين أو 1-أوكتين والأفضل 1-بيوتين أو 1-هكسين.

في المفاعل الثاني، يتم تصنيع 0.5 - 30 ٪ بالوزن من بوليمر متعدد النماذج الكلي بشكل مفضل. بشكل مفضل يتم تصنيع على الأقل 1.0 ٪ بالوزن، مثلا 1.2 ٪ بالوزن أو 1.5 ٪ بالوزن من إجمالي بولي إيثيلين ثنائي النماذج في المفاعل الثاني. بشكل مفضل يتم تصنيع أقل من 30 ٪ بالوزن، مثلا 27 ٪ بالوزن أو 25 ٪ بالوزن من بولي إيثيلين ثنائي النماذج الكلي في المفاعل الثاني. تحديدا بشكل مفضل يتم تصنيع 1 إلى 25 ٪ بالوزن، بشكل أفضل 1.5 - 15 ٪ بالوزن والأفضل 1.5-9 ٪ بالوزن من بولي إيثيلين ثنائي النماذج الكلي.

تتم تغذية كل من تدفق البوليمر الخارج من المفاعل الثاني بشكل مفضل في المفاعل الثالث. وهذا التدفق يتضمن أساسا بولي إيثيلين ومخفف. اختياريا تتم إزالة المركبات المتطايرة من التدفق قبل الدخول إلى المفاعل الثالث، مثلا يمكن إزالة مونومر مشترك متطاير volatile comonomer (مثلا 1-بيوتين) من التدفق. تتم أيضا تغذية أي تدفق بوليمر خارج المفاعل الأول لا يدخل المفاعل الثاني أيضا بشكل مفضل إلى داخل المفاعل الثالث.

إلى المفاعل الثالث تتم تغذية إيثيلين واختياريا مونومر ألفا-أوليفين مشترك. اختياريا تتم تغذية الهيدروجين إلى المفاعل الثالث. تتم تغذية المخفف أو المذيب اختياريا إلى المفاعل الثالث. بشكل

مفضل تأتي الكمية الأكبر من تيار تغذية المونومر المشترك مع البوليمر من المفاعل الثاني.

بشكل مفضل سوف تكون ظروف تنفيذ البلمرة في المفاعل الثالث كما يلي:

درجة الحرارة: 50 إلى 320 °م، بشكل مفضل 50 إلى 120 °م، بشكل أفضل 50 إلى 100 °م وبشكل أفضل 70 إلى 90 °م

الضغط: 1 إلى 220 بار (1000 حتى 22.000 كيلو باسكال)، بشكل مفضل 1 إلى 70 بار(100 حتى 7000 كيلو باسكال)، بشكل أفضل 1 إلى 50 بار (100 حتى 5000 كيلو باسكال)، بشكل أفضل 1 إلى 15 بار (100 حتى 1500 كيلو باسكال)، وبشكل أفضل 2 إلى 10 بار (200 حتى 1000 كيلو باسكال)، مثلا 5 إلى 15 بار (500 حتى 1500 كيلو باسكال) (إذا تم استخدام هكسان) و15 إلى 35 بار (1500 حتى 3500 كيلو باسكال) (إذا تم استخدام أيزو بيوتان)

الضغط الجزئي للإيثيلين: 0.4-200 بار (40 حتى 20.000 كيلو باسكال)، بشكل أفضل 0.5 إلى 15 بار (50 حتى 1500 كيلو باسكال)، بشكل أفضل 0.5-6 بار (50 حتى 600 كيلو باسكال)

وقت البقاء: 1 دقيقة إلى 4 ساعات، بشكل مفضل 0.5 إلى 4 ساعات، بشكل أفضل 1-2 ساعات

مخفف: سواء كان غائبا (للطور الغازي) أو C_{4-10} ألكان مشبع، بشكل أفضل هكسان أو أيزو بيوتان كمخففات، بشكل أفضل هكسان كمخفف هيدروجين في مفاعل (H_2:إيثيلين، مول/كيلو مول): 0 إلى 1:1، بشكل مفضل 0 إلى 0.2:1

مونومر مشترك في مفاعل (مونومر مشترك:إيثيلين، مول/كيلو مول): 0.1:1 إلى 200:1، بشكل مفضل 1:1 إلى 20:1 بشكل مفضل المونومر المشترك الاختياري عبارة عن 1-بيوتين، 1-بنتين، 1-هكسين أو 1- أوكتين وبشكل أفضل 1-بيوتين أو 1-هكسين.

النسبة المولارية مونومر مشترك/إيثيلين بشكل مفضل عبارة عن 5-90 ٪ من تلك في المفاعل الثاني، بشكل أفضل 10-40 ٪ من تلك في المفاعل الثاني. في المفاعل الثالث، يتم تحضير 30 - 70 ٪ بالوزن من بوليمر متعدد النماذج multimodal polymer الكلي بشكل مفضل، بشكل أفضل 35 - 65 ٪ بالوزن، بشكل أفضل 40-60 ٪ بالوزن والأفضل 40 - 50 ٪ بالوزن.

اختياريا يتم إعادة تدوير جزء من التدفق الذي يغادر المفاعل الثالث إلى المفاعل الثاني.

بعد بلمرة في المفاعل الثالث البولي إيثيلين بشكل مفضل عبارة عن تم الحصول عليه بواسطة الطرد المركزي أو التوميض.

بولي إيثيلين ثنائي النماذج

غالبا ما يحتوي بولي إيثيلين ثنائي النماذج النهائي للمعالجة إلى جسيمات مثل الأنابيب والأغشية (مثلا الغشاء المنفوخ blown film) على مواد مضافة مثل أسود كربون carbon black ومواد ملونة كما هو موضح أدناه والتي يتم تركيبها بشكل مثالي في البولي إيثيلين المركز كدفعة أساسية بعد اكتمال تخليق البولي إيثيلين. تشير التفاصيل التالية نسبة إلى البولي إيثيلين إلى البولي إيثيلين بعينه ولا تتضمن أي مواد مضافة ما لم ينص على ذلك صراحة.

بولي إيثيلين ثنائي النماذج بشكل مفضل له توزيع وزن جزيئي ثنائي النماذج أو ثلاثي النماذج. بشكل أفضل بولي إيثيلين ثنائي النماذج له توزيع وزن جزيئي ثنائي النماذج. يضمن تعدد النماذج وتوزيع الوزن الجزيئي الواسع لـلبولي إيثيلين أن يكون هناك توازن جذاب لخواص البوليمر. تحديدا تضمن أن يتم الحصول على بوليمر ذو وزن جزيئي عالي وبالتالي تجعل من البولي إيثيلين مناسبا لإنتاج الأنبوب. ويتم تحقيق ذلك لأن الحفاز غير المدعوم يقدم وصول سهل للإيثيلين إلى الموقع النشط للحفاز والذي يعني أن التركيز العالي للإيثيلين عند الموقع النشط يمكن تحقيقه. بشكل مفضل بولي إيثيلين ثنائي النماذج له تركيبة متعددة النماذج (مثلا ثنائي النماذج أو ثلاثي النماذج).

الكمية الكلية من مونومر الإيثيلين الموجودفي بولي إيثيلين ثنائي النماذج بشكل مفضل عبارة عن 50-99.9 ٪ بالوزن، بشكل أفضل 50-99.5 ٪ بالوزن، بشكل أفضل 75-99.0 ٪ بالوزن، مثلا 85 إلى 98 ٪ بالوزن. تحديدا بشكل مفضل تبلغ الكمية الكلية لمونومر الإيثيلين في بولي إيثيلين ثنائي النماذج 92-99.8 ٪ بالوزن وبشكل أفضل 98 إلى 99.9 ٪ بالوزن.

محتوى المونومر الكلي مشترك للبولي إيثيلين ثنائي النماذج وفقا للاختراع الحالي بشكل مفضل عبارة عن 0.1-10 ٪ بالوزن، بشكل أفضل 0.2-5 ٪ بالوزن وبشكل أفضل أيضا 0.3-3 ٪ بالوزن. عند الإشارة هنا إلى أن كمية المونومر المحددة الموجودة في البوليمر هي بمقدار معين، سوف يتم فهم أن المونومر موجود في البوليمر في صورة وحدة متكررة. يمكن أن يقوم الخبير في المجال بتحديد ما هي وحدة التكرار لأي مونومر معين. المونومر المشترك بشكل مفضل عبارة عن

واحد أو أكثر من (مثلا واحد) ألفا-أوليفين. تحديدا بشكل مفضل المونومر المشترك مختار من بروبيلين، 1-بيوتين، 1-بنتين، 4-ميثيل-1-بنتين، 1-هكسين، 1-أوكتين وخلطات مما سبق. بشكل مفضل، مع ذلك، ألفا-أوليفين عبارة عن 1-بيوتين.

ثمة ميزة ملحوظة لاستخدام حفاز ميتالوسين في البلمرة المشتركة، خصوصا لإنتاج أنبوب بولي إيثيلين، وهو أنه يتم الحصول على دمج المونومر المشترك المتجانس في البوليمر مقارنة بحفازات ناتا زيجلر وكروم. يقوم دمج المونومر المشترك المحسن مع مركبات ميتالوسين بشكل كبير بتحسين، مثلا، نمو التشققات ببطء وسلوك انتشار التشقق السريع للبوليمر والذي له أثر كبير على خواص أنبوب بولي إيثيلين.

يبلغ متوسط الوزن الجزيئي للبولي إيثيلين ثنائي النماذج وفقا للاختراع الحالي بشكل مفضل عبارة عن على الأقل 50000 جم/مول، بشكل أفضل 100000- 250000 جم/مول، بشكل أفضل 130000-225000 جم/مول وبشكل أفضل أيضا 140000-200000 جم/مول. يبلغ Mn (متوسط رقم وزن جزيئي number average molecular weight) للبولي إيثيلين ثنائي النماذج بشكل مفضل عبارة عن 18000-40000 جم/مول، بشكل أفضل 20000-35000 جم/مول وبشكل أفضل أيضا 20000-30000 جم/مول. توزيع الوزن الجزيئي molecular weight distribution (MWD) لبولي إيثيلين ثنائي النماذج بشكل مفضل عبارة عن 1 إلى 25، بشكل أفضل 2 إلى 15 وبشكل أفضل 5 إلى 10. هذه الخواص المفيدة، خصوصا القدرة على إنتاج لوزن الجزيئي عالي، تسمح بإنتاج أنبوب بولي إيثيلين ثنائي النماذج وفقا للاختراع الحالي.

بولي إيثيلين ثنائي النماذج بشكل مفضل له MFR_2 أقل من 0.2 جم/10 دقائق. بشكل أفضل بولي إيثيلين ثنائي النماذج له MFR_2 بمقدار 0.005-0.2، بشكل أفضل 0.0075-0.2، بشكل أفضل 0.01 إلى 0.1 وبشكل أفضل أيضا 0.015 إلى 0.05 جم/10 دقائق. بولي إيثيلين ثنائي النماذج بشكل مفضل له MFR_5 أقل من 1 جم/10 دقائق. بشكل أفضل بولي إيثيلين ثنائي النماذج له MFR_5 بمقدار 0.05 إلى 1، بشكل أفضل 0.01 إلى 0.9، بشكل أفضل 0.1 إلى 0.8 وبشكل أفضل أيضا 0.3 إلى 0.75 جم/10 دقائق. هذا هو النطاق المقبول لإنتاج الأنابيب، أي أنه يضمن أن البولي إيثيلين يمكن أن يكون مقولب بالبثق. قيم MFR هذه أقل بكثير من MFRs لمركبات بولي إيثيلين التي تنتج باستخدام إصدار مدعوم للحفاز المثالي.

بولي إيثيلين ثنائي النماذج بشكل مفضل له درجة حرارة صهر بمقدار 120-135°م، بشكل أفضل 125-133 °م وبشكل أفضل أيضا 127-132 °م.

بولي إيثيلين ثنائي النماذج بشكل مفضل له كثافة بمقدار 920 إلى 980 كجم/ديسيمتر^3.

بشكل أفضل بولي إيثيلين ثنائي النماذج عبارة عن بولي إيثيلين عالي الكثافة. تتمتع بولي إيثيلين عالي الكثافة بميزة لها وزن داخلي منخفض نسبيا، ولكن قوة ميكانيكية عالية، مقاومة التآكل والمقاومة الكيماوية والثبات طويل المدى. بشكل مفضل بولي إيثيلين ثنائي النماذج له كثافة بمقدار 920-970 كجم/م^3، بشكل أفضل 935-963 كجم/م^3، بشكل أفضل 940-960 كجم/م^3 وبشكل أفضل أيضا 945-955 كجم/م^3. بولي إيثيلين ثنائي النماذج، بشكل مفضل في صورة مسحوق، بشكل مفضل له كثافة كلية بمقدار 250 إلى 400 جم/ديسيمتر^3، بشكل أفضل 250 إلى 350 جم/ديسيمتر^3 وبشكل أفضل 250 إلى 300 جم/ديسيمتر^3. بشكل بديل، بولي إيثيلين ثنائي النماذج، بشكل مفضل في صورة مسحوق، بشكل مفضل له كثافة كلية بمقدار على الأقل 250 جم/ديسيمتر^3، بشكل أفضل على الأقل 300 جم/ديسيمتر^3.

بولي إيثيلين ثنائي النماذج وفقا للاختراع الحالي بشكل مفضل له محتوى رماد بمقدار 0 إلى 800 جزء بالمليون بالوزن، بشكل أفضل 0 إلى 600 جزء بالمليون بالوزن، بشكل أفضل 0 إلى 400 جزء بالمليون بالوزن. الرماد بشكل مثالي عبارة عن أكاسيد معدنية metal oxides والتي تشتق من الحفاز، مواد مضافة من حفاز مشترك وبوليمر. مع حفازات ميتالوسين المدعومة، بشكل مثالي يتم استخدام سيليكا أو غيرها من المواد الحاملة غير العضوية inorganic carriers. أيضا، تعاني حفازات ميتالوسين المدعومة بشكل مثالي من نشاط بلمرة منخفض. يؤدي استخدام المواد الحاملة مدمجة مع نشاط البلمرة المنخفض إلى محتوى رماد عالي وحالات تجانس عالية في البوليمر. عند استخدام الحفازات غير المدعومة الموضحة في الطلب الحالي، بشكل مثالي يتم الحصول على أقل محتوى رماد وحالات تجانس موضعية في البوليمر.

يتم إنتاج الرماد بواسطة تسخين البوليمر الذي يتضمن بقايا الحفاز، حفاز مشترك ومواد حفاز مضافة catalyst additives إلى درجات حرارة عالية. بالتالي، يزيد مستوى الرماد بشكل ملحوظ مثلا بواسطة استخدام المادة الحاملة في الحفاز. لسوء الحظ الرماد الذي يتكون يمكن أن يؤثر على خواص البوليمر. يقوم مستوى الرماد الزائد بزيادة حالات تجانس موضعية في بنية البوليمر التي غالبا ما تؤدي إلى حالات فشل ميكانيكية في الأنبوب، بما يعني تشققات وتكسير، والتي تتدهور

خصوصا خواص نمو التشققات البطيئة للأنبوب. يمكن أن تؤثر على مظهر الأنبوب وأداؤه بواسطة إدخال الصلابة على السطح الداخلي والخارجي والذي له أثر مثلا على قابلية السوائل للتدفق. أيضا، يقوم محتوى الرماد العالي بالتأثير على الخواص الكهربية للبوليمر الذي يؤدي إلى موصلية أعلى.

يحتوي بولي إيثيلين ثنائي النماذج وفقا للاختراع الحالي بشكل مفضل على أقل من 100 جزء بالمليون بالوزن من مادة ذات صلابة أكثر من 3 على مقياس مو، بشكل أفضل 50 - 4، بشكل مفضل 20 - 5، والأفضل أقل من 10 جزء بالمليون بالوزن من مادة مع صلابة على مقياس مو أكثر من 6. ينطبق مقياس مو لتحديد أي مادة خدوش حيث السيليكا عبارة عن مادة صلبة، التي لها صلابة بمقدار 7.0 على مقياس مو. سوف تقوم المادة ذات صلابة Moh's أعلى بخدش المادة مع صلابة Moh's أقل.

حيث درجات الصلب المثالية تبلغ 4.0 - 4.5 على هذاالمقياس، سوف يقوم السيليكا بخدش الصلب. جسيمات السيليكا الموجود في بولي إيثيلين سوف يقوم بالتالي بخدش أسطح المعدن metal surfaces لمعدات التعامل مع البوليمر المصهور والتي مع الوقت تؤدي إلى بلى المعدات وفي النهاية تحتاج إلى الاستبدال. يتم استخدام السيليكا بشكل مثالي كمادة حاملة في حفازات ميتالوسين المدعومة وبالتالي تظل في البوليمر الذي تم إنتاجه بواسطة عمليات باستخدام مركبات ميتالوسين مدعومة.

لا يحتوي بولي إيثيلين ثنائي النماذج وفقا للاختراع الحالي بشكل مفضل على سيليكا. يمكن، مع ذلك، أن يحتوي على كمية صيرة من البقايا القائمة على أساس ألومنيوم aluminium. مع ذلك، سوف يكون هذا موجودا كجسيمات دقيقة من $AI(OH)_3$ $(A12•-3H_2O)$. هذا المركب ليس صعب. تبلغ الصلابة على مقياس مو فقط 3.0. بالتالي، لن تقوم بخدش الأسطح المعدنية لمعدات التعامل مع الصهارة وسوف يتم تقليل البلى إلى درجات بولي إيثيلين ثنائي النماذج وثلاثي النماذج التي تتطلب صهارة أعلى كثافة مخلوطة لتصبح متجانسة. بالتالي، تتضمن الدرجات ثنائية النماذج وثلاثية النماذج تحديدا حاجة عالية للبوليمر بدون جسيمات تتسبب في الخدوش وبالتالي تتسبب في البلى. بالتالي، يتضمن بولي إيثيلين ثنائي النماذج حاجة معينة لمحتوى سيليكا منخفض.

يتم إنتاج بولي إيثيلين ثنائي النماذج وفقا للاختراع الحالي بشكل مفضل بدون استخدام فلورو كربون أو مادة تخفيض توتر فلورو كربون. بولي إيثيلين ثنائي النماذج وفقا للاختراع الحالي بشكل مفضل له محتوى فلورو كربون وفلورو كربيل fluorocarbyl أقل من 20 جزء بالمليون بالوزن، بشكل أفضل أقل من 15 جزء بالمليون بالوزن، بشكل أفضل أقل من 10 جزء بالمليون بالوزن والأفضل أقل من 5 جزء بالمليون بالوزن. وهذا مفيد حيث هناك قلق متزايد تجاه الجوانب البيئية والصحية لمواد تخفيف التوتر الثابتة والمتراكمة بيولوجيا. هناك أيضا اعتبارات مشابهة أيضا خاصة بمركبات فلورو كربون fluorocarbons.

بوليمر إيثيلين أول الناتج في مرحلة أولى للبلمرة (كل عمليات البلمرة) بوليمر إيثيلين الأول عبارة عن بوليمر ميتالوسين، أي يتم تحضيرها بواسطة بلمرة محفزة بميتالوسين.

يمكن أن يكون بوليمر إيثيلين الأول الموجود في بولي إيثيلين ثنائي النماذج عبارة عن بوليمر إيثيلين متجانس أو بوليمر إيثيلين مشترك. تتضمن البوليمرات المشتركة المفضلة واحد أو أكثر من (مثلا واحد) مونومرات ألفا-أوليفين مشتركة a-olefin comonomers. مونومرات ألفا-أوليفين المشتركة المفضلة مختارة من بروبيلين، 1-بيوتين، 1-بنتين، 4-ميثيل-1-بنتين، 1-هكسين، 1-أوكتين وخلطات مما سبق. بشكل مفضل ألفا-أوليفين عبارة عن 1-بيوتين. بشكل مفضل، مع ذلك، بوليمر إيثيلين الأول عبارة عن بوليمر إيثيلين متجانس.

بشكل مفضل بوليمر إيثيلين الأول عبارة عن بوليمر ذو وزن جزيئي أقل من بوليمرات إيثيلين الثانية وإن وجد بوليمرات إيثيلين الثالثة.

متوسط الوزن الجزيئي لبوليمر إيثيلين الأول بشكل مفضل عبارة عن 10000-80000 جم/مول، بشكل أفضل 15000-60000 جم/مول وبشكل أفضل أيضا 20000-45000 جم/مول، مثلا 25000-40000 جم/مول. متوسط رقم وزن جزيئي لبوليمر إيثيلين الأول بشكل مفضل عبارة عن 5000-40000 جم/مول، بشكل أفضل 7000-20000 جم/مول وبشكل أفضل أيضا 8000-15000 جم/مول، مثلا 10000 جم/مول. توزيع الوزن الجزيئي (الوزن الجزيئي/متوسط رقم وزن جزيئي) لبوليمر إيثيلين الأول بشكل مفضل عبارة عن 1،8-5، بشكل أفضل 2،0-4 وبشكل أفضل أيضا 2،3-3،5.

بشكل مفضل بوليمر إيثيلين الأول له MFR_2 بمقدار على الأقل 10 جم/10 دقائق، بشكل أفضل 10-1000 جم/10 دقائق، بشكل أفضل 50-600 جم/10 دقائق، بشكل أفضل أيضا 150-

500 جم/10 دقائق وبشكل أفضل أيضا 250-350 جم/10 دقائق. بشكل بديل بوليمر إيثيلين الأول بشكل مفضل له MFR_2 بمقدار 100-300 جم/10 دقائق.

بشكل مفضل بوليمر إيثيلين الأول له كثافة بمقدار 960-975 كجم/م^3، بشكل أفضل 965-974 كجم/م^3 وبشكل أفضل 969-972 كجم/م^3. بوليمر إيثيلين الأول بشكل مفضل له درجة حرارة صهر بمقدار 128-135 °م، بشكل أفضل 130-134،5 °م وبشكل أفضل أيضا 132-134 °م.

كمية بوليمر إيثيلين الأول الموجود في بولي إيثيلين ثنائي النماذج بشكل مفضل عبارة عن 1-65 ٪ بالوزن، بشكل أفضل 10-60 ٪ بالوزن، بشكل أفضل 30-55 ٪ بالوزن وبشكل أفضل أيضا 40-50 ٪ بالوزن، حيث ٪ بالوزن تعني بناء على وزن البولي إيثيلين.

بوليمر إيثيلين الثاني الناتج في مرحلة ثانية من البلمرة (عمليات بلمرة ثنائية المرحلة)

بوليمر إيثيلين الثاني عبارة عن بوليمر ميتالوسين، أي يتم تحضيره بواسطة البلمرة المحفزة بميتالوسين.

يمكن أن يكون بوليمر إيثيلين الثاني الموجود في بولي إيثيلين ثنائي النماذج عبارة عن بوليمر إيثيلين متجانس أو بوليمر إيثيلين مشترك ولكن بشكل مفضل عبارة عن بوليمر إيثيلين مشترك. تتضمن البوليمرات المشتركة المفضلة واحد أو أكثر من (مثلا واحد) مونومرات ألفا-أوليفين مشتركة. مونومرات ألفا-أوليفين المشتركة المفضلة مختارة من بروبيلين، 1-بيوتين، 1-بنتين، 4-ميثيل-1-بنتين، 1-هكسين، 1-أوكتين وخلطات مما سبق. بشكل مفضل ألفا-أوليفين عبارة عن 1-بيوتين. بشكل مفضل تبلغ كمية مونومر ألفا-أوليفين مشترك 0.3 إلى 8 ٪ بالوزن.

متوسط الوزن الجزيئي لبوليمر إيثيلين الثاني بشكل مفضل عبارة عن 150000-700000 جم/مول، بشكل أفضل 200000-600000 جم/مول وبشكل أفضل أيضا 300000-500000 جم/مول. يبلغ متوسط رقم وزن جزيئي لبوليمر إيثيلين الثاني بشكل مفضل 20000-350000 جم/مول، بشكل أفضل 50000-200000 جم/مول وبشكل أفضل أيضا 80000-150000 جم/مول. يبلغ توزيع الوزن الجزيئي (الوزن الجزيئي/متوسط رقم وزن جزيئي) لبوليمر إيثيلين الثاني بشكل مفضل 2-8 وبشكل أفضل 2.5-5.

بشكل مفضل بوليمر إيثيلين الثاني له MFR_{21} بمقدار 0.3-4 جم/10 دقائق، بشكل أفضل 0.5-3.5 جم/10 دقائق وبشكل أفضل أيضا 1 إلى 2.5 جم/10 دقائق. بشكل مفضل بوليمر إيثيلين

الثاني له MFR_5 بمقدار 0.02-0.04 جم/10 دقائق وبشكل أفضل 0.025 إلى 0.035 جم/10 دقائق.

بشكل مفضل بوليمر إيثيلين الثاني له كثافة بمقدار 890-940 كجم/م^3، بشكل أفضل 900-935 كجم/م^3 وبشكل أفضل 910-930 كجم/م^3.

كمية بوليمر إيثيلين الثاني الموجود في بولي إيثيلين ثنائي النماذج بشكل مفضل عبارة عن 35-99 ٪ بالوزن، بشكل أفضل 40-85 ٪ بالوزن، بشكل أفضل 45-70 ٪ بالوزن وبشكل أفضل أيضا 50-60 ٪ بالوزن، حيث تقوم النسبة بالوزن على وزن البولي إيثيلين.

بوليمر وزن جزيئي أعلى أول ناتج في عمليات بلمرة ثلاثية المراحل

بوليمر وزن جزيئي أعلى أول عبارة عن بوليمر ميتالوسين، أي يتم تحضيره بواسطة البلمرة المحفزة بميتالوسين.

بوليمر وزن جزيئي أعلى أول الموجود في بولي إيثيلين ثنائي النماذج يمكن أن يكون عبارة عن بوليمر إيثيلين متجانس أو بوليمر إيثيلين مشترك ولكن بشكل مفضل عبارة عن بوليمر إيثيلين مشترك.

تتضمن البوليمرات المشتركة المفضلة واحد أو أكثر من (مثلا واحد) مونومرات ألفا-أوليفين مشتركة. مونومرات ألفا-أوليفين المشتركة المفضلة مختارة من بروبيلين، 1-بيوتين، 1-بنتين، 4-ميثيل-1-بنتين، 1-هكسين، 1-أوكتين وخلطات مما سبق. بشكل مفضل ألفا-أوليفين عبارة عن 1-بيوتين. بشكل مفضل تبلغ كمية مونومر ألفا-أوليفين مشترك 0.3 إلى 2.5 ٪ بالوزن.

متوسط الوزن الجزيئي لبوليمر وزن جزيئي أعلى أول بشكل مفضل عبارة عن 200000-700000 جم/مول، بشكل أفضل 250000-600000 جم/مول وبشكل أفضل أيضا 300000-500000 جم/مول. متوسط رقم وزن جزيئي لبوليمر وزن جزيئي أعلى أول بشكل مفضل عبارة عن 25000-350000 جم/مول، بشكل أفضل 50000-200000 جم/مول وبشكل أفضل أيضا 80000-150000 جم/مول. توزيع الوزن الجزيئي (الوزن الجزيئي/متوسط رقم وزن جزيئي) لبوليمر وزن جزيئي أعلى أول بشكل مفضل عبارة عن 2-8 وبشكل أفضل 2.5-5.

بشكل مفضل بوليمر وزن جزيئي أعلى أول له MFR_{21} بمقدار 0.3-4 جم/10 دقائق، بشكل أفضل أيضا 0.5-3.5 جم/10 دقائق وبشكل أفضل أيضا 1 إلى 2.5 جم/10 دقائق. بشكل

مفضل بوليمر وزن جزيئي أعلى أول له MFR_5 بمقدار 0.02-0.04 جم/10 دقائق وبشكل أفضل 0.025 إلى 0.035 جم/10 دقائق.

بشكل مفضل بوليمر وزن جزيئي أعلى أول له كثافة بمقدار 890-930 كجم/م^3، بشكل أفضل 900-925 كجم/م^3 وبشكل أفضل 910-920 كجم/م^3.

كمية البوليمر وزن جزيئي أعلى أول الموجود في بولي إيثيلين ثنائي النماذج بشكل مفضل عبارة عن 30-70 ٪ بالوزن، بشكل أفضل 35-65 ٪ بالوزن، بشكل أفضل 40-60 ٪ بالوزن وبشكل أفضل أيضا 40-50 ٪ بالوزن، حيث تقوم النسبة بالوزن على وزن البولي إيثيلين.

بوليمر ذو وزن جزيئي أعلى ثاني ناتج في عمليات بلمرة ثلاثية المراحل

بوليمر ذو وزن جزيئي أعلى ثاني عبارة عن بوليمر ميتالوسين، أي يتم تحضيره بواسطة البلمرة المحفزة بميتالوسين.

بوليمر ذو وزن جزيئي أعلى ثاني الموجود في بولي إيثيلين ثنائي النماذج يمكن أن يكون عبارة عن بوليمر إيثيلين متجانس أو بوليمر إيثيلين مشترك ولكن بشكل مفضل عبارة عن بوليمر إيثيلين مشترك.

تتضمن البوليمرات المشتركة المفضلة واحد أو أكثر من (مثلا واحد) مونومرات ألفا-أوليفين مشتركة. مونومرات ألفا-أوليفين المشتركة المفضلة مختارة من بروبيلين، 1-بيوتين، 1-بنتين، 4-ميثيل-1-بنتين، 1-هكسين، 1-أوكتين وخلطات مما سبق. بشكل مفضل ألفا-أوليفين عبارة عن 1-بيوتين. بشكل مفضل تبلغ كمية مونومر ألفا-أوليفين مشترك 2 إلى 10 ٪ بالوزن.

متوسط الوزن الجزيئي من بوليمر ذو وزن جزيئي أعلى ثاني بشكل مفضل عبارة عن 300000-1000000 جم/مول، بشكل أفضل 400000-800000 جم/مول وبشكل أفضل أيضا 500000-750000 جم/مول. متوسط رقم وزن جزيئي لبوليمر ذو وزن جزيئي أعلى ثاني بشكل مفضل عبارة عن 40000-500000 جم/مول، بشكل أفضل 50000-300000 جم/مول وبشكل أفضل أيضا 70000-250000 جم/مول. توزيع الوزن الجزيئي (الوزن الجزيئي/متوسط رقم وزن جزيئي) لبوليمر ذو وزن جزيئي أعلى ثاني بشكل مفضل عبارة عن 2-8 وبشكل أفضل 2.5-.5.

بشكل مفضل بوليمر ذو وزن جزيئي أعلى ثاني له MFR_{21} بمقدار 0.0075-1 جم/10 دقائق.

بشكل مفضل بوليمر ذو وزن جزيئي أعلى ثاني له كثافة بمقدار 890-925 كجم/م^3، بشكل أفضل 900-920 كجم/م^3 وبشكل أفضل 905-915 كجم/م^3.

كمية بوليمر ذو وزن جزيئي أعلى ثاني الموجود في بولي إيثيلين ثنائي النماذج بشكل مفضل عبارة عن 0.5-30 ٪ بالوزن، بشكل أفضل 1.0-25 ٪ بالوزن، بشكل أفضل 1.5-15 ٪ بالوزن وبشكل أفضل أيضا 1.5-9 ٪ بالوزن، حيث تقوم النسبة بالوزن على وزن البولي إيثيلين.

المعالجة البعدية Downstream processing

عند الحصول على بولي إيثيلين ثنائي النماذج النهائي من ملاط مفاعل slurry reactor، تتم إزالة البوليمر منه ويتم فصل المخفف بشكل مفضل منه بواسطة التوميض أو الترشيح. تتم إعادة تدوير الجزء الأساسي من المخفف وأي مونومر مشترك محول بشكل مفضل إلى مفاعل البلمرة. بشكل مفضل بعد ذلك يتم تجفيف البوليمر (مثلا لإزالة الوحدات البنائية الخاصة بالسوائل والغازات من المفاعل). اختياريا يتم إخضاع البوليمر إلى خطوة نزع رماد، أي للغسل بكحول alcohol، اختياريا يتم الخلط بسائل هيدروكربون hydrocarbon liquid، أو الماء. بشكل مفضل لا توجد خطوة نزع رماد.

يمكن التعامل مع البولي إيثيلين بدون صعوبة، كل داخل وبعد تيار عملية البلمرة، بشكل مفضل البولي إيثيلين من المفاعلات موجود في حالة التدفق الحر free-flowing state، بشكل مفضل بواسطة جسيمات كبيرة نسبيا للكثافة الكلية العالية نسبيا.

يتم بثق البولي إيثيلين وتحبيبه بشكل مفضل في كريات. بشكل مفضل يتم تنفيذ العمليات من البلمرة إلى مخرج جهاز بثق التحبيب pelletisation extruder تحت جو غاز خامل inert gas (مثلا N_2).

تتم إضافة مضادات الأكسدة Antioxidants بشكل مفضل (مواد تثبيت العملية process stabilisers ومضادات الأكسدة طويلة المدة) إلى بولي إيثيلين ثنائي النماذج. كمضاد أكسدة antioxidant، يمكن استخدام كل أنواع المركبات المعروفة لهذا الغرض، مثل مركبات الفينول phenols المعاقة تجاسميا أو شبه المعاقة أو مركبات أمين عطرية aromatic amines أو مركبات أمين معاقة تجاسميا aliphatic sterically hindered amines أو مركبات فوسفات عضوية organic phosphates أو مركبات تحتوي على كبريت sulphur-containing compounds (مثلا

مركبات ثيو إيثر thioethers). يمكن اختياريا إضافة المواد المضافة الأخرى (مضادات إعاقة antiblock، الدفعات الأساسية الملونة، المضادات للاستاتيكيات antistatics، عوامل مزلقة slip agents، مواد ملء fillers، مواد امتصاص absorbers أشعة فوق بنفسجية UV ultraviolet، مزلقات lubricants، معادلات حمضية acid neutralisers وإيلاستومر فلورو fluoroelastomer وعوامل معالجة بوليمرية polymer processing agents) ويمكن إضافتها اختياريا إلى البوليمر.

إذا كان بولي إيثيلين ثنائي النماذج سيتم استخدامه لتصنيع أنبوب، يمكن إضافة صبغات (مثلا أسود كربون) بشكل مفضل قبل البثق. تتم إضافة الصبغات بشكل مفضل في صورة دفعة رئيسية.

يمكن إضافة المواد المضافة الأخرى (مثلا عوامل معالجة البوليمر أو منع الإعاقة) بعد تحبيب بولي إيثيلين ثنائي النماذج. في هذه الحالة يتم استخدام المواد المضافة بشكل مفضل كدفعات أساسية وكريات مخلوطة معها قبل القولبة في مواد مثل أنابيب.

التطبيقات

يشكل بولي إيثيلين ثنائي النماذج يمكن الحصول عليه بواسطة (مثلا تم الحصول عليه بواسطة) عملية كما هو مذكور أعلاه جانب آخر للاختراع. تم ذكر الخواص المفضلة لبولي إيثيلين ثنائي النماذج أعلاه نسبة إلى عملية البلمرة.

يتضمن ميتالوسين بولي إيثيلين ثنائي النماذج:

i) توزيع وزن جزيئي متعدد النماذج؛

ii) وزن جزيئي بمقدار على الأقل 100000 جم/مول؛

iii) MFR_2 أقل من 0.2 جم/ 10 دقائق؛

iv) MFR_5 أقل من 1 جم/ 10 دقائق؛

v) كثافة كلية بمقدار على الأقل 250 جم/ديسيمتر^3؛ و

vi) محتوى رماد أقل من 800 جزء بالمليون بالوزن.

بشكل مفضل بولي إيثيلين ثنائي النماذج له لوزن الجزيئي بمقدار 100000-250000 جم/مول، بشكل أفضل 130000-225000 جم/مول وبشكل أفضل أيضا 140000-200000 جم/مول.

بشكل مفضل بولي إيثيلين ثنائي النماذج له متوسط رقم وزن جزيئي بمقدار 18000 إلى 40000 جم/مول، بشكل أفضل 20000 إلى 35000 جم/مول، وبشكل أفضل 20000 إلى 30000 جم/مول.

بشكل مفضل بولي إيثيلين ثنائي النماذج له توزيع الوزن الجزيئي بمقدار 1 إلى 25، بشكل مفضل 2 إلى 15 وبشكل أفضل 5 إلى 10.

بشكل مفضل بولي إيثيلين ثنائي النماذج له MFR_2 بمقدار 0.005-0.2، بشكل أفضل 0.0075-0.2، بشكل أفضل 0.01 إلى 0.1 وبشكل أفضل أيضا 0.015 إلى 0.05جم/10 دقائق.

بشكل مفضل بولي إيثيلين ثنائي النماذج له MFR_5 بمقدار 0.05 إلى 1، بشكل أفضل 0.01 إلى 0.9، بشكل أفضل 0.1 إلى 0.8 وبشكل أفضل أيضا 0.3 إلى 0.75 20جم/10 دقائق.

بشكل مفضل بولي إيثيلين ثنائي النماذج له كثافة بمقدار 920-970 كجم/م^3، بشكل أفضل 935-963 كجم/م^3، بشكل أفضل 940-960 كجم/م^3 وبشكل أفضل أيضا 945-955 كجم/م^3.

بشكل مفضل بولي إيثيلين ثنائي النماذج، بشكل مفضل في صورة مسحوق، له كثافة كلية بمقدار 250 إلى 400 جم/ديسيمتر^3، بشكل أفضل 250 إلى 350 جم/ديسيمتر^3 وبشكل أفضل 250 إلى 300 جم/ديسيمتر^3.

بشكل مفضل بولي إيثيلين ثنائي النماذج له محتوى رماد بمقدار 0 إلى 800 جزء بالمليون بالوزن، بشكل أفضل 0 إلى 600 جزء بالمليون بالوزن وبشكل أفضل 0 إلى 400 جزء بالمليون بالوزن.

بشكل مفضل بولي إيثيلين ثنائي النماذج يحتوي على أقل من 100 جزء بالمليون بالوزن من مادة ذات صلابة أكثر من 3 على مقياس مو، بشكل أفضل 50 - 4، بشكل مفضل 20-5، والأفضل أقل من 10 جزء بالمليون بالوزن من مادة مع صلابة على مقياس مو أكثر من 6.

بشكل مفضل بولي إيثيلين ثنائي النماذج له محتوى فلورو كربون وفلورو كربيل أقل من 20 جزء بالمليون بالوزن، بشكل أفضل أقل من 15 جزء بالمليون بالوزن، حتى بشكل أفضل أقل من 10 جزء بالمليون بالوزن والأفضل أقل من 5 جزء بالمليون بالوزن.

يتم استخدام بولي إيثيلين ثنائي النماذج بشكل مفضل في البثق وبشكل أفضل في بثق الأنبوب.

عملية لتحضير أنبوب يتضمن:

i) تحضير بولي إيثيلين ثنائي النماذج بواسطة العملية كما هو مذكور أعلاه؛ و

ii) بثق بولي إيثيلين ثنائي النماذج المذكور لإنتاج أنبوب.

يمكن استخدام بولي إيثيلين ثنائي النماذج وفقا للاختراع الحالي للبثق أو القولبة (مثلا القولبة بالنفخ blow moulding أو القولبة بالحقن injection moulding). يمكن بالتالي استخدام بولي إيثيلين ثنائي النماذج لعمل نطاق واسع من المواد شاملة أنابيب، أغشية وحاويات.

بشكل مفضل يتم استخدام بولي إيثيلين ثنائي النماذج في تطبيقات الأنبوب. بشكل مفضل يتم استخدامه في أنابيب بولي إيثيلين عالي الكثافة، مثلا وفقا لمعيار بولي إيثيلين 80 أو بولي إيثيلين 100. يمكن استخدام الأنابيب مثلا لتوزيع الماء والغاز، المجاري، مياه المخلفات، الاستخدامات الزراعية، الملاطات slurries، المواد الكيماوية إلخ.

سوف يتم الآن وصف الاختراع بالإشارة إلى الأمثلة التالية غير المقيدة والأشكال حيث:

الشكل 1 عبارة عن مخطط لعملية وفقا للاختراع الحالي؛

الشكل 2 عبارة عن مخطط يبين نشاط البلمرة لعملية وفقا للاختراع باستخدام حفاز rac-إيثيلين-bis(4،5،6،7-تترا هيدرو -1-إنديل)زركونيوم داي كلوريد rac-ethylene-bis(4,5,6,7-tetrahydro-1-indenyl)zirconium dichloride غير مدعوم وعملية مقارنة باستخدام حفاز rac-إيثيلين-bis(4،5،6،7-تترا هيدرو -1-إنديل)زركونيوم داي كلوريد مدعوم؛ و

الشكل 3 عبارة عن مخطط يبين نشاط بلمرة لعملية وفقا للاختراع باستخدام حفاز n-bis-بيوتيل سيكلو بنتا داي ينيل زركونيوم داي كلوريد bis-n-butylcyclopentadienylzirconium dichloride حفاز وعملية مقارنة باستخدام حفاز n-bis-بيوتيل سيكلو بنتا داي ينيل زركونيوم داي كلوريد bis-n-butylcyclopentadienylzirconium dichloride مدعوم.

الشكل 4أ عبارة عن صورة بالميكروسكوب لعينة غشاء رقيق مضغوط pressed thin film لبولي إيثيلين ثنائي النماذج تم إنتاجه بواسطة عملية بلمرة ثنائية النماذج وفقا للاختراع باستخدام حفاز n-bis-بيوتيل سيكلو بنتا داي ينيل زركونيوم داي كلوريد غير مدعوم

الشكل 4ب عبارة عن صورة خفيفة بالميكروسكوب لعينة غشاء رقيقة لبولي إيثيلين ثنائي النماذج تم إنتاجه بواسطة عملية بلمرة ثنائية النماذج مقارنة باستخدام حفاز n-bis-بيوتيل سيكلو بنتا داي ينيل زركونيوم داي كلوريد مدعوم

الأمثلة

طرق تحديد البوليمرات

ما لم يتم تحديد غير ذلك، تم قياس المتغيرات التالية على عينات بوليمر كما هو مشار إليه في الجداول أدناه.

تم قياس مؤشرات الصهر Melt indexes (MFR_2 وMFR_5) وفقا لأيزو 1133 عند أحمال بمقدار 2.16 و5.0 كجم على التوالي. كانت القياسات عند 190 °م.

تم قياس أوزان جزيئية وتوزيع وزن جزيئي، متوسط رقم وزن جزيئي، الوزن الجزيئي وتوزيع الوزن الجزيئي بواسطة كروماتوجراف نفاذية جل Gel Permeation Chromatography (GPC) وفقا للطريقة التالية: متوسط الوزن الجزيئي لوزن الجزيئي ويتم قياس توزيع الوزن الجزيئي (توزيع الوزن الجزيئي = الوزن الجزيئي/متوسط رقم وزن جزيئي حيث متوسط رقم وزن جزيئي عبارة عن متوسط رقم الوزن الجزيئي والوزن الجزيئي هو متوسط الوزن الجزيئي) بواسطة طريقة بناء على أيزو 16014-4:2003. تم استخدام جهاز Waters Alliance GPCV2000، مجهزة بجهاز كشف مؤشر انحرافي refractive index detector ومقياس لزوجة viscosimeter متصل مع 1 PLgel GUARD + 3 PLgel MIXED-B و1،2،4-تراي كلورو بنزين 1,2,4-trichlorobenzene (TCB)، مثبت بـ 250 ملجم/لتر 2،6-داي ترت بيوتيل-4- ميثيل-فينول 2,6-Di tert butyl-4-methyl-phenol) كمذيب عند 160 °م والثابت عند معدل تدفق 1 مل/دقيقة. تم حقن 206 ميكرولتر من محلول العينة لكل عملية تحليل. تمت معايرة ضبط العمود باستخدام المعايرة العالمية (وفقا لأيزو 16014-2:2003) مع معايير توزيع وزن جزيئي بولي ستيرين polystyrene ضيق (PS) في نطاق بمقدار 0.58 كجم/مول إلى 7500 كجم/مول. كانت هذه المعايير من Polymer Labs ولها لوزن الجزيئي/متوسط رقم وزن جزيئي من 1.02 إلى 1.10. تم استخدام ثوابت Mark Houwink لبولي ستيرين وبولي إيثيلين (K: 0،19 x 10^{-5} ديسيلتر/جم وa: 0.655 لبولي ستيرين وK: 3.9 x 10^{-4} ديسيلتر/جم وa: 0.725 لبولي إيثيلين). تم تحضير كل العينات بواسطة إذابة 0.5-3.5 ملجم من البوليمر في 4 مل (عند 140 °م) من 1،2،4-تراي كلورو بنزين ثابت (هي نفس الطور الانتقالي mobile phase) والحفاظ على ليه لمدة 3 ساعات عند 140 °م ولمدة ساعة أخرى عند 160 °م مع الهز العابر قبل أخذ العينات في أداة كروماتوجراف نفاذية جل.

تم تحديد محتوى مونومر مشترك (٪ بالوزن) بناء على تحديد تحول طيف آشعة تحت حمراء Fourier (FTIR) معاير بـ C13-NMR.

تم قياس كثافة المواد وفقا ل(E) أيزو 1183:1987، الطريقة د، مع أيزوبروبانول isopropanol -ماء كسائل تدريجي gradient liquid. كان معدل تبريد الألواح cooling rate of plaques عند تبلر العينة 15 °م/دقيقة. كان وقت التهيئة 16 ساعة.

تم تحديد انسيابية البوليمرات بواسطة مسح تردد frequency sweep عند 190 °م تحت جو نيتروجين وفقا لأيزو 6721-10، باستخدام مقياس انسيابية Rheometrics RDA II Rheometer Dynamic مع الشكل الهندسي للوح الموازي parallel plate، لوح بقطر 25 مم وفجوة gap بطول 1.2 ملم. قامت القياسات بإعطاء معامل التخزين storage modulus (G')، معامل فقد loss modulus (G") ومعامل معقد complex modulus (G*) بالإضافة إلى لزوجة المعقد complex viscosity (η*)، كل منها كتردد وظيفة function of frequency (co). هذه المتغيرات ذات الصلة سوف تكون كما يلي: بالنسبة للتردد ω: معامل معقد: $G^*=(G'^2 + G''^2)^{/2}$. لزوجة المعقد: η* = G*/ω. التسمية المستخدمة لمعامل هي باسكال (أو كيلو باسكال) وللزوجة سوف تكون باسكال والتردد (s/1). $\eta^*_{0.05}$ هو لزوجة المعقد عند تردد بمقدار 0.05 s^{-1} و η^*_{300} هي لزوجة المعقد عند 300 s^{-1} وفقا لقاعدة Merz-Cox الاختيارية، لبوليمر معين ودرجة الحرارة، لزوجة المعقد كوظيفة تردد مقاس بواسطة هذه الطريقة الديناميكية هي نفس اللزوجة كوظيفة لمعدل القص shear rate لتدفق الحالة المستقرة steady state flow (مثلا المعاير).

يتم تعريف مؤشر الترقيق بالقص shear thinning index (SHI) (300/0.05) بنشاط نسبة اللزوجتين eta0.05 $(\eta^*_{0.05})$ وeta300 (η^*_{300})-بلمرة (كجم بولي إيثيلين/مول معدن * ساعة) ويتم حسابه في كل طور بلمرة بناء على ناتج البوليمر، المستوى المولاري لمعقد ميتالوسين ووقت البقاء في المفاعل.

تم حساب إنتاجية البلمرة (كجم بولي إيثيلين/مول معدن) في كل طور بلمرة بناء على ناتج البوليمر والمستوى المولاري لمعقد ميتالوسين.

يقوم النشاط الكلي والإنتاجية الكلية على أساس نواتج البوليمر وأوقات البقاء في كل مفاعل، أخذا بالاعتبار عينات البوليمر المعتبرة من المفاعل بين المراحل المختلفة.

حسب الاستخدام هنا، يتم قياس الكثافة الكلية على بوليمر مسحوق polymer powder. الكثافة الكلية للمسحوق (الكثافة الكلية الحرة) هي نسبة كتلة عينة مسحوق غير مطروق untapped powder وحجمه (جم/ديسيمتر^3). تم تحديد الكثافة الكلية للبوليمر المسحوق بواسطة قياس معاير 100 جم من عينة المسحوق وتركها تتدفق بحرية خلال نفق في اسطوانة سعة 100 مل مع حجم معتمد ووزن المسحوق.

تم تحليل حجم جسيم البوليمر من المسحوق الجاف بواسطة Malvern Mastersizer 2000.

بالنسبة لتوزيعات حجم الجسيم كان المتوسط يسمى d50. تم تحديد d50 بأنه القطر حيث يقع نصف المجموعة تحت هذه القيمة. بشكل مشابه، يقع 90٪ من التوزيع تحت قيمة d90، و10٪ للمجموعة تحت d10.

تم قياس محتوى الرماد في البوليمر بواسطة تسخين البوليمر في فرن ميكروويف عند 650°م أثناء 20 دقيقة وفقا لأيزو 3451-1.

تم تحليل محتوى الجسيم الغريب لعينات البوليمر باستخدام ميكروسكوب خفيف (Leica MZ16a؛ وضع التضاد: مجال داكن/خفيف منقول) على عينة الغشاء الرقيق المضغوط pressed thin film. تم تحضير العينات بواسطة صهر جرام واحد من البوليمر المسحوق والضغط على الساخن إلى غشاء بين اثنين من رقاقات Mylar، مع سمك تقريبا 200 ميكرومتر. تم تنفيذ قياس الجسيمات الغريبة بواسطة تحليل الصورة على عينات الغشاء الرقيق المضغوط (3،3 x 2،5 ملم).

Al/Me هو النسبة في بلمرة (مول/مول) ألومنيوم في ألومينوكسان إلى الأيون المعدني (مثلا Zr) لميتالوسين. يتم حساب مستوى الألومنيوم من ميثيل ألومينوكسان ومستوى المعدن من معقد ميتالوسين.

الاختبارات والتجارب

الاختبارات

تم استخدام حفاز الموقع غير المدعوم التالي في عمليات البلمرة:

• SSC1: rac-إيثيلين-bis(4،5،6،7-تترا هيدرو -1-إنديل)زركونيوم داي كلوريد (الوزن الجزيئي=426.2 جم/مول؛ المتاح تجاريا من MCAT، ألمانيا).

• SSC 2: bis-n-بيوتيل سيكلو بنتا داي ينيل زركونيوم داي كلوريد (الوزن الجزيئي=404،2 جم/مول؛ المتاح تجاريا من STREM، ألمانيا). كمرجع، تم استخدام من حفازات موضعية فردية single site catalysts مدعومة. كانت الحفازات:

• الحفاز 1 المقارن: تم تخليق rac-إيثيلين-bis(4،5،6،7-تترا هيدرو -1-إنديل)زركونيوم داي كلوريد) معقد ميتالوسين (مستوى Zr 0.2 ٪ بالوزن). تم تخليق حفاز وفقا للبراءة الامريكية 5291611؛

• حفاز 2 المقارن: معقد bis-n-بيوتيل سيكلو بنتا داي ينيل زركونيوم داي كلوريد ميتالوسين المدعوم (مستوى Zr 0.2 ٪ بالوزن). تم تخليق هذا الحفاز وفقا للبراءة الدولية 023439/93. هذا هو نفس الحفاز المستخدم في أمثلة البراءة الدولية 58001/98؛ و

تم تنفيذ عمليات البلمرة في مفاعلات سعة 3.5 و8 لتر مجهزة بوسيلة تقليب ونظام تحكم في درجة الحرارة. تم استخدام نفس نظام تغذية المونومر المشترك لكل عمليات التشغيل. يتضمن الإجراء الخطوات التالية:

بلمرة بوليمر إيثيلين ذو وزن جزيئي أقل:

تم نضح المفاعل بنيتروجين وتم التسخين إلى 110°م. بعد ذلك تمت إضافة 3500/1200 مل من مخفف سائل liquid diluent إلى المفاعل وبدء التقليب عند 270 دورة/دقيقة. بلغت درجة حرارة المفاعل 80°م. بعد ذلك تمت ملامسة حفاز ميتالوسين غير مدعوم وميثيل ألومينوكسان أوليا لمدة 5 دقائق وتم التحميل داخل المفاعل مع 300 مل من مخفف. بعد ذلك تمت تغذية إيثيلين وهيدروجين لتحقيق ضغط كلي معين. بعد ذلك تمت تغذية الإيثيلين والهيدروجين بشكل مستمر. عند تحضير كمية مناسبة من المسحوق، تم إيقاف البلمرة وتم تبخير الهكسان.

بلمرة بوليمر ذو وزن جزيئي أعلى إيثيلين: بعد ذلك تم خلط 3500/1500 مل من مخفف سائل مضاف إلى المفاعل وبدء التقليب عند 270 دورة/دقيقة. كانت درجة حرارة المفاعل 80°م. تمت تغذية إيثيلين، هيدروجين و1-بيوتين لتحقيق الضغط الكلي المطلوب. تمت تغذية إيثيلين، هيدروجين و1-بيوتين بشكل مستمر. عند تحضير كمية مناسبة من المسحوق، تم إيقاف البلمرة وتم تخبير الهكسان.

بلمرة بوليمر إيثيلين ثاني ذو وزن جزيئي أعلى:

بعد ذلك تمت إضافة 3500/1500 مل من سائل مخفف إلى المفاعل وبدء التقليب عند 270 دورة/دقيقة. كانت درجة حرارة المفاعل 80°م. بعد ذلك تمت تغذية إيثيلين، هيدروجين و1-بيوتين لتحقيق الضغط الكلي المطلوب. بعد ذلك تمت تغذية إيثيلين، هيدروجين و1-بيوتين بشكل مستمر. عند تحضير كمية كافية من المسحوق، تم إيقاف البلمرة وتم تبخير الهكسان.

تم أيضا تنفيذ اثنين من عمليات البلمرة ثنائية النماذج المقارنة. تم تنفيذ البلمرة المقارنة الأولى first comparative polymerisation (C1) بنفس الطريقة المذكورة أعلاه باستثناء أنه بدلا من استخدام حفاز ميتالوسين غير مدعوم وتم استخدام حفاز مدعوم ميثيل ألومينوكسان مع معقد rac-إيثيلين-bis(4،5،6،7-تترا هيدرو -1-إنديل)زركونيوم داي كلوريد) ميتالوسين. تم تنفيذ البلمرة المقارنة الثانية second comparative polymerisation (C2) بنفس الطريقة المذكورة أعلاه باستثناء أنه بدلا من استخدام حفاز ميتالوسين غير مدعوم وتم استخدام حفاز مدعوم ميثيل ألومينوكسان مع bis-n-بيوتيل سيكلو بنتا داي ينيل زركونيوم داي كلوريد معقد ميتالوسين.

لم يتم انسداد مفاعل على الجدران في أي من عمليات البلمرة E1-E5، البلمرة المقارنة الأولى أو البلمرة المقارنة الثانية.

تم تلخيص المزيد من تفاصيل إجراءات البلمرة وتفاصيل بوليمرات بولي إيثيلين polymers polyethylene في الجدول 1 أدناه حيث Rl يشير إلى البلمرة في ومنتج المفاعل الأول، Rll يشير إلى البلمرة في المفاعل الثاني ومنتج المفاعل الأول والثاني معا، وهو منتج بولي إيثيلين النهائي في بلمرة ثنائية المراحل ويشير Rill إلى البلمرة في المفاعل الثالث ومنتج المفعلات الأول والثاني والثالث معا، والتي هي المنتج في بلمرة ثلاثية المراحل.

النتائج

أبدت النتائج ما يلي:

• نشاط البلمرة (لكل مول معدن) أعلى بكثير بالنسبة للحفاز غير المدعوم من الحفازات المدعومة. وهذا تحديدا واضح من الأشكال 2 و3 حيث يبين اللون الأزرق نشاط البلمرة الأولى، يبين اللون الأحمر نشاط البلمرة الثانية والأخضر هو النشاط الكلي.

• إنتاجية الحفاز عالية مقارنة بحفاز ميتالوسين مدعوم (لكل مول معدن)

• تعطي البلمرة الأولى جسيمات بولي إيثيلين حرة التدفق مع كثافة كلية بمقدار 100-200 جم/ديسيمتر^3 وتؤدي البلمرة الثانية إلى جسيمات بولي إيثيلين حرة التدفق مع كثافة كلية بمقدار 200-300 جم/ديسيمتر^3

تم تنفيذ عمليات البلمرة في المثال 1 والمثال المقارن 1 في ظروف متطابقة ومع نفس الحفاز باستثناء في المثال 1 كان الحفاز غير مدعوم، بدلا من المدعوم كما في المثال المقارن 1. تم تشغيل عمليات البلمرة بدون استخدام هيدروجين في المرحلة الثانية لإنتاج بوليمر ثنائي النماذجات لأعلى لوزن الجزيئي ممكن في الظروف المستخدمة.

تبين مقارنة النتائج مثلا 1 والمثال المقارن 1 في الجداول 1 و2 ما يلي:

• يؤدي استخدام حفاز محلي واحد single site catalyst غير مدعوم في بلمرة ثنائية النماذج إلى وجود بولي إيثيلين ذو أعلى لوزن الجزيئي بشكل ملحوظ (142000 انظر 120000 جم/مول) غير بلمرة مع نسخة مدعومة من نفس الحفاز تحت ظروف متطابقة.

• يؤدي استخدام حفاز موضعي غير مدعوم في بلمرة ثنائية النماذج إلى إنتاج بولي إيثيلين لـ MFR_5 أقل بشكل كبير (0.38 انظر 1.14 جم/10 دقائق على التوالي) من البلمرة مع نسخة مدعومة من نفس الحفاز تحت ظروف متطابقة. تم الحصول على قيم MFR باستخدام الحفاز الموضعي غير المدعوم له بولي إيثيلين ثنائي النماذج مناسب لإنتاج أنبوب.

• استخدام الحفاز الموضعي غير المدعوم في البلمرة ثنائية النماذج بشكل مدهش لم تؤدي إلى أي انسداد مفاعل.

• أدى استخدام الحفاز الموضعي غير المدعوم في البلمرة ثنائية النماذج إلى جسيمات بوليمر لها هيئة جيدة وكثافة كلية عالية نسبيا (310 في مقابل 350 جم/ديسيمتر^3)

• أدى استخدام الحفاز الموضعي غير المدعوم في البلمرة ثنائية النماذج إلى بولي إيثيلين له محتوى رماد أقل بشكل ملحوظ (500 انظر 1310 جزء بالمليون بالوزن) من بلمرة مع نسخة مدعومة من نفس الحفاز تحت ظروف أخرى مطابقة.

• أدى استخدام الحفاز الموضعي غير المدعوم في البلمرة ثنائية النماذج إلى إنتاج بولي إيثيلين له جلات أقل بشكل كبير من البلمرة مع نسخة مدعومة من نفس الحفاز تحت ظروف أخرى مطابقة.

تبين مقارنة النتائج للمثال 2 والمثال المقارن 2 في الجداول 1 و2 ما يلي:

• أدى استخدام الحفاز الموضعي غير المدعوم في البلمرة ثنائية النماذج إلى إنتاج بولي إيثيلين ذو لوزن الجزيئي أعلى بشكل ملحوظ (100000 انظر 60000 جم/مول) من بلمرة مع نسخة مدعومة من نفس الحفاز تحت ظروف أخرى مطابقة.

• أدى استخدام الحفاز الموضعي غير المدعوم في البلمرة ثنائية النماذج إلى إنتاج بولي إيثيلين ذو $MFR_{2.16}$ وMFR_5 أقل بشكل ملحوظ (2.3 انظر 13 جم/10 دقائق و4.4 انظر 31 جم/10 دقائق على التوالي) من بلمرة مع نسخة مدعومة من نفس الحفاز تحت ظروف أخرى مطابقة.

• لم يؤدي استخدام الحفاز الموضعي غير المدعوم في البلمرة ثنائية النماذج بشكل مدهش إلى انسداد أي مفاعل.

• أدى استخدام الحفاز الموضعي غير المدعوم في البلمرة ثنائية النماذج إلى إنتاج جسيمات بوليمر لها هيئة جيدة و كثافة كلية عالية نسبية.

• أدى استخدام الحفاز الموضعي غير المدعوم في البلمرة ثنائية النماذج إلى إنتاج بولي إيثيلين لها محتوى رماد أقل بشكل ملحوظ (470 انظر 910 جزء بالمليون بالوزن) من بلمرة مع نسخة مدعومة من نفس الحفاز تحت ظروف أخرى مطابقة.

• أدى استخدام الحفاز الموضعي غير المدعوم في البلمرة ثنائية النماذج إلى إنتاج بولي إيثيلين لها محتوى جلات gels أقل بشكلم لحوظ من البلمرة مع نسخة مدعومة من نفس الحفاز تحت ظروف أخرى مطابقة.

تم تحليل محتوى الجسيم الغريب لمنتج بوليمر ثنائي النماذج وفقا للمثال 2 (RII-E2) والمثال المقارن 2 (RII-C2) باستخدام ميكروسكوب ضوئي كما هو موضح أعلاه. تم توضيح النتائج في الأشكال 4أ (RII-E2) و4ب (RII-C2). تبين مقارنة النتائج أنه عند استخدام حفاز موضعي غير مدعوم لم يتم العثور على جسيمات غريبة على لوح العينة. عند استخدام نسخة مدعومة من نفس الحفاز تحت ظروف أخرى مطابقة، كان عدد كبير من الجسيمات الغريبة (المحددة بالسيليكا) مع ميكروسكوب ضوئي على لوح عينة.

يبين الجدول 3 كمية الجسيمات الغريبة في منتج البوليمر ثنائي النماذج المثال 2 (RII-E2) والمثال المقارن 2 (RII-C2). تم تنفيذ هذا باستخدام تحليل الصورة. تم تقسيم الجسيمات إلى فئات أحجام مختلفة (تقريبا القطر).

تبين مقارنة النتائج أنه لا توجد جسيمات غريبة على عينة اللوح عند استخدام حفاز غير مدعوم. عند استخدام حفاز مدعوم غالبا ما تكون الجسيمات مع أحجام بقطر 20-40 ميكرومتر و40-60 ميكرومتر. يبين هذا أن استخدام الحفاز الموضعي غير المدعوم في البلمرة ثنائية النماذج أدى إلى إنتاج بولي إيثيلين له جسيم غريب أقل بشكل ملحوظ مثلا سيليكا، محتوى غير البلمرة مع نسخة مدعومة من نفس الحفاز تحت ظروف أخرى مطابقة.

كانت عمليات البلمرة المنفذة في المثال 3 والمثال المقارن 2 مع نفس الحفاز باستثناء أنه في المثال 3 كان الحفاز غير مدعوم، بدلا من الحفاز المدعوم كما في المثال المقارن 2، ولكن في ظروف مختلفة مصممة لإعطاء نفس بولي إيثيلين ثنائي النماذج. في المثال 3، في بلمرة الطور الثاني، الهيدروجين موجود كمنظم لوزن الجزيئي حيث في المثال المقارن 2 لم يتم استخدام هيدروجين في أي من مراحل أولى وثانية للبلمرة.

تبين مقارنة النتائج للمثال 3 والمثال المقارن 2 في الجداول 1 أن البوليمرات الناتجة لها كثافة مقارنة، $MFR_{2.16}$، MFR_5 وأوزان جزيئية. البوليمر الناتج في المثال 3 باستخدام حفاز موضعي غير مدعوم، مع ذلك، له محتوى رماد أقل بكثير (320 بالوزن انظر 910 جزء بالمليون بالوزن).

تبين نتائج الأمثلة 4 و5، التي هي عبارة عن عمليات بلمرة ثلاثية المراحل، ما يلي:

• يعطي استخدام حفاز موضعي غير مدعوم في بلمرة ثلاثية النماذج بولي إيثيلين له لوزن الجزيئي عالي (125000 و138000 جم/مل مول)، كثافة بمقدار 950 كجم/ديسيمتر^3 وقيمة MFR_5 بمقدار 0.47 أو 0.49 جم/10 دقائق. تم الحصول على قيم MFR باستخدام الحفاز الموضعي غير المدعوم لها مركبات بولي إيثيلين ثلاثية النماذج مناسبة لإنتاج الأنبوب.

• لم يؤدي استخدام الحفاز الموضعي غير المدعوم في البلمرة ثلاثية النماذج بشكل مدهش إلى انسداد أي مفاعل.

• أعطى استخدام الحفاز الموضعي غير المدعوم في البلمرة ثلاثية النماذج جسيمات بوليمر لها هيئة جيدة

• أعطى استخدام الحفاز الموضعي غير المدعوم في بلمرة ثلاثية النماذج بولي إيثيلين له محتوى رماد منخفض والجلات المنخفضة.

تبين عمليات البلمرة المنفذة في الأمثلة 6-8 سلوك انسداد المفاعل في خطوة بلمرة متجانسة homopolymerisation أولى حيث MFR_2 أقل من 10. تم تنفيذ الاختبارات E6، E7 وE8 للتأكيد

على أثر مؤشر صهر البوليمر على سلوك انسداد المفاعل. في E6 وE7 تم استخدام معقد rac-إيثيلين-bis(4،5،6،7-تترا هيدرو -1-إنديل)زركونيوم داي كلوريد) ميتالوسين غير مدعوم وفي E8 تم استخدام n-bis-بيوتيل سيكلو بنتا داي ينيل زركونيوم داي كلوريد ميتالوسين غير مدعوم. بالنسبة لـ E6 وE7، تم استخدام E1-RI كمرجع وبالنسبة لـ E8، تم استخدام E2-RI كمرجع.

في الاختبارات المرجعية E1-RI وE2-RI مع MFR_2>10، لم تتم ملاحظة وجود انسداد مفاعل أو تكوين كتل. عند تنفيذ اختبارات بلمرة الطور الأول، E6، E7 وE8، بواسطة إنتاج بوليمر مع MFR_2<10 (0.39، 2.1، 8.8، على التوالي)، تمت ملاحظة انسداد مفاعل كبير في كل الاختبارات. تمت زيادة مستوى انسداد المفاعل مع تقليل مؤشر الصهر؛ في الاختبارات E6، E7 وE8 تم إلحاق حوالي 40، 20 و٪ بالوزن، على التوالي، من كمية البوليمر الكلية على أسطح معدات المفاعل. بالإضافة إلى الانسداد على جدران المفاعل، تم الحصول على تراكم وكتل بوليمرية polymer clumps مع E6 وE7. في كل الأمثلة E6، E7 وE8، أدى انسداد المفاعل والكتل إلى مشاكل أساسية مع عملية مفاعل، مثلا مع تبريد المفاعل والتقليب.

الجدول 1:	أرقام الأمثلة.	-El RI	-El RII	-Cl RI	-Cl RII	C2 RI-	-C2 RII	E2-RI	E2-RII	-E3 RI	-E3 RII	E4 RI-	E4 -RII	-E4 RIII	E5 RI-	E5 -RII	-E5 RIIIC
نوع الحفاز		حفاز غير مدعوم		حفاز مدعوم		حفاز مدعوم		حفاز غير مدعوم		حفاز غير مدعوم		حفاز غير مدعوم			حفاز غير مدعوم		
نوع المعقد		Et(تترا هيدرو إند) 2Zr C12		Et(تترا هيدرو إند)ZrCI2 2		$(nBuCp)_2$ ZrC12		$(nBuCp)_2Z$ rC12		$(nBuCp)_2$ ZrC12		Et(تترا هيدرو إند)ZrC122			Et(تترا هيدرو إند)ZrC122 r		£
لوزن الجزيئي للمعقد	جم/مول	426 2.	426 2.	426 2.	426 2.	404 2.	404. 2	404. 2	404. 2	404 2.	404. 2	426 2.	426 2.	426 2.	426 2.	426 2.	426 2.
Al/Me	مول/مول	100 0	100 0					100 0	100 0	100 0	100 0	100 0	100 0	100 0	100 0	100 0	100 0
كمية	ملجم	9.9	9.8					1.8	1.68	1.7	1.58	16.	15.	15.	16.	15.	15.

المعقد			4											2	9	6
كمية المعدن	مل مول	0.023	0.023	0.002	0.002	0.011	0.011	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004	0.038	0.038	0.037	0.037
كمية ميثيل ألومينو كسان	جم	4.598						0.882		0.833			7.524			
كمية ميثيل ألومينو كسان	مل	5.11						0.98		0.93			8.36			
حفاز	ملجم			924	917	490	490									
بلمرة		متجاس	بوليمر مشترك	متجاس	بوليمر مشترك	متجاس	بوليمر مشترك	متجاس	بوليمر مشترك	متجاس	بوليمر مشترك	متجاس	متجاس	بوليمر مشترك	بوليمر مشترك	بوليمر مشترك
درجة الحرارة	°م	80	80	80	80	80		80	80	80	80	80	80	80	80	80
الضغط الكلي	بار	18.6 (1860 كيلو باسكال)	19.6 (1960 كيلو باسكال)	18.6 (1860 كيلو باسكال)	19.6 (1960 كيلو باسكال)	7.8 (780 كيلو باسكال)	8.8 (880 كيلو باسكال)	7.8 (780 كيلو باسكال)	8.8 (880 كيلو باسكال)	7.8 (780 كيلو باسكال)	8.8 (880 كيلو باسكال)	7.8 (780 كيلو باسكال)	16.2 (1620 كيلو باسكال)	16.6 (1660 كيلو باسكال)	16.6 (1660 كيلو باسكال)	16.6 (1660 كيلو باسكال)
مذيب		i-بيوتان	i-بيوتان	i-بيوتان	i-بيوتان	هكسان	هكسان	هكسان	هكسان	هكسان	هكسان	هكسان	i-بيوتان	i-بيوتان	i-بيوتان	i-بيوتان
الضغط الجزئي للمذيب	بار	13.6 (136)	13.6 (136)	13.6 (136)	13.6 (136)	2.8 (280 كيلو باسكال)	2.8 (280 كيلو باسكال)	2.8 (280 كيلو باسكال)	2.8 (280 كيلو باسكال)	2.8 (280 كيلو باسكال)	2.8 (280 كيلو باسكال)	2.8 (280 كيلو	13.6 (136)	13.6 (136)	13.6 (136)	13.6 (136)

		0 كيلو باسكال)	0 كيلو باسكال)	0 كيلو باسكال)	0 كيلو باسكال)	باسكال)	0 كيلو باسكال)	0 كيلو باسكال)	0 كيلو باسكال)	0 كيلو باسكال)	0 كيلو باسكال)	0 كيلو باسكال)	0 كيلو باسكال)	0 كيلو باسكال)	0 كيلو باسكال)	0 كيلو باسكال)	0 كيلو باسكال)
كمية المذيب	مل	380 0	380 0	380 0	380 0	150 0	380 0	380 0	150 0	150 0	150 0	150 0	150 0	150 0	150 0	380 0	380 0
سرعة التقليب	دورة/دقيقة	270	270	270	270	270	270	270	270	270	270	270	270	270	270	270	270
ضغط الإيثيلين الجزئي	بار	5 (500 كيلو باسكال)	6 (600 كيلو باسكال)	5 (500 كيلو باسكال)	6 (600 كيلو باسكال)	5 (500 كيلو باسكال)	6 (600 كيلو باسكال)	5 (500 كيلو باسكال)	6 (600 كيلو باسكال)	5 (500 كيلو باسكال)	6 (600 كيلو باسكال)	5 (500 كيلو باسكال)	6 (600 كيلو باسكال)	5 (500 كيلو باسكال)	6 (600 كيلو باسكال)	6 (600 كيلو باسكال)	6 (600 كيلو باسكال)
هيدروجين (في تغذية C2=)	حجم جزء بالمليون	3950	0	3950	0	3000	0	3000	0	3000	0	2800	2400	1500	0	1700	0
نوع المونومر المشترك		-	1- بيوتين	-	1- بيوتين	-	1- بيوتين	-	1- بيوتين	-	1- بيوتين	-	-	1- بيوتين	1- بيوتين	1- بيوتين	1- بيوتين
المونومر المشترك الكلي	مل	0	56	0	56	0	56	0	10	0	10	0		5	90	5	80
وقت التشغيل	دقيقة	40	38	40	39	40	15	20	8	20	10	40	40	27	5	36	5
انشطار المفاعل	% بالوزن	50	50	50	50	50	50	52	48	52	48	51	51	40	9	40	9

ل																
الناتج	جم	890	885	670	660	260	255	150	140	140	130	570	440	100	500	110
النشاط	كجم بولي إيثيلين /مول *Me ساعة	580 59	611 15	494 89	503 76	362 14	947 14	101 050	202 100	998 61	249 653	224 94	261 83	328 81	197 31	272 93	360 27 (
النشاط الكلي	كجم بولي إيثيلين /مول *Me ساعة		595 48		499 27		516 62		134 733		142 659			248 89			242 60 /
النشاط	كجم بوليمر /جم حفاز ساعة			1.0 9	1.1 1	0.8 0	2.08										
الانتاجية	كجم بولي إيثيلين /مول Me	387 06	387 06	329 92	327 44	241 43	236 79	336 83	336 83	332 87	332 87	149 96	117 83	274 0	131 54	163 76	300 2
الانتاجية الكلية	كجم بولي إيثيلين /مول Me		774 12		657 37		473 57		685 70		665 74			298 67			327 52

الجدول 1 مستمر :	أرقام الأمثلة.	RI-E6	RI-E7	RI-E8

نوع الحفاز		حفاز غير مدعوم	حفاز غير مدعوم	حفاز غير مدعوم
نوع المعقد		Et(تترا هيدرو إند ZrC122(tetrahydroind	Et(تترا هيدرو ZrC122(إند	$(nBuCp)_2ZrC12$
لوزن الجزيئي للمعقد	جم/مول	426.2	426.2	404.2
Al/Me	مول/مول	1000	1000	1000
كمية المعقد	ملجم	3.6	1.4	2
كمية المعدن	مل مول	0.008	0.003	0.005
كمية ميثيل ألومينوكسان	جم	1.672	0.650	0.979
كمية ميثيل ألومينوكسان	ملل	1.86	0.72	1.09
حفاز	ملجم			
بلمرة		متجانس	متجانس	متجانس
درجة الحرارة	°م	80	80	80
الضغط الكلي	بار	6.4 (640 كيلو باسكال)	6.4 (640 كيلو باسكال)	6.4 (640 كيلو باسكال)
مذيب		هكسان	هكسان	هكسان
الضغط الجزئي للمذيب	بار	2.8 (280 كيلو باسكال)	2.8 (280 كيلو باسكال)	2.8 (280 كيلو باسكال)
كمية المذيب	Ml	1500	1500	1500
سرعة التقليب	دورة/دقيقة	270	270	270
ضغط الإيثيلين	بار	5 (500 كيلو باسكال)	5 (500 كيلو باسكال)	5 (500 كيلو باسكال)

الجزئي				
هيدروجين (في تغذية =C2)	حجم جزء بالمليون	0	900	900
نوع مونومر مشترك				
المونومر المشترك الكلي	مل	0	0	0
وقت التشغيل	دقيقة	40	60	20
انشطار المفاعل	٪ بالوزن	100	100	100
الناتج	جم	100	160	200
النشاط	كجم بولي إيثيلين/مول Me*ساعة	17758	48709	121260
النشاط الكلي	كجم بولي إيثيلين/مول Me*ساعة	17758	48709	121260
النشاط	كجم بوليمر/جم حفاز ساعة			
الانتاجية	كجم بولي إيثيلين/مول Me	11839	48709	40420
الانتاجية الكلية	كجم بولي إيثيلين/مول	11839	48709	40420

			Me	

الجدول 2 أمثلة تحليل البوليمر /أرقام التشغيل		-El RI	-El RII	Cl-RI	-Cl RII	C-2 RI	-C2 RII	E2-RII	E2-RI	-E3 RI	-E3 RII	-E4 RI	-E4 RII	-E4 RIII	E5-RI	-E5 RII	-E5 RIII
كثافة	كجم/ديسيمتر 3		948		947		942	938.8			941			949.1		9528.	949
MF $R^{2.16}$		270				290	13	2.3	285		12	106					
MF R^{5}			0.38		1.1		31	4.4			32			0.47			0.49
eta0.05 n) 0.05 (							740	7740			660						
eta300 n) (300							165	680			120						
مؤشر الترقيق بالقص							4	11			5						
لوزن الجزيئي			142000		120000		60000	100000			60000			125000			138000
متوسط			2470		1530		180	2600			190			2900			2970

رقم وزن جزيئي		0		0		00		0		00		0		0	
توزيع الوزن الجزيئي		5.8		7.8		3.3		3.9		3.2		4.3		4.7	
d10	ميكرومتر					180		155		45					
d50	ميكرومتر					435		240		110					
d90	ميكرومتر					800		440		400					
محتوى C4 (أف تى آى آر FTI (R	٪ بالوزن	0.5		0.9		1.9		1.6		1.4		0.5		0.5	
درجة حرارة الصهر	°م	131.8	1324.	129.3				127.4	1329.	1279.	1325.	1335.	133.1	132.8	
درجة حرارة التبلر	°م	116.2	1169.	114.7				113	1169.	1126.	1157.	1176.	117.1	116.8	
حرارة الدمج	جول/جم	232	273	230				181	233	193	251	234	240	235	
تبلر	٪	80	94	79				62.5	80.5	66.5	86.5	81	82.5	81	
بى دى	جم/ديسيمتر3	310		350		260		130		190			240	200	

BD																
محتوى رماد	جزء بالمليون بالوزن		500		1310		910		470		320					

الجدول 2 مستمر أمثلة تحليل البوليمر /رقم دورات التشغيل		RI-E6	RI-E7	RI-E8
كثافة	كجم/ديسيمتر 3	940.1	954.5	957.2
MF $R^{2.16}$		0.39	2.1	8.8
MF R^{5}				
eta0.05 (ŋ0.05)		56156	4686	1019
eta300 (ŋ300)		857	809	346
مؤشر الترقيق بالقص				
لوزن الجزيئي		165000	105000	80000
متوسط رقم وزن جزيئي		41000	42000	34000
توزيع الوزن الجزيئي		4	2.5	2.3
d10	ميكرومتر			
d50	ميكرومتر			
d90	ميكرومتر			

محتوى C4 (FTIR)	٪ بالوزن			
درجة حرارة صهر	°م			
درجة حرارة التبلر	°م			
درجة حرارة الدمج	جول/جم			
تبلر	٪			
BD	جم/ديسيمتر 3			
محتوى رماد	جزء بالمليون بالوزن			

الجدول 3: الجسيم الغريب	E2-RII		RII-C2	
قطر الجسيم (ميكرومتر)	رقم الجسيمات	الجزء الموضعي (٪)	عدد الجسيمات	الجزء الموضعي (٪)
20-0	0	0	56	11
40-20	0	0	32	32
60-40	0	0	17	47
80-60	0	0	2	11

0 قائمة التتابع:

"أ" مفاعل LMW

"ب" مفاعل HMW2

"ج" مفاعل HMW1

"د" فصل البوليمرات من المركبات المتطايرة/ السوائل وتنقية المواد المتطايرة/ السوائل

5 "هـ" إعادة تدوير مونومر مشترك

"و" مونومر مشترك جديد

"ز" مخفف إعادة تدوير

"ح" غير منقى

"ط" البوليمر

"ي" مخفف إعادة تدوير منقى

"ك" نشاط بلمرة (كجم PE/ مول Zr* ساعة) معقد $_2ZrCl_2$ تترا هيدرو إنديل

"ل" الخطوة 1 – بوليمر متجانس

"م" الخطوة 2 – بوليمر مشترك

"ن" النشاط الكلي

"س" الحفاز غير المدعوم

"ع" الحفاز المدعوم

"ف" 500 ميكرومتر

عناصر الحماية

1- بولي ايثيلين ميتالوسين متعدد النماذج metallocene multimodal polyethylene يشتمل على:

1) توزيع وزن جزيئي متعدد النماذج multimodal molecular weight distribution؛

2) متوسط رقم وزن جزيئي weight average molecular weight، Mw، حوالي 100.000-250.000 جرام/مول؛

3) معدل تدفق مصهور melt flow rate (MFR_2) حوالي 0.05-0.2 جرام/ 10 دقائق؛

4) معدل تدفق مصهور melt flow rate (MFR_5) حوالي 0.05-1 جرام/ 10 دقائق؛

5) كثافة ظاهرية bulk density 250-400 جم/ديسيمتر^3؛ و

6) مُحتوى رماد ash 0-800 جزء في المليون بالوزن؛

حيث يتم تحضير البولي ايثيلين متعدد النماذج multimodal polyethylene المذكور بمادة حفازة catalyst وحيدة، حيث تكون المادة الحفازة catalyst الواحدة مادة ميتالوسين حفازة غير مدعومة unsupported metallocene catalyst، وبحيث يكون البولي ايثيلين متعدد النماذج multimodal polyethylene المذكور على هيئة مسحوق.

2- بولي ايثيلين ميتالوسين متعدد النماذج metallocene multimodal polyethylene وفقاً لعنصر الحماية 1، حيث يحتوي بولي ايثيلين ميتالوسين متعدد النماذج metallocene multimodal polyethylene المذكور على 0-100 جزء بالمليون بالوزن من مادة بصلابة hardness أكثر من 3 على مقياس موهز Moh's scale.

3- أنبوب يحتوي على بولي ايثيلين ميتالوسين متعدد النماذج metallocene multimodal polyethylene وفقاً لعنصر الحماية 1.

4- بولي ايثيلين ميتالوسين متعدد النماذج metallocene multimodal polyethylene وفقاً لعنصر الحماية 1، حيث يكون لبولي ايثيلين ميتالوسين متعدد النماذج metallocene multimodal polyethylene متوسط رقم وزن جزيئي weight average molecular weight، Mn، 18.000 حتى 40.000 جرام/مول.

5- بولي ايثيلين ميتالوسين متعدد النماذج metallocene multimodal polyethylene وفقاً لعنصر الحماية 1، حيث يكون لبولي ايثيلين ميتالوسين متعدد النماذج metallocene multimodal polyethylene توزيع وزن جزيئي molecular weight distribution (MWD) من 1 حتى 25.

6- بولي ايثيلين ميتالوسين متعدد النماذج metallocene multimodal polyethylene وفقاً لعنصر الحماية 1، حيث يكون لبولي ايثيلين ميتالوسين متعدد النماذج metallocene multimodal polyethylene كثافة density 920-970 كجم/متر مُكعب.

7- بولي ايثيلين ميتالوسين متعدد النماذج metallocene multimodal polyethylene وفقاً لعنصر الحماية 1، حيث يكون لبولي ايثيلين ميتالوسين متعدد النماذج metallocene multimodal polyethylene محتوى رماد ash من 0 حتى 600 جزء في المليون بالوزن.

8- بولي ايثيلين ميتالوسين متعدد النماذج metallocene multimodal polyethylene وفقاً لعنصر الحماية 1، حيث يكون لبولي ايثيلين ميتالوسين متعدد النماذج metallocene multimodal polyethylene محتوى رماد ash من 0 حتى 400 جزء في المليون بالوزن.

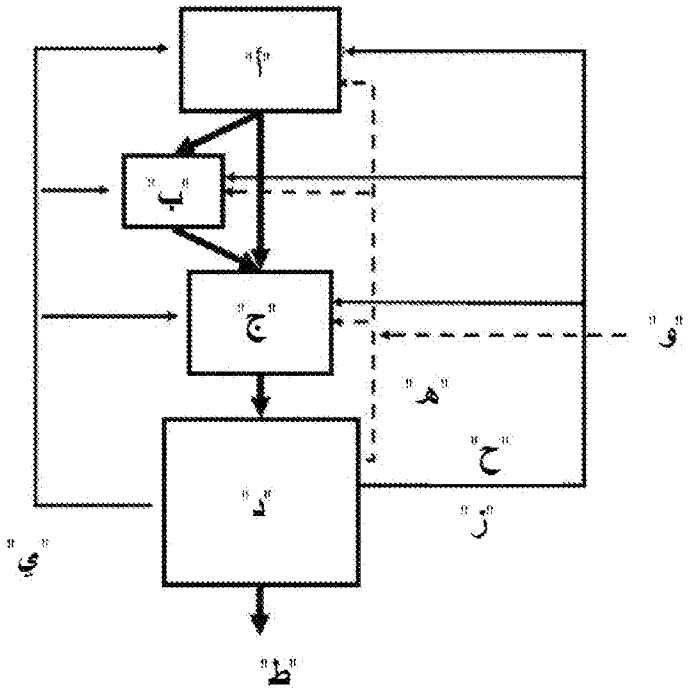
9- بولي ايثيلين ميتالوسين متعدد النماذج metallocene multimodal polyethylene وفقاً لعنصر الحماية 1، حيث يكون لبولي ايثيلين ميتالوسين متعدد النماذج metallocene multimodal polyethylene محتوى فلوروكربون fluorocarbon وفلوروكربيل fluorocarbyl من 0 حتى 20 جزء في المليون بالوزن.

10- بولي ايثيلين ميتالوسين متعدد النماذج metallocene multimodal polyethylene وفقاً لعنصر الحماية 1، حيث يكون لبولي ايثيلين ميتالوسين متعدد النماذج metallocene multimodal polyethylene توزيع وزن جزيئي molecular weight distribution ثنائي النماذج bimodal وثلاثي النماذج trimodal.

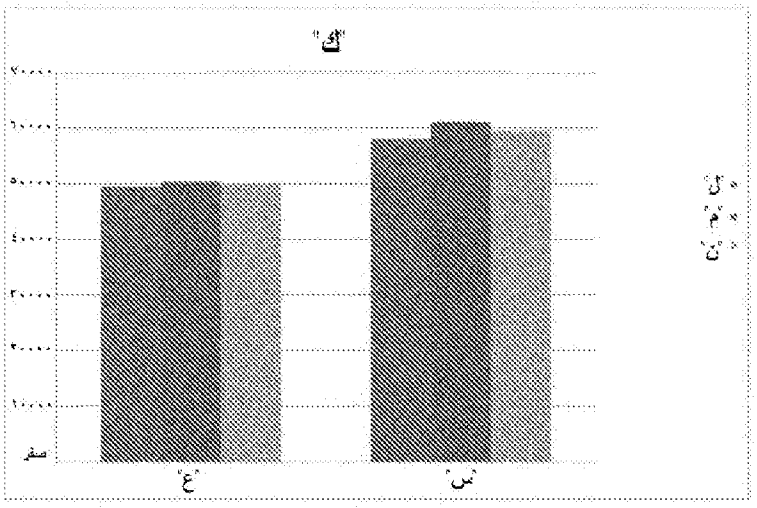
11- بولي ايثيلين ميتالوسين متعدد النماذج metallocene multimodal polyethylene وفقاً لعنصر الحماية 1، حيث لا يحتوي بولي ايثيلين ميتالوسين متعدد النماذج metallocene multimodal polyethylene على السليكا silica.

5

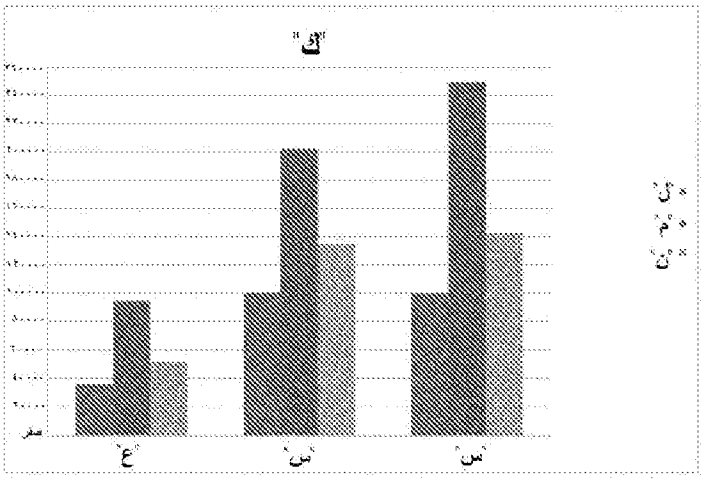
12- بولي ايثيلين ميتالوسين متعدد النماذج metallocene multimodal polyethylene وفقاً لعنصر الحماية 1، حيث يشتمل بولي ايثيلين ميتالوسين متعدد النماذج metallocene multimodal polyethylene على 98 وحتى 99.9% بالوزن من مونمر ايثيلين ethylene monomer.



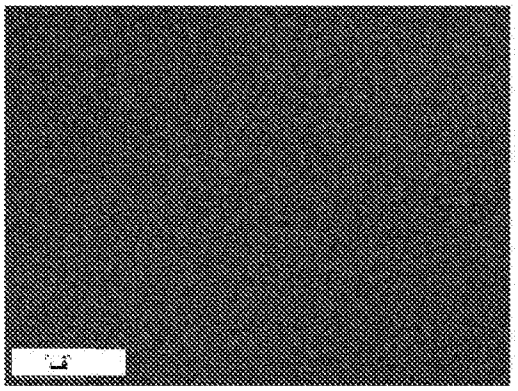
شكل ١



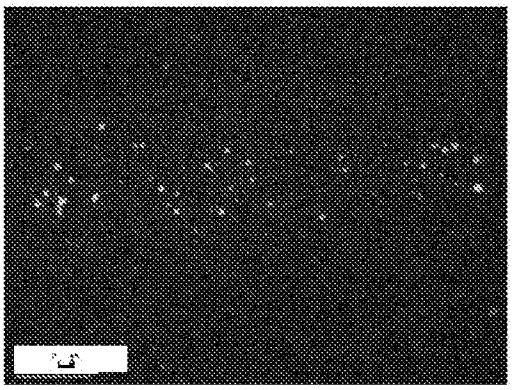
شكل ٢



شكل ٣



شكل ٤أ



شكل ٤ب

مدة سريان هذه البراءة عشرون سنة من تاريخ إيداع الطلب

وذلك بشـرط تسـديد المقابل المالي السـنوي للبراءة وعدم بطلانها أو سـقوطها لمخالفتها لأي من أحكام نظام براءات الاختراع والتصميمات التخطيطية للدارات المتكاملة والأصناف النباتية والنماذج الصناعية أو لائحته التنفيذية.

صادرة عن

الهيئة السعودية للملكية الفكرية

ص ب ٦٥٣١ ، الرياض ١٣٣٢١ ، المملكة العربية السعودية

SAIP@SAIP.GOV.SA