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 :

كومباجنى جينرال ديس اتابليسيمينتس ماكلين
Compagnie Generale des Etablissements Michelin
سينتر ناشونال دى الا ريسيرش سينتيفيكيو
Centre National De La Recherche Scientifique

**براءة اختراع رقم :** SA 8839

**بتاريخ :** 1443/03/20 هـ
**الموافق :** 2021/10/26 م

## عن الإختراع المسمى :

نظام حفزي يشتمل على ميتالوسين أرضي نادر

Catalytic System Comprising a Rare-Earth Metallocene

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 8839 B1

[12] **براءة اختراع**

[45] **تاريخ المنح:** 1443/03/20 هـ
**الموافق:** 2021/10/26 م

[21] رقم الطلب: 518391691
[22] تاريخ دخول المرحلة الوطنية: 1439/09/14 هـ
الموافق: 2018/05/29 م
[30] بيانات الأسبقية:
2015/12/01 FR 1561629 م
[72] اسم المخترع: ثويليز جولين، بويسون كريستوف
[73] مالك البراءة: 1) كومباجني جينرال ديس اتابليسيمينتس ميشيلين، 2) سينتر ناشونال دى الا ريسيرش سينتيفيكيو
عنوانه: 1) 12 كورس سابلون، 63000 كليرمونت – فيراند، فرنسا، 2) 3-5، رو مايكل انج، 75794 باريس سيديكس 16، فرنسا
جنسيته: 1) فرنسية، 2) فرنسية
[74] الوكيل: شركة الهدف لخدمات العلامات المحدودة

[86] رقم الطلب الدولي: PCT/EP2016/079200
تاريخ إيداع الطلب الدولي: 2016/11/30 م
[87] رقم النشر الدولي: WO 2017/093278 A1
تاريخ النشر الدولي: 2017/06/08 م
[51] التصنيف الدولي(IPC®):
B01J 031/022, C08F 210/002
[56] المراجع:
WO 2004035639, EP 1092731
WO 0172852
MIN HYUNG LEE ET AL, "The First Fluorenyl ansa - Yttrocene Complexes: Synthesis, Structures, and Polymerization of Methyl Methacrylate", ORGANOMETALLICS, US, vol. 18, no. 24,
JAE-SANG RYU ET AL, "Organolathanide-Catalyzed Regioselective Intermolecular Hydroamination of Alkenes, Alkynes, Vinylarenes, Di- and Trivinylarenes, and Methylenecyclopropanes. Scope and Mechanistic Comparison to Intramolecular Cyclohydroaminations", JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, US, vol. 125, no. 41

الفاحص: بدرية بنت محمد العمري

[54] اسم الاختراع: نظام حفزي يشتمل على ميتالوسين أرضي نادر
Catalytic System Comprising a Rare-Earth Metallocene

[57] الملخص: يتعلق الاختراع الحالي بنظام حفزي catalytic system يعتمد على الأقل على ميتالوسين metallocene فلز أرضي نادر rare earth metal به، كمركب ترابطي ligand، جزيء يتكون من مجموعتين تم اختيارهما من المجموعة التي تتكون من مجموعات سيكلو بنتا دايينيل cyclopentadienyl بها استبدال على الأقل في المواضع 2 و5، مجموعات فلورينيل fluorenyl بها استبدال، مجموعة الفلورينيل التي ليس بها استبدال ومجموعات اندينيل indenyl بها استبدال على الأقل في الموضع 2، والتي يتم توصيلها بواسطة جسر. ويتيح النظام الحفزي إمكانية الحصول على بوليمرات مشتركة من ايثيلين copolymers of ethylene و1،3-بيوتاديين 1,3-butadiene يشتمل على وحدات حلقية cyclic units بها 6 ذرات كربون carbon atoms، مع إدخال مونومر البيوتاديين butadiene monomer في البوليمر المشترك copolymer في صورة وحدة الترانس-1،4 trans-1,4 unit التي تمثل أكثر من 50 %مول من الفينيل 1) vinyl،(2، 4،1 والوحدات الحلقية.

عدد عناصر الحماية (15)

# نظام حفزي يشتمل على ميتالوسين أرضي نادر

# Catalytic System Comprising a Rare-Earth Metallocene

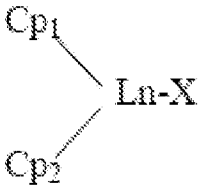
## الوصف الكامل

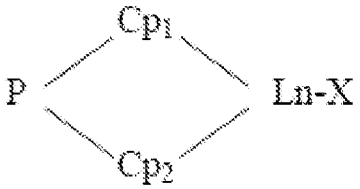
## خلفية الاختراع

يتعلق الاختراع الحالي بنظام حفزي catalytic system يشتمل على ميتالوسين metallocene فلز أرضي نادر مجسر bridged rare earth metal يمكن استخدامه للبلمرة المشتركة copolymerization لأولفينات أحادية هيدروكربون hydrocarbon monoolefins، مثل ايثيلين ethylene، ولداايينات مقترنة conjugated dienes، مثل 1،3-بيوتاديين 1,3-butadiene، أيزوبرين isoprene أو خلائطها.

من المعروف، للبلمرة المشتركة للايثيلين وللدايين المقترن conjugated diene، استخدام أنظمة حفزية catalytic systems تعتمد على معقدات ميتالوسين metallocene complexes أرضية نادرة.

من أجل هذه الغاية، يتطابق الميتالوسين الموصوف في طلب براءة الاختراع الأوروبية 731 092 1 مع واحدة من الصيغ العامة التالية A أو B:

A: 


B: 


حيث Ln يمثل معدن من لانثانيد lanthanide، العدد الذري atomic number الذي يمكن أن يتراوح من 57 إلى 71،

حيث X تمثل ذرة هالوجين halogen يمكن أن تكون عبارة عن كلور chlorine، فلور fluorine، بروم bromine أو يود iodine،

حيث $Cp_1$ و$Cp_2$ تشمل كل منهما مجموعة سيكلو بنتا دايينيل cyclopentadienyl أو فلورينيل fluorenyl يكون بها استبدال أو ليس بها استبدال وحيث P تمثل جسر متوافق مع الصيغة $MR_1R_2$،

حيث M تمثل عنصر من مجموعة IVa من الجدول الدوري للعناصر وحيث $R_1$ و$R_2$ تمثل مجموعة ألكيل alkyl تشتمل على ما يتراوح من 1 إلى 20 ذرة كربون carbon atoms.

يتم تقديم الميتالوسين الموصوف في طلب براءة الاختراع الدولية 2004035639 نيابة عن

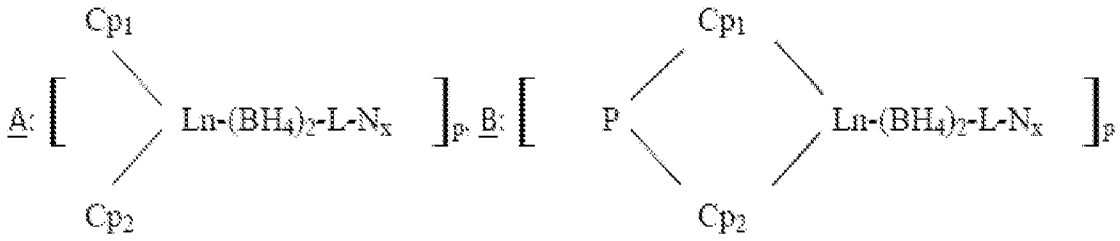
الشركات مقدمة الطلب بواسطة واحدة أو أخرى من الصيغ التالية

حيث Ln يمثل معدن من لانثانيد، العدد الذري الذي يمكن أن يتراوح من 57 إلى 71،

حيث X تمثل ذرة هالوجين يمكن أن تكون عبارة عن كلور، فلور، بروم أو يود، حيث، في الصيغة الأولى، جزيئي مركب ترابطي ligand molecules متطابقين أو مختلفين $Cp_1$ و$Cp_2$، يتكون كل منهما من مجموعة فلورينيل fluorenyl يكون بها استبدال أو ليس بها استبدال، يتم توصيلهما بلانثانيد الفلزي المذكور، و

حيث، في الصيغة الثانية، جزيء مركب ترابطي ligand molecule يتكون من مجموعتي فلورينيل $Cp_1$ و $Cp_2$ متطابقتين أو مختلفتين يكون بهما استبدال أو ليس بهما استبدال ويتم توصيلهما معا بواسطة جسر P متوافق مع الصيغة $MR_1R_2$، حيث M تمثل عنصر من مجموعة IVa من الجدول الدوري للعناصر وحيث $R_1$ و$R_2$ تمثل مجموعة ألكيل تشتمل على ما يتراوح من 1 إلى 20 ذرة كربون، يتم توصيلها بلانثانيد الفلزي المذكور.

يتطابق الميتالوسين الموصوف في طلب براءة الاختراع الدولية 20070544224 نيابة عن الشركات مقدمة الطلب مع واحدة أو أخرى من الصيغتين التاليتين A و B:




حيث Ln يمثل اللانثانيد المذكور، العدد الذري الذي يتراوح بين 57 و71 بما في ذلك العددين،

حيث، في الصيغة A، جزيئي مركب ترابطي متطابقين أو مختلفين $Cp_1$ و$Cp_2$، يتكون كل منهما من مجموعة فلورينيل يكون بها استبدال أو ليس بها استبدال، يتم توصيلهما باللانثانيد،

حيث، في الصيغة B، جزيء مركب ترابطي يتكون من مجموعتي فلورينيل $Cp_1$ و $Cp_2$متطابقتين أو مختلفتين يكون بهما استبدال أو ليس بهما استبدال ويتم توصيلهما معا بواسطة جسر P متوافق مع الصيغة $MR_1R_2$، حيث M تمثل عنصر من مجموعة IVa من الجدول الدوري للعناصر وحيث

$R_1$ و$R_2$ ، تكون متطابقتين أو مختلفتين، تمثل مجموعة ألكيل تشتمل على ما يتراوح من 1 إلى 20 ذرة كربون، يتم توصيلها باللانثانيد،

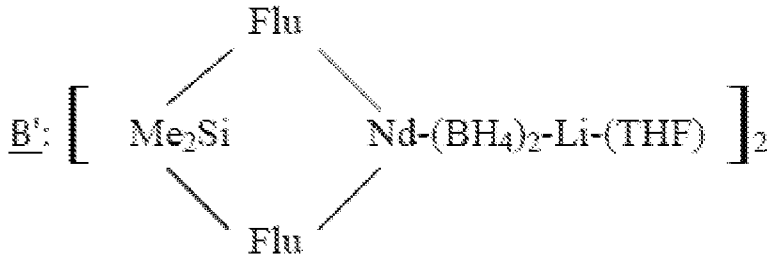
حيث L تمثل فلز قلوي alkali metal منتقى من المجموعة التي تتكون من ليثيوم lithium، صوديوم sodium وبوتاسيوم potassium،

حيث N يمثل جزيء من مذيب معقد complexing solvent، مثل ايثر ether،

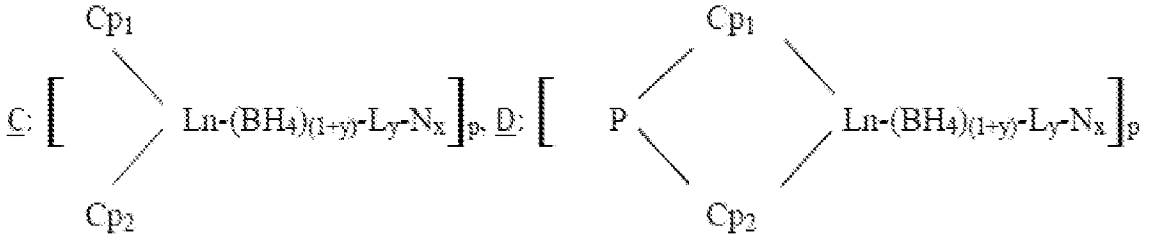
حيث x تمثل عدد صحيح أو غير صحيح يكون أكبر من 0، و

حيث p تمثل عدد صحيح يساوي 1 أو 2.

B المعقد يكون بصورة مفضلة عبارة عن B' المعقد الذي يتكون من مركبي فلورينيل ترابطيين fluorenyl ligands.




يتطابق الميتالوسين الموصوف في طلب براءة الاختراع الدولية 2007054223 مع واحدة أو أخرى من الصيغتين التاليتين C و D:




حيث Ln يمثل اللانثانيد المذكور، العدد الذري الذي يتراوح بين 57 و71 بما في ذلك العددين،

حيث، في الصيغة A، عندما y تساوي أو أكبر من 1، مركبين ترابطيين متطابقين أو مختلفين $Cp_1$ و$Cp_2$، إما أن يتكون كل منهما من مجموعة سيكلو بنتا دايينيل أو يتكون من مجموعة سيكلو بنتا دايينيل أو فلورينيل، يكون بهما استبدال أو ليس بها استبدال، يتم توصيلهما باللانثانيد و، عندما y تساوي 0، يتكون المركبين ترابطيين $Cp_1$ و $Cp_2$ على الترتيب من مجموعة سيكلو بنتا دايينيل ومن مجموعة فلورينيل، يكون بهما استبدال أو ليس بها استبدال،

حيث، في الصيغة B، عندما y تساوي 0، مركبين ترابطيين متطابقين أو مختلفين$Cp_1$ و$Cp_2$،

يتكون كل منهما من مجموعة منتقاه من مجموعات سيكلو بنتا دايينيل وفلورينيل، يكون بها استبدال أو ليس بها استبدال، والتي يتم توصيلها معا بواسطة جسر P متوافق مع الصيغة $MR_1R_2$، حيث M تمثل عنصر من مجموعة IVa من الجدول الدوري للعناصر وحيث $R_1$ و$R_2$ ، تكون متطابقتين أو مختلفتين، تمثل مجموعة ألكيل تشتمل على ما يتراوح من 1 إلى 20 ذرة كربون، يتم توصيلهما باللانثانيد،

حيث L تمثل فلز قلوي منتقى من المجموعة التي تتكون من ليثيوم، صوديوم وبوتاسيوم، حيث N يمثل جزيء من مذيب معقد، مثل ايثر، حيث x تمثل عدد صحيح أو غير صحيح يكون أكبر من 0، حيث y تمثل عدد صحيح يتساوي أو أكبر من 0، و

حيث p تمثل عدد صحيح يساوي 1 أو 2.

تكون الأنظمة الحفزية الأخرى التي تعتمد على معقدات أحادي سيكلو بنتا دايينيل monocyclopentadienyl complexes من نوع لانثانيد بوروهيدريد lanthanide borohydride معروفة تحديدا في المراجع للبلمرة المتجانسة homopolymerization لثنائي أولفينات diolefins.

يمكن الإشارة، على سبيل المثال، للمرجع بواسطة D. Barbier-Baudry, O. Blacque, A. Hafid, A. Nyassi, H. Sitzmann and M. Visseaux, *European Journal of Inorganic Chemistry,* 2000, 2333-2336، الذي يذكر معقد وفقا للصيغة $(C_5H(iPr)4)Ln(BH_4)_2(THF)$ بما في ذلك مركب ترابطي أحادي سيكلو بنتا دايينيل monocyclopentadienyl ligand به استبدال بمجموعة أيزو بروبيل isopropyl (iPr)، حيث THF تمثل تترا هيدروفيوران tetrahydrofuran، للبلمرة المتجانسة homopolymerization لأيزوبرين أو ستيرين styrene بعد الألكلة alkylation بواسطة محفز مشترك cocatalyst من نوع ليثيوم عضوي organolithium.

في الآونة الأخيرة، ناقش المرجع بواسطة F. Bonnet, M. Visseaux, A. Pereira and D. Barbier-Baudry, *Macromolecules,* 2005, *38*, 3162-3169، استخدام معقد مشابه وفقا للصيغة $(C_5Me_4(nPr))Nd(BH_4)_2(THF)_2$ بما في ذلك مركب ترابطي أحادي سيكلو بنتا دايينيل به استبدال ببنتا pentasubstituted monocyclopentadienyl ligand، حيث nPr تمثل مجموعة n-بروبيل n-propyl، لبلمرة ترانس-1،4 ذات خصوصية فراغية trans-1,4 stereospecific polymerization لأيزوبرين بعد الألكلة بواسطة محفز مشترك من نوع ثنائي ألكيل ماغنسيوم dialkylmagnesium.

**الوصف العام للاختراع**

تكشف وثيقة براءة الاختراع الصينية 256 286 1 عن، محفز بلمرة polymerization catalyst لتخليق بولي ميث أكريلات polymethacrylates، معقد بوروهيدريد ميتالوسين borohydride metallocene complex من لانثانيد يشتمل على جزيء مركب ترابطي يتكون من مجموعة فلورينيل متوافقة مع الصيغة التالية:

$\{[(X_1)_2(R_7)(C_5R_1R_2R_3R_4)(C_{13}H_6R_5R_6)]MX_2(L)n\}m$ ، حيث:

$X_1$ تمثل مجموعة ألكيل بها من 1 إلى 4 C أو مجموعة فينيل phenyl،

$X_2$ تمثل كلورين Cl ، تترا هيدروبيوبترين Tetrahydrobiopterin ($BH_4$)، هيدروجين H، مجموعة ألكيل بها من 1 إلى 4 ذرات كربون، $N[Si(CH_3)_3]_2$، $CH_2[Si(CH_3)_3]$ أو تترا هيدروفيوران،

$R_1$، $R_3$ و$R_4$ تمثل H هيدروجين أو شق ميثيل methyl ($CH_3$)،

$R_2$ تمثل H هيدروجين،

$R_5$ و$R_6$ تمثل H هيدروجين ، مجموعة ألكيل بها من 1 إلى 4 ذرات كربون أو $Si(CH_3)_3$، $R_7$ تمثل Si سيليكون، C كربون، Ge جيرمانيوم أو Sn تين،

M تمثل لانثانيد، إتريوم yttrium أو سكانديوم scandium،

L تمثل $Si(CH_3)_3$، $Li(THF)_4$، [ايثر تاجي Y ether crown Y] أو [ايثر تاجي Y]-2،4-حلقة ايبوكسي هكسا [crown ether Y]-2,4- epoxyhexacycle،

n تمثل 0 أو 1 و m = 1 أو 2 (إذا كانت m = 2، n = 0)،

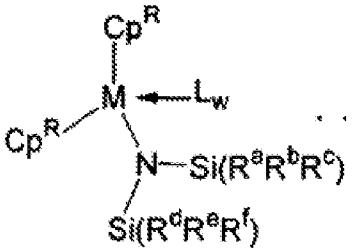
Y تكون فلز أحادي التكافؤ monovalent metal.

تعلق مسار البحث الحالي الآخر بمعقدات بوروهيدريد ميتالوسين من مركبات لانثانيد lanthanides بما في ذلك مركب ترابطي أساسه مجموعتي سيكلو بنتا دايينيل. يمكن الإشارة، على سبيل المثال، إلى الدراسات بواسطة S. M. Cendrowski-Guillaume et al., Organometallics, 2000, 19, 5654-5660, and Macromolecules, 2003, 36, 54-60، التي كشف عن استخدام معقد ميتالوسين هذا، وفقا للصيغة $(C_5Me_5)_2Sm(BH_4)(THF)$، حيث Me تكون مجموعة ميثيل methyl وحيث Sm تكون سماريوم samarium، لتحفيز البلمرة بفتح الحلقة بشكل خاص لـ ε-كابرولاكتون - ε caprolactone.

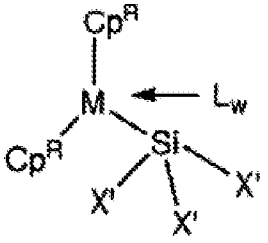
يمكن أيضا الإشارة إلى الدراسات بواسطة M. Visseaux et al., Journal of Organometallic Chemistry, 691, (2006), pages 86-92، التي كشفت عن أن الميتالوسين $Cp^*_2Nd(BH_4)(THF)$

، مع *Cp يمثل $C_5Me_5$، عند استخدامه في توليفة مع بيوتيل ايثيل ماغنسيوم butylethylmagnesium، حتى في وجود كمية زادة من تترا هيدروفيوران، يُشكل محفز نشط للغاية للايثيلين ويجعل من الممكن، في وجود كمية متكافئة من بيوتيل ايثيل ماغنسيوم، بلمرة ترانس-1، 4 ذات خصوصية فراغية لأيزوبرين.

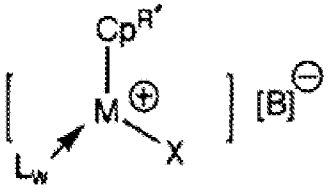
في الآونة الأخيرة، في طلبات براءات الاختراع الأوروبية 280 017 2 و 313 463 2، يتم الكشف عن شبه ميتالوسينات غير مجسرة non-bridged hemi- metallocenes أو ميتالوسينات من مركبات لانثانيد metallocenes of lanthanides يمكن استخدامها للبلمرة المشتركة دابينات مع فينيل مونومرات vinyl monomers، مثل ستيرين أو أولفينات olefins. وتنطوي بنيات هذه المركبات على مركبات ترابطية "اندين indene"، تنطوي المحفزات catalysts على نظام تنشيط activation system بمكونين يتكون من زوج من الأيونات ions ومن ألكيل ألومنيوم alkylaluminium. بينما تُظهر البوليمرات المشتركة copolymers من بيوتاديين butadiene وايثيلين الموصوفة في طلبات براءة الاختراع هذه محتويات ايثيلين منخفضة وتكون وحدات البيوتاديين بصورة أساسية في صورة سيس-1،4. وتكون بنيات شبه الميتالوسينات أو مركبات الميتالوسين كما يلي، على الترتيب E1، E2 و E3:




E1




E2




E3

بالنسبة للبنية E1، M تمثل فلز لانثانيد، أو Sc أو Y؛ $Cp^R$ تمثل مجموعة اندينيل indenyl بها استبدال أو ليس بها استبدال؛ $R^a - R^f$ تمثل H أو مجموعة ألكيل من 1 إلى 3 ذرات كربون؛ L تمثل قاعدة لويس محايدة neutral Lewis base؛ و w يمثل عدد صحيح يتراوح من 0 إلى 3.

بالنسبة للبنية E2، M تمثل فلز لانثانيد، Sc أو Y؛ X' تمثل ذرة هيدروجين hydrogen أو هالوجين، مجموعة ألكوكسيد alkoxide، مجموعة ثيولات thiolate، مجموعة أميد amide، مجموعة سيليل silyl أو مجموعة هيدروكربون من 1 إلى 20 ذرة كربون؛ $Cp^R$ تمثل مجموعة اندينيل بها استبدال أو ليس بها استبدال؛ L تمثل قاعدة لويس محايدة؛ و w يمثل عدد صحيح يتراوح من 0 إلى 3.

بالنسبة للبنية E3، M تمثل فلز لانثانيد، Sc أو Y؛ $Cp^{R'}$ يمثل سيكلو بنتا دايينيل، اندينيل أو مجموعة فلورينيل؛ L تمثل قاعدة لويس محايدة؛ $[B]^-$ يمثل أنيون غير منسق non-coordinated anion؛ X تمثل ذرة هيدروجين أو هالوجين، مجموعة ألكوكسيد، مجموعة ثيولات، مجموعة أميد، مجموعة سيليل أو مجموعة هيدروكربون من 1 إلى 20 ذرة كربون؛ و w يمثل عدد صحيح يتراوح من 0 إلى 3.

حتى الآن، لا تكون الأنظمة الحفزية التي تشتمل على ميتالوسين فلز أرضي نادر مجسر التي تجعل من الممكن تخليق بوليمر مشترك copolymer من ايثيلين و 1،3-بيوتاديين يشتمل على وحدات حلقية cyclic units بها 6 ذرات كربون، مع إدخال مونومر البيوتاديين butadiene monomer في البوليمر المشترك في صورة وحدة الترانس-1،4 التي تمثل أكثر من 50 ٪ مول من الفينيل (1،2)، 1،4 والوحدات الحلقية، معروفة.

اكتشفت الشركات مقدمة الطلب، التي تواصل جهودها في تطوير أنظمة حفزية للبلمرة المشتركة لأولفينات أحادية هيدروكربون، مثل ايثيلين أو α- أولفينات أحادية α- monoolefins، ودايينات مقترنة، مثل 1،3-بيوتاديين، نظام حفزي جديد يشتمل على محفز ميتالوسين مجسر bridged metallocene catalyst ومحفز مشترك، مركب عضوي فلزي organometallic compound، الذي ينتج عنه تخليق البوليمر المشترك من ايثيلين و 1،3- بيوتاديين يشتمل على وحدات حلقية بها 6 ذرات كربون، مع إدخال مونومر البيوتاديين في البوليمر المشترك في صورة وحدة الترانس-1،4 التي تمثل أكثر من 50 ٪ مول من الفينيل (1،2)، 1،4 والوحدات الحلقية.

بالتالي، موضوع بحث أول من الاختراع يتمثل في نظام حفزي يعتمد على الأقل:

- على ميتالوسين وفقا للصيغة (I)
- على مركب عضوي فلزي كمحفز مشترك منتقى من المجموعة التي تتكون من مركبات ألكيل ماغنسيوم alkylmagnesium compounds، مركبات ألكيل ليثيوم alkyllithium compounds، كواشف Grignard reagents Grignard وخلائط من مركبات ألكيل ليثيوم ومركبات ألكيل ألومنيوم،

$$[(P(Cp^1)(Cp^2)MetG(L)_x)_p] \qquad (I)$$

- Met تمثل ذرة من فلز أرضي نادر rare earth metal،
- الرمز G يمثل ذرة هالوجين منتقاه من كلور، يود وبروم، أو مركب ترابطي أحادي التكافؤ منتقى

من مجموعة تترا هيدروبيوبترين بوروهيدريد، مجموعات أميد، مجموعات ألكيل ومجموعات سيليل ألكيل silylalkyl،

- L تمثل جزيء من مذيب معقد،

- x، يمثل أو لا يمثل عدد صحيح، يكون أكبر من أو يساوي 0،

- p، يمثل عدد صحيح، يساوي 1 أو 2،

- $Cp_1$ و$Cp_2$ ، تكون متطابقتين أو مختلفتين، يتم اختيارهما من المجموعة التي تتكون من مجموعات سيكلو بنتا دايينيل بها استبدال على الأقل في المواضع 2 و5، مجموعات فلورينيل بها استبدال، ليس مجموعات فلورينيل بها استبدال ومجموعات اندينيل بها استبدال على الأقل في الموضع 2،

- مجموعات الاستبدال في المواضع 2 و5 من مجموعات سيكلو بنتا دايينيل ومجموعة الاستبدال في الموضع 2 من مجموعات الاندينيل تكون عبارة عن مركبات الألكيل alkyls أو مركبات الأريل aryls،

- P تمثل مجموعة تجسر $Cp_1$ و$Cp_2$ وتتطابق مع الصيغة $MR_1R_2$، مع M تمثل ذرة Si سيليكون أو C كربون ومع $R_1$ و$R_2$ ، تكون متطابقة أو مختلفة، تمثل مجموعة ألكيل،

- بشرط أن، إذا كانت $Cp_1$ عبارة عن مجموعة فلورينيل ليس بها استبدال، تكون $Cp_2$ بخلاف مجموعة فلورينيل ليس بها استبدال، يُفضل بخلاف مجموعة فلورينيل ليس بها استبدال وبخلاف مجموعة فلورينيل بها استبدال.

موضوع بحث آخر للاختراع يتمثل في عملية لتحضير بوليمر مشترك تشتمل على البلمرة المشتركة لخليط من مونومرات من ايثيلين ومن دايين مقترن في وجود النظام الحفزي وفقا للاختراع.

يتعلق الاختراع أيضا بالميتالوسين وفقا للصيغة (I).

**<u>الوصف التفصيلي:</u>**

يتم فهم التعبير "أساسه" المستخدم لتحديد المكونات الأساسية للنظام الحفزي على أنه يعني خليط من هذه المكونات الأساسية، أو ناتج تفاعل جزء أو جميع هذه المكونات الأساسية مع بعضها البعض.

يكون للميتالوسين، واحد من المكونات الأساسية للنظام الحفزي وفقا للاختراع، الخصائص الأساسية للمتوافق مع الصيغة (I):

$$[(P(Cp^1)(Cp^2)MetG(L)_x)_p] \qquad (I)$$

- Met تمثل ذرة من فلز أرضي نادر،

- الرمز G يمثل ذرة هالوجين منتقاه من كلور، يود وبروم، أو مركب ترابطي أحادي التكافؤ منتقى من مجموعة تترا هيدروبيوبترين بوروهيدريد، مجموعات أميد، مجموعات ألكيل ومجموعات سيليل ألكيل،

- L تمثل جزيء من مذيب معقد،

- x، يمثل أو لا يمثل عدد صحيح، يكون أكبر من أو يساوي 0،

- p، يمثل عدد صحيح، يساوي 1 أو 2،

- $Cp_1$ و$Cp_2$، تكون متطابقتين أو مختلفتين، يتم اختيارهما من المجموعة التي تتكون من مجموعات سيكلو بنتا دايينيل بها استبدال على الأقل في المواضع 2 و5، مجموعات فلورينيل بها استبدال، مجموعة الفلورينيل التي ليس بها استبدال ومجموعات اندينيل بها استبدال على الأقل في الموضع 2،

- مجموعات الاستبدال في المواضع 2 و5 من مجموعات سيكلو بنتا دايينيل ومجموعة الاستبدال في الموضع 2 من مجموعات الاندينيل تكون عبارة عن مركبات الألكيل أو مركبات الأريل،

- P تمثل مجموعة تجسر $Cp_1$ و$Cp_2$ وتتطابق مع الصيغة $MR_1R_2$، مع M تمثل ذرة سيليكون Si أو C كربون، ومع $R_1$ و$R_2$ ، تكون متطابقة أو مختلفة، تمثل مجموعة ألكيل،

- بشرط أن، إذا كانت $Cp_1$ عبارة عن مجموعة فلورينيل ليس بها استبدال، تكون $Cp_2$ بخلاف مجموعة فلورينيل ليس بها استبدال، يُفضل بخلاف مجموعة فلورينيل ليس بها استبدال وبخلاف مجموعة فلورينيل بها استبدال.

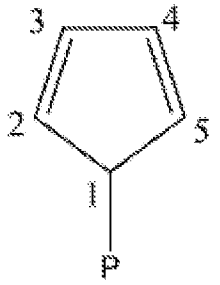
في طلب براءة الاختراع الحالي، يتم فهم أن ميتالوسين يُقصد به معقد عضوي فلزي organometallic complex، الفلز الذي يتم ربطه، في حالة إذا كان فلز أرضي نادر، بجزيء مركب ترابطي يتكون من مجموعتي $Cp_1$ و$Cp_2$ متصلتين معا بواسطة جسر P، حيث تكون مجموعات $Cp_1$، $Cp_2$ وP على النحو المعرف وفقا لأحد تجسيدات الاختراع. ويجب تذكر أن الفلزات الأرضية النادرة rare earth metals تشير إلى العناصر سكانديوم، إتريوم ومركبات اللانثانيد، العدد الذري الذي يتراوح من 57 إلى 71.

في الصيغة (I)، يتم توصيل ذرة فلز أرضي نادر بجزيء مركب ترابطي يتكون من مجموعتي $Cp_1$ و$Cp_2$ متصلتين معا بواسطة الجسر P. بصورة مفضلة، تحتوي مجموعات $Cp_1$ و$Cp_2$ على 9 ذرات

كربون على الأقل.

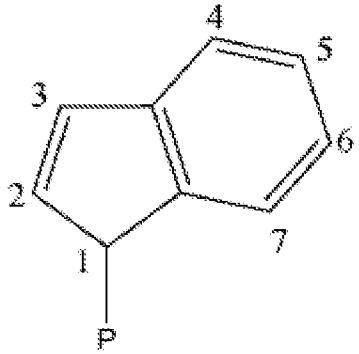
يمكن الإشارة، مثل مجموعات سيكلو بنتا دايينيل وفلورينيل واندينيل بها استبدال لاستخدام متطلبات الاختراع، من تلك الشقوق التي بها استبدال بألكيل يُفضل بها من 1 إلى 6 ذرات كربون، مثل ميثيل، أو شقوق الأريل aryl radicals يُفضل التي بها من 6 إلى 12 ذرة كربون، مثل فينيل. ويتم أيضا توجيه اختيار الشقوق بواسطة قابلية الوصول إلى الجزيئات المناظرة، التي تمثل سيكلو بنتا دايينات بها استبدال substituted cyclopentadienes، فلورينات fluorenes واندينات indenes، حيث تكون الأخيرة متوفرة تجاريا أو يمكن تخليقها بسهولة.

في طلب براءة الاختراع الحالي، في حالة مجموعة سيكلو بنتا دايينيل، يشير الموضع 2 (أو 5) إلى موضع ذرة الكربون بجوار ذرة الكربون التي يتم إلحاق الجسر P بها، على النحو الممثل في المخطط أدناه.



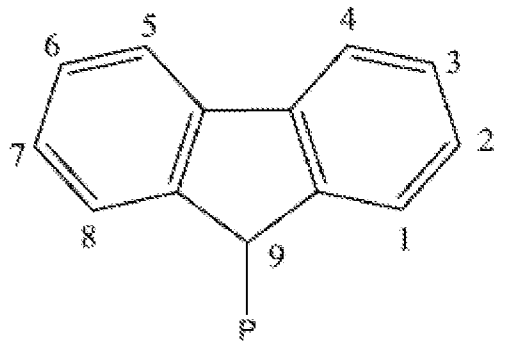

تتم الإشارة بصورة أكثر تحديدا، كمجموعة سيكلو بنتا دايينيل بها استبدال على الأقل في المواضع 2 و5، إلى مجموعة 2،3،4،5-تترا ميثيل سيكلو بنتا دايينيل 2,3,4,5-tetramethylcyclopentadienyl، المعروفة أيضا كمجموعة تترا ميثيل سيكلو بنتا دايينيل tetramethylcyclopentadienyl.

في حالة مجموعة الاندينيل، يشير الموضع 2 إلى موضع ذرة الكربون بجوار ذرة الكربون التي يتم إلحاق الجسر P بها، على النحو الممثل في المخطط أدناه.



تتم الإشارة بصورة أكثر تحديدا، كمجموعات اندينيل بها استبدال على الأقل في الموضع 2، إلى 2-ميثيل اندينيل 2-methylindenyl أو 2-فينيل اندينيل 2-phenylindenyl.

تتم الإشارة بصورة أكثر تحديدا، كمجموعات فلورينيل بها استبدال، إلى مجموعات 2،7-داي(t-بيوتيل)فلورينيل 2,7-di(tert- butyl)fluorenyl و3،6-داي(t-بيوتيل) فلورينيل 3,6-di(tert-butyl)fluorenyl. بينما تشير المواضع 2، 3، 6 و7 على الترتيب إلى مواضع ذرات الكربون من الحلقات على النحو الممثل في المخطط أدناه، الموضع 9 المتوافق مع ذرة الكربون التي يتم إلحاق الجسر P بها.




وفقا لتجسيد واحد من الاختراع، $Cp_1$ تمثل مجموعة اندينيل بها استبدال على الأقل في الموضع 2، يُفضل بميثيل أو فينيل، مثل 2-ميثيل اندينيل أو 2- فينيل اندينيل.

وفقا لتجسيد آخر من الاختراع، $Cp_1$ تمثل مجموعة سيكلو بنتا دايينيل بها استبدال على الأقل في المواضع 2 و5، يُفضل بميثيل، مثل تترا ميثيل سيكلو بنتا دايينيل.

عندما $Cp_1$ تمثل مجموعة فلورينيل ليس بها استبدال، ويجب تذكر أن، وفقا للاختراع، تكون و$Cp_2$ بخلاف مجموعة فلورينيل ليس بها استبدال. بعبارة أخرى، لا تمثل و$Cp_2$ مجموعة الفلورينيل وفقا للصيغة $C_{13}H_8$. لا يزال بشكل أفضل، عندما $Cp_1$ تمثل مجموعة فلورينيل ليس بها استبدال، لا يمكن أن تكون $Cp_2$ عبارة عن مجموعة فلورينيل ليس بها استبدال ولا مجموعة فلورينيل بها استبدال.

وفقا للتجسيدات المحددة من الاختراع الذي فيه $Cp_1$ تمثل مجموعة سيكلو بنتا دايينيل بها استبدال على الأقل في المواضع 2 و5، مثل تترا ميثيل سيكلو بنتا دايينيل، أو أيضا مجموعة اندينيل بها استبدال على الأقل في الموضع 2، مثل 2-ميثيل اندينيل أو 2-فينيل اندينيل، $Cp_2$ يمثل بصورة مفضلة مجموعة فلورينيل بها استبدال أو ليس بها استبدال، بصورة أكثر تفضيلا مجموعة فلورينيل ليس بها استبدال.

وفقا لتجسيد آخر من الاختراع، $Cp_1$ و$Cp_2$ ، تكون متطابقتين أو مختلفتين، تمثل كل منهما مجموعة

اندينيل بها استبدال على الأقل في الموضع 2، يُفضل بميثيل أو فينيل، مثل 2-ميثيل اندينيل أو 2-فينيل اندينيل، بصورة أكثر تفضيلا بميثيل، مثل 2-ميثيل اندينيل.

يمكن أن تكون مجموعات الأميد للاستخدام كمركب ترابطي أحادي التكافؤ وفقا للصيغة $N(SiR^3R^4R^5)$ مع $R^3$، $R^4$ و$R^5$، تكون متطابقة أو مختلفة، تمثل ألكيل يُفضل بها من 1 إلى 6 ذرات كربون. يمكن الإشارة على وجه التحديد إلى مجموعة الأميد $N(SiMe_3)_2$.

يمكن الإشارة، كمجموعات ألكيل للاستخدام كمركب ترابطي أحادي التكافؤ، إلى تلك التي بها من 1 إلى 6 ذرات كربون، تحديدا مجموعة الميثيل.

يمكن أن تكون مجموعات سيليل الألكيل للاستخدام كمركب ترابطي أحادي التكافؤ وفقا للصيغة $C(R^6)_n(SiR^7R^8R^9)_{(3-n)}$ مع $R^6$ تمثل ذرة هيدروجين أو مجموعة ألكيل، مع $R^7$، $R^8$ و$R^9$ ، تكون متطابقة أو مختلفة، تمثل ألكيل يُفضل بها من 1 إلى 6 ذرات كربون، مثل ميثيل، ومع n تتراوح من 1 إلى 2. يمكن الإشارة على وجه التحديد إلى مجموعات سيليل الألكيل $CH(SiMe_3)_2$ أو $CH_2SiMe_3$.

يمكن الإشارة، كمذيب معقد، لايثرات ethers، يُفضل داي ايثيل ايثر وتترا هيدروفيوران، بصورة أكثر تفضيلا تترا هيدروفيوران.

يمكن الإشارة، كمجموعات ألكيل $R^1$ و$R^2$ تشكل الجسر P، لتلك التي تحتوي على ما يتراوح من 1 إلى 20 ذرة كربون. بينما الجسور $CR^1R^2$ أو $SiR^2R^1$ ، التي تكون فيها مجموعات الألكيل $R^1$ و$R^2$ متطابقة، يُفضل ميثيل، تكون مناسبة بشكل محدد للغاية.

وفقا لتجسيد مفضل من الاختراع، الرمز G يمثل بصورة مفضلة Cl كلورين أو تترا هيدروبيوبترين.

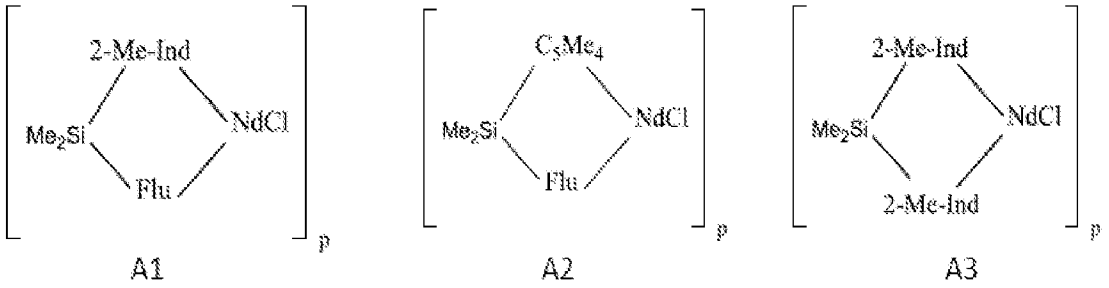
وفقا لتجسيد آخر مفضل من الاختراع، الرمز فلز أرضي نادر يمثل ذرة لانثانيد، العدد الذري الذي يتراوح من 57 إلى 71، يُفضل ذرة نيوديميوم neodymium (Nd).

لا يزال وفقا لتجسيد آخر مفضل من الاختراع، x تساوي 0 أو 1.

يمكن أن يكون الميتالوسين في صورة مسحوق متبلر أو غير متبلر، أو أيضا في صورة بلورات أحادية monocrystals. كما يمكن توفير الميتالوسين في صورة مونومرية أو ديمرية، وتعتمد هذه الصور على طريقة تحضير الميتالوسين. كما يمكن تحضير الميتالوسين بصورة تقليدية بواسطة عملية مناظرة لتلك الموصوفة في الوثائق الأوروبية 731 092 1، 2007054223 و 2007054224، تحديدا بواسطة التفاعل، تحت ظروف خاملة ولامائية، لملح فلز قلوي من المركب

الترابطي مع ملح فلز أرضي نادر، مثل هاليد halide أو بوروهيدريد فلز أرضي نادر، في مذيب مناسب، مثل ايثر، على سبيل المثال داي ايثيل ايثر diethyl ether أو تترا هيدروفيوران، أو أي مذيب آخر معروف لشخص متمرس في المجال. بعد التفاعل، يتم فصل الميتالوسين من منتجات التفاعل الثانوية reaction byproducts بواسطة التقنيات المعروفة لأحد المتمرسين في المجال، مثل الترشيح أو الترسيب من مذيب ثان. في النهاية، يتم تجفيف الميتالوسين وعزله في صورة المادة الصلبة.

بصورة مفضلة، يكون الميتالوسين وفقا للصيغة A1، A2 أو A3، التي فيه الرمز 2-Me-Ind يمثل مجموعة الاندينيل التي بها استبدال في الموضع 2 بميثيل؛ $C_5Me_4$ يمثل مجموعة تترا ميثيل سيكلو بنتا دايينيل tetramethylcyclopentadienyl؛ الرمز Flu يمثل مجموعة الفلورينيل $C_{13}H_8$ fluorenyl group $C_{13}H_8$، p يساوي 1 أو 2.




يكون المكون الأساسي الآخر للنظام الحفزي وفقا للاختراع عبارة عن المحفز المشترك، مركب عضوي فلزي منتقى من المجموعة التي تتكون من مركبات ألكيل ماغنسيوم، مركبات ألكيل ليثيوم، كواشف Grignard وخلائط من مركبات ألكيل ليثيوم ومركبات ألكيل ألومنيوم.

المحفز المشترك يكون بصورة مفضلة عبارة عن مركب ألكيل ماغنسيوم، بصورة أكثر تفضيلا بيوتيل أوكتيل الماغنسيوم butyloctylmagnesium.

وفقا لأحد تجسيدات الاختراع، تتدرج النسبة المولارية للمحفز المشترك إلى الفلز فلز أرضي نادر بصورة مفضلة ضمن نطاق يمتد من 1 إلى 100، بصورة أكثر تفضيلا تكون أكبر من أو يساوي 1 وأقل من 10. يكون نطاق القيم الذي تمتد من 1 إلى أقل من 10 أكثر تفضيلا تحديدا للحصول على بوليمرات مشتركة من الكتل المولية molar masses العالية.

بصورة نمطية، يتم تحضير النظام الحفزي بواسطة تفاعل الميتالوسين مع المحفز المشترك. وتتطابق هذه المرحلة مع التنشيط، المعروف بصورة شائعة أيضا كألكلة، للميتالوسين. بصفة عامة، يحدث

تنشيط الميتالوسين في وجود مذيب هيدروكربون أليفاتي أو عطري. لهذا السبب، يُفضل أن يشتمل النظام الحفزي على مذيب هيدروكربون أليفاتي aliphatic hydrocarbon solvent، مثل سيكلو هكسان cyclohexane أو ميثيل سيكلو هكسان methylcyclohexane، أو مذيب هيدروكربون عطري aromatic hydrocarbon solvent، مثل تولوين toluene. ويحدث التنشيط بصفة عامة عند درجة حرارة تتراوح من 20 درجة مئوية إلى 80 درجة مئوية، لفترة زمنية تتراوح بين 5 و 60 دقيقة.

مثل أي عملية تخلقي يتم إجرائها في وجود مركب عضوي فلزي، يتم تحضير النظام الحفزي في ظل ظرف لامائية تحت جو خامل. بصورة نمطية، يتم إجرائها بدءا من مركبات لامائية anhydrous compounds، بما في ذلك المذيبات، وتحت نيتروجين nitrogen أو أرجون argon لامائي، يُفضل مع التقليب.

وفقا لتجسيد محدد من الاختراع، يتم إجراء عملية تنشيط الميتالوسين في الموقع في وسط البلمرة الذي يحتوي على خليط المونومر الذي يتم بلمرته، تحديدا المونومر خليط من ايثيلين وداايين مقترن. ومن المعروف بعد ذلك أنه يتم تكوين النظام الحفزي في الموقع في وسط البلمرة polymerization medium. بالنسبة للبلمرة المشتركة في وجود مذيب، يحدث تنشيط الميتالوسين في وجود خليط المونومر تتم بلمرته ومذيب البلمرة polymerization solvent.

يتمثل موضوع بحث آخر للاختراع في عملية لتحضير بوليمر مشترك تشتمل على البلمرة المشتركة لخليط مونومر من ايثيلين وداايين مقترن في وجود النظام الحفزي وفقا للاختراع.

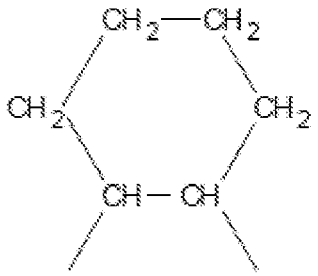
يمكن استخدام النظام الحفزي وفقا للاختراع في البلمرة المشتركة لخليط من مونومرات من ايثيلين ومن داايين مقترن، تحديدا 1،3-دايين 1,3-diene، يُفضل 1،3-بيوتاديين، أيزوبرين أو خلائطها، بصورة أكثر تفضيلا 1،3-بيوتاديين. ويتم إجراء عملية البلمرة يكون بصورة مفضلة في محلول، باستمرار أو على دفعات. ويمكن أن يكون المذيب البلمرة عبارة عن مذيب هيدروكربون عطري أو أليفاتي. يمكن الإشارة، على سبيل المثال لمذيب بلمرة، من تولوين، ميثيل سيكلو هكسان أو سيكلو هكسان. يقوم أحد المتمرسين في المجال بضبط ظروف البلمرة المشتركة من أجل تحقيق البنية المجهرية والبنية الضخمة المرغوبة للبوليمر المشترك الذي تم تخليقه. تحديدا، يقوم بضبط تركيزات كل من الكواشف (المكونات الأساسية للنظام الحفزي، مونومرات، وسيلة إيقاف)، وفقا للمعدات (الأجهزة، المفاعلات reactors) المستخدمة لتنفيذ البلمرة المشتركة. وكما هو معروف لأحد المتمرسين في المجال، تحدث البلمرة المشتركة ومعالجة المونومرات، للنظام الحفزي

ولمذيب(مذيبات) البلمرة في ظل ظروف لامائية وتحت جو خامل. وتتراوح درجة حرارة البلمرة المشتركة بصفة عامة ضمن نطاق يمتد من -20 درجة مئوية إلى 120 درجة مئوية، يُفضل من 50 درجة مئوية إلى 90 درجة مئوية. ويمكن إجراء عملية البلمرة المشتركة تحت ضغط، تحديدا ضغط متنوع، يُفضل أن يتراوح من 0.1 ميجا باسكال (1 بار) إلى 5 ميجا باسكال ( 50 بار).

يمكن إيقاف البلمرة المشتركة بواسطة إضافة مركب يحمل بروتون حمضي acidic proton (وسيلة إيقاف) أو بواسطة تبريد وسط البلمرة. كما يمكن استعادة البوليمر المشترك وفقا للتقنيات التقليدية المعروفة لأحد المتمرسين في المجال، مثل، على سبيل المثال، بواسطة ترسيب، تبخير المذيب تحت ضغط منخفض أو بواسطة النزع بالبخار steam stripping.

تجعل العملية وفقا للاختراع من الممكن الحصول على بوليمرات مشتركة ذات متوسط أوزان جزيئية average molecular weights مرتفعة نسبيا، (Mn)، تحديدا تبلغ أكبر من 30000، بصورة أكثر تحديدا تبلغ أكبر من أو يساوي 50000، بالفعل حتى أكبر من أو يساوي 200000. على سبيل المثال، يمكن الحصول على البوليمرات المشتركة ذات متوسط أوزان جزيئية يبلغ على الأقل 50000 (بمعنى، أكبر من أو يساوي 50000) بنسبة مولارية (محفز مشترك/فلز أرضي نادر فلزي) تبلغ أقل من أو تساوي 5؛ تلك التي لها متوسط أوزان جزيئية يبلغ على الأقل 200000 (بمعنى، أكبر من أو يساوي 200000) بنسبة مولارية (محفز مشترك/ فلز أرضي نادر فلزي) تبلغ أقل من أو تساوي 2 وتخت ضغط بلمرة يبلغ على الاقل 0.8 ميجا باسكال (8 بار).

تشتمل البوليمرات المشتركة من ايثيلين و1،3-بيوتاديين التي يمكن الحصول عليها بواسطة العملية وفقا للاختراع على وحدات 1،2-سيكلو هكسان دايل 1,2-cyclohexanediyl وتتميز بمحتوى مولاري من وحدات ترانس-1،4 trans-1,4 units يمثل أكثر من 50٪ من 1،3-بيوتاديين متضمن في سلسلة البوليمر المشترك copolymer chain. بعبارة أخرى، يتم تضمين أكثر من نصف 1،3-بيوتاديين يتم إدخاله في سلسلة البوليمر المشترك في صورة وحدة الترانس-1،4 trans-1,4 unit. تتطابق وحدة 1،2-سيكلو هكسان دايل مع الصيغة التالية (II)؛ وحدة الفينيل مع الصيغة $-CH_2-CH(CH=CH_2)-$، وحدة 1،4 مع الصيغة $-CH_2-CH=CH-CH_2-$. وتكون وحدة الترانس-1،4 عبارة عن وحدة 1،4 في هيئة ترانس الخاصة بها.



(II)

تشير الدرجة المولارية لتضمين 1،3-بيوتاديين في سلسلة البوليمر المشترك إلى نسبة عدد مولات 1،3-بيوتاديين المدرجة في سلسلة البوليمر المشترك إلى مجموع مولات 1،3-بيوتاديين وايثيلين المدرجة في سلسلة البوليمر المشترك.

يتم تمييز البوليمرات المشتركة من ايثيلين وبيوتاديين وفقا للاختراع بواسطة درجة مولارية لتضمين 1،3-بيوتاديين في سلسلة البوليمر المشترك تتراوح من 11.5 ٪ مول إلى 35 ٪ مول، يُفضل من 20 ٪ مول إلى 25 ٪ مول، من المعروف أنها تتراوح من 10 ٪ مول إلى 40 ٪ مول، يُفضل من 20 ٪ مول إلى 35 ٪ مول، من 1،3- بيوتاديين متضمن يكون في صورة وحدات فينيل ومن وحدات 1،2-سيكلو هكسان دايل.

بصورة مفضلة، يكون أقل من 0.5 ٪ مول من 1،3-بيوتاديين متضمن في صورة وحدة سيس-1،4 في البوليمرات المشتركة من ايثيلين و1،3-بيوتاديين محدد وفقا لأحد تجسيدات الاختراع، تكون وحدة سيس-1،4 عبارة عن وحدة 1،4 في هيئة سيس الخاصة بها.

على نحو مفيد، تُظهر البوليمرات المشتركة وفقا للاختراع كذلك مؤشر تشتية بوليميرية polydispersity index (PI) يكون أقل من 3.5 وبصورة أكثر فائدة أقل من أو يساوي 2.5.

تُظهر البوليمرات المشتركة وفقا للاختراع بصورة مفضلة درجة حرارة التحول الزجاجي glass transition (Tg) التي تكون أقل من -10 درجة مئوية. بصورة أكثر تحديدا، يمكن أن تُظهر هذه البوليمرات المشتركة، على سبيل المثال، درجة حرارة التحول الزجاجي تتراوح بين -20 درجة مئوية و-50 درجة مئوية. ويتم قياس درجة حرارة التحول الزجاجي هذه في الوصف الحالي بواسطة تقنية القياس الحراري بالمسح التفاضلي differential scanning calorimetry (DSC). بصورة أكثر تحديدا، تم إجراء هذه التحليلات على المقياس الحراري Setaram 131 Setaram 131 calorimeter. وتم إخضاع العينات لارتفاعين في درجة الحرارة من -100 درجة مئوية إلى 100 درجة مئوية بمعدل 10 درجة مئوية/دقيقة. كما استُخدمت البيانات من ارتفاع درجة الحرارة الثاني لتحديد الخواء الحرارية للبوليمرات.

سيتم إدراك الخصائص المذكورة أعلاه للاختراع الحالي، وغيرها أيضا، بشكل أفضل عند قراءة الوصف التالي للعديد من التجسيدات التمثيلية من الاختراع، المعطاه على سبيل التوضيح وبدون تقييد.

II. التجسيدات التوضيحية للاختراع

بالنسبة لجميع الأمثلة التالية، تم تنفيذ الإجراء تحت أرجون وتم تجفيف المذيبات المستخدمة مقدما بواسطة التفاعل مع الصوديوم بعد التقطير، أو على منخل جزيئي molecular sieve 3 أنجستروم أثناء الغسل بالأرجون.

تم تحليل جميع معقدات الميتالوسين التي تم تخليقها أدناه بواسطة $^1$H NMR في $d_8$-THF، $d_5$-بيريدين $d_5$- pyridine أو $d_2$-داي كلورو ميثان $d_2$-dichloromethane عند درجة حرارة تبلغ 22 درجة مئوية باستخدام جهاز قياس الطيف Bruker DRX 300 spectrometer بتردد يبلغ 300 ميجا هرتز. تم تحديد البنية المجهرية microstructure لكل بوليمر مشترك تم الحصول عليه في هذه الأمثلة بواسطة تقنيات $^1$H NMR و $^{13}$C NMR (انظر الملحق 3).

ثانيا-1) تخليق الميتالوسين وفقا للصيغة A1: $[ME_2Si(2\text{-}Me\text{-}C_9H_5)(C_{13}H_8)NdCl]_p$:

ثانيا-1-أ) تخليق المركب $Me_2Si(2\text{-}Me\text{-}C_9H_6)(C_{13}H_9)$:

تمت إذابة 1.07 جرام من $Me_2Si(C_{13}H_9)Cl$ (4.1 ملي مول) في 50 مل من داي ايثيل ايثر. وتتم إضافة هذا المحلول إلى معلق يحتوي على 0.53 جرام من $[Li][2\text{-}Me\text{-}C_9H_6]$ (4.1 ملي مول) في 25 مل من داي ايثيل ايثر diethyl ether ($Et_2O$). ويتم تقليب الخليط عند درجة الحرارة المحيطة لمدة 12 ساعة وبعد ذلك عند ارتجاع لمدة ساعتين. كما يتم ترشيح المعلق suspension بشكل لاحق ويتم تبخير ناتج الترشيح filtrate. ويتم غسل المادة الصلبة التي تم الحصول عليها في ظروف باردة مرتين باستخدام 15 مل من هبتان ويتم بعد ذلك تجفيفها تحت وسط مفرغ. بالتالي يتم استعادة 1.07 جرام من مسحوق بلون بيج. الحصيلة = 72٪ .

$^1$H NMR ($d_2$-dichloromethane, 22°C): $\delta$ = -0.42 ppm (s, 3H, $Si(CH_3)_2$), -0.44 ppm (s, $Si(CH_3)_2$), 2.23 ppm (s, 3H, $CH_3$-$C_9H_6$), 3.76 ppm (s, $^1$H, Si-CH of (2-$(CH_3)$- 3H, $C_9H_6$)), 4.26 ppm (s, $^1$H, Si-CH of ($C_{13}H_9$)), 7.3 to 7.9 ppm (m, 13H, aromatic protons of $C_9H_6$ and $C_{13}H_9$).

ثانيا-1.ب) تخليق المركب $Me_2Si(2\text{-}Me\text{-}C_9H_5)(C_{13}H_8)Li_2$:

تمت إذابة 1.0 جرام من $Me_2Si(2\text{-}Me\text{-}C_9H_6)(C_{13}H_9)$ (2.8 ملي مول) في 50 مل من داي ايثيل ايثر. ويتم تبريد المحلول 0 درجة مئوية وبعد ذلك يتم تشغيل 3.5 مل من 1.6 مولار من BuLi. بعد العودة إلى درجة الحرارة المحيطة، يتم تقليب المعلق لمدة 12 ساعة. ويتم فصل المادة الصلبة من المحلول بالترسيب ويتم بعد ذلك تجفيفها تحت وسط مفرغ. بالتالي يتم عزل 0.6 جرام من مسحوق أصفر.

$^1H$ NMR ($d_8$-THF, 22°C): δ = 0.80 ppm (s, 6H, $Si(CH_3)_2$), 2.48 ppm (s, 3H, $(CH_3)$-$C_9H_5$), 5.85 ppm (s, $^1H$, $(CH_3)$-$C_9H_5$), 6.4 to 7.9 ppm (m, aromatic protons of $C_9H_5$ and $C_{13}H_8$).

ثانيا-1.ج) تخليق الميتالوسين وفقا للصيغة A1: $[Me_2Si(2\text{-}Me\text{-}C_9H_5)(C_{13}H_8)NdCl]_p$

تمت إذابة 0.6 جرام من $[Me_2Si(2\text{-}Me\text{-}C_9H_5)(C_{13}H_8)]Li_2$ (0.8 ملي مول) في 20 مل من تترا هيدروفيوران. ويتم وضع هذا المحلول على محلول يحتوي على 0.31 جرام من $NdCl_3(THF)_2$ (0.8 ملي مول) وبعد ذلك يتم تقليب الخليط عند درجة الحرارة المحيطة لمدة 60 ساعة. كما يتم تبخير المذيب ويؤخذ المتبقي بعد ذلك في تولوين. بعد ترشيح، تبخير ناتج الترشيح والتجفيف تحت وسط مفرغ، يتم تجميع 0.7 جرام من مسحوق أخضر. ويكون الميتالوسين في صورة المونومر (p يساوي 1) أو صورة الدايمر dimer (p يساوي 2).

التحليلات العنصرية Elemental analyses: C ٪ = 56.35 و H ٪ = 5.87 (النظرية: C ٪ = 55.20 و H ٪ = 5.02).

ثانيا-2) تخليق الميتالوسين وفقا للصيغة A2: $[Me_2Si(C_5Me_4)(C_{13}H_8)NdCl]_p$:

ثانيا-2.أ) تخليق المركب $Me_2Si(C_5Me_4H)(C_{13}H_9)$:

تمت إذابة 1.1 جرام من $Me_2Si(C_{13}H_9)Cl$ (4.2 ملي مول) في 20 مل من تترا هيدروفيوران. ويتم تبريد المحلول -78 درجة مئوية. يوضع بعد ذلك معلق يحتوي على 1 مكافئ من ($C_5Me_4HLi$) في 20 مل من تترا هيدروفيوران. بعد العودة إلى درجة الحرارة المحيطة، يتم تقليب الخليط لمدة 15 ساعة. كما يتم تبخير المذيب ويؤخذ المتبقي بعد ذلك في 50 مل من هبتان. بعد الترشيح وإزالة الملح، يتم تبخير ناتج الترشيح، مما يؤدي إلى 1.1 جرام من الزيت الأصفر.

الحصيلة = 75٪ .

$^1H$ NMR ($d_2$-dichloromethane): δ = -0.36 ppm (s, 6H, $Si(CH_3)_2$), 1.80 ppm (s, 6H, $C_5(CH_3)_4H$), 1.95 ppm (s, 6H, $C_5(CH_3)_4H$), 3.19 ppm (s, $^1H$, $C_5Me_4H$), 4.12 ppm (s, $^1H$,

Si-CH of $C_{13}H_9$), 7.34 ppm (m, 4H, CH of $C_{13}H_9$), 7.56 ppm (d, JH-H = 7 Hz, 2H, CH of $C_{13}H_9$), 7.87 ppm (d, JH-H = 7 Hz, 2H, CH of $C_{13}H_9$).

ثانيا-2.ب) تخليق المركب $Me_2Si(C_5Me_4)(C_{13}H_8)Li_2(Et_2O)$:

تمت إذابة 1.1 جرام من $Me_2Si(C_5Me_4H)(C_{13}H_9)$ (3.2 ملي مول) في 30 مل من داي ايثيل ايثر. ويتم تبريد المحلول 0 درجة مئوية. ويوضع 4 مل من 1.6 مولار BuLi (6.4 ملي مول) ببطئ على هذا المحلول. ويتم تقليب المعلق الذي تم الحصول عليه عند درجة الحرارة المحيطة لمدة 20 ساعة. كما يتم فصل المادة الصلبة بعد ذلك من المحلول بالترسيب وغسلها بعد ذلك في ظروف باردة مرتين باستخدام 10 مل من داي ايثيل ايثر. بعد التجفيف تحت وسط مفرغ، تتم استعادة 1.15 جرام من مسحوق أصفر.

الحصيلة = 84٪.

$^1$H NMR (d5-pyridine): δ = 1.14 ppm (t, 6H, $CH_3$ of $Et_2O$), 1.35 ppm (s, 6H, $Si(CH_3)_2$), 2.29 ppm (s, 6H, $C_5(CH_3)_4$), 2.53 ppm (s, 6H, $C_5(CH_3)_4$), 3.38 ppm (q, 4H, $CH_2$ of $Et_2O$), 7.08 ppm (t, JH-H = 8 Hz, 2H, CH of $C_{13}H_8$), 7.34 ppm (t, JH-H = 8 Hz, 2H, CH JH-H = 8 Hz, 2H, CH of $C_{13}H_8$), 8.74 ppm (d, JH-H = 8 of C13H8), 8.61 ppm (d, Hz, 2H, CH of C13H8).

ثانيا-2.ج) تخليق الميتالوسين وفقا للصيغة A2: $[Me_2Si(C_5Me_4)(C_{13}H_8)NdCl]_p$

تمت إذابة 1.15 جرام من $[Me_2Si(C_5Me_4)(C_{13}H_8)]Li_2(Et_2O)$ (2.7 ملي مول) في 20 مل من تترا هيدروفيوران. ويوضع هذا المحلول عند درجة الحرارة المحيطة على محلول يحتوي على 1.06 جرام من $NdCl_3(THF)2$ (2.7 ملي مول) في 30 مل من تترا هيدروفيوران. يتم تقليب المحلول باللون الأحمر لمدة 60 ساعة وبعد ذلك يتم تبخير المذيب. بينما يُؤخذ المتبقي في تولوين. بعد الترشيح، يتم تبخير التولوين، مما يؤدي إلى وحدة بنائية لزجة بلون بني sticky brown residue. وتتم معالجة هذه الوحدة البنائية بتولوين ساخن (90 درجة مئوية)، مما يؤدي إلى ترسيب مسحوق أخضر ساطع يتم تجفيفه بشكل لاحق تحت وسط مفرغ. ويكون الميتالوسين في صورة المونومر (p يساوي 1) أو صورة الدايمر (p يساوي 2).

$^1$H NMR ($d_5$-pyridine) at -10°C: δ = -5.70 ppm (br, 6H), 2.20 ppm (s, 2/3 toluene, $C_6H_5$-$CH_3$), 8.40 ppm (t, 2H, $C_5(CH_3)_4$), 9.90 ppm (br, 2H, $C_5(CH_3)_4$), 10.10 ppm (d, 2H, $C_5(CH_3)_4$), 10.40 ppm (br, 6H), 15.10 ppm (br, 6H), 15.60 ppm (br, 2H, $C_5(CH_3)_4$).

التحليلات العنصرية: ٪ C = 51.52 و٪ H = 5.47 (النظرية لـ $[\{Me_2Si(C_5Me_4)(C_{13}H_8)\}NdCl]$ + 2 كلوريد الليثيوم Lithium chloride (LiCl) + 3/2 تولوين: ٪ C = 51.54؛ ٪ H = 4.72).

ثانيا-3) تخليق الميتالوسين وفقا للصيغة A3: $[Me_2Si(2\text{-}Me\text{-}C_9H_5)_2NdCl]_p$:

ثانيا-3.أ) تخليق المركب $Me_2Si(2\text{-}Me\text{-}C_9H_6)_2$:

تمت إذابة 1.71 جرام من $[2\text{-}Me\text{-}C_9H_6][Li]$ (12.5 ملي مول) في 100 مل من تترا هيدروفيوران. ويتم تبريد هذا المحلول -20 درجة مئوية وبعد ذلك تتم إضافة 0.81 جرام من داى ميثيل داى كلوروسيلان Dimethyldichlorosilane ($Me_2SiCl_2$) (6.25 ملي مول) باستخدام ممص pipette. بعد العودة إلى درجة الحرارة المحيطة، يتم تقليب الخليط لمدة 12 ساعة. ويتم تسخين المحلول بشكل لاحق إلى 60 درجة مئوية وبعد ذلك يتم تبخير المذيب تحت وسط مفرغ. يؤخذ المتبقي في هبتان heptane. بعد الترشيح وإزالة الملح، يتم تبخير ناتج الترشيح، الذي ينتج عنه 1.90 جرام من المادة الصلبة بلون أصفر. الحصيلة = 95٪ .

ثانيا-3.ب) تخليق المركب $Me_2Si(2\text{-}Me\text{-}C_9H_5)_2Li_2$:

تمت إذابة 1.90 جرام من $Me_2Si(2\text{-}Me\text{-}C_9H_6)_2$ (6 ملي مول) في 100 مل من تولوين. ويتم تبريد المحلول -20 درجة مئوية وبعد ذلك تتم إضافة 8.2 جرام من 1.6 مولار BuLi (13.2 ملي مول) باستخدام ممص. بعد العودة إلى درجة الحرارة المحيطة، يتم تقليب الخليط عند درجة الحرارة المحيطة لمدة 12 ساعة وبعد ذلك عند 80 درجة مئوية لمدة ساعتين. ويتم فصل المادة الصلبة من محلولها وغسلها بعد ذلك في ظروف باردة مرتين باستخدام 30 مل من هبتان. بعد التجفيف تحت وسط مفرغ، يتم الحصول على 1.97 جرام من مسحوق أصفر. الحصيلة = 100٪ .

$^1H$ NMR (d8-THF, 22°C): 0.70 ppm (s, 6H, $Si(CH_3)_2$), 2.45 ppm (s, 6H, (2-$(CH_3)$-$C_9H_5$)), 5.85 ppm (s, 2H, CH of $C_9H_5$), 6.40 ppm (m, 4H, CH of $C_9H_5$), 7.17 ppm (m, 2H, CH of $C_9H_5$), 7.63 ppm (m, 2H, CH of $C_9H_5$).

ثانيا-3.ج) تخليق الميتالوسين وفقا للصيغة A3: $[Me_2Si(2\text{-}Me\text{-}C_9H_5)_2NdCl]_p$

يتم جلب محلول يحتوي على 0.30 جرام من ترای نيوديميوم كلوريد Neodymium(III) chloride ($NdCl_3$) (1.2 ملي مول) في 35 مل من تترا هيدروفيوران إلى ارتجاع طوال الليل. ويتم بعد ذلك إذابة 0.39 جرام من $[Me_2Si(2\text{-}Me\text{-}C_9H_5)_2]Li_2$ (1.2 ملي مول) في 35 مل من تترا هيدروفيوران وإضافته عند درجة الحرارة المحيطة إلى المحلول السابق. يتم بعد ذلك تسخين الخليط إلى 60 درجة مئوية وإبقائه بعد ذلك عند درجة الحرارة هذه لمدة 12 ساعة. كما يتم تبخير المذيب والمنتج المستخلص بالتولوين. بعد ترشيح، تبخير المذيب تحت وسط مفرغ والتجفيف، يتم

عزل 0.58 جرام من المادة الصلبة الخضراء. ويكون الميتالوسين في صورة المونومر (p يساوي 1) أو صورة الدايمر (p يساوي 2).

ثانيا-4) تخليق ميتالوسين B "مقارن" وفقا للمجال $[Me_2Si(C_{13}H_8)_2]NdCl$:

تم وضع 1090 مجم (2.8 ملي مول) من $Me_2SiFlu_2Li_2$، مذاب في 50 مل من تترا هيدروفيوران، عند درجة الحرارة المحيطة على محلول يحتوي على 620 مجم (2.5 ملي مول) من تراى نيوديميوم كلوريد في 100 مل من لتترا هيدروفيوران (وتم التسخين المسبق لمعلق تراى نيوديميوم كلوريد عند ارتجاع لمدة 12 ساعة). وتم جعل الخليط في ارتجاع لمدة 12 ساعة وبعد ذلك تم تبخير المذيب. كما تم استخلاص المنتج بتولوين وتمت إزالة الملح بالترشيح. بعد تبخير ناتج الترشيح، تم الحصول على 1390 مجم (2.4 ملي مول) من المعقد الخام crude complex، كلورو(μ-داي ميثيل سيليل)بيس($\eta^5$-فلورينيل)نيوديميوم chloro(η -dimethylsilyl)bis(μ $^5$- fluorenyl)neodymium، وفقا للصيغة $[Me_2SiFlu_2]NdCl$ ومن الكتلة المولية M = molar mass 566.27 جرام/مول.

ثانيا-5) اختبارات البلمرة المشتركة ذات الضغط المنخفض (ضغط أولي =0.4 ميجا باسكال(4 بار)):

يُستخدم كل من مركبات الميتالوسين A1، A2، A3 وB، في توليفة مع بيوتيل أوكتيل الماغنسيوم (باختصار BOMAG) كمحفز ألكلة مشترك alkylation cocatalyst، في البلمرة المشتركة للايثيلين والبيوتاديين. ويتم تحضير الأنظمة الحفزية بواسطة إجراء تنشيط مسبق للميتالوسين بواسطة محفز مشترك بيوتيل أوكتيل الماغنسيوم وفقا لنسبة مولارية (محفز مشترك ماغنسيوم magnesium (Mg)/معقد نيوديميوم) تساوي 5، ويبلغ زمن التنشيط 15 دقيقة.

تحدث عمليات البلمرة في مفاعل زجاجي glass reactor سعته 250-مل، في 200 مل من تولوين عند درجة حرارة تبلغ 80 درجة مئوية وعند ضغط أولي يبلغ 0.4 ميجا باسكال ( 4 بار). كما يتم إدخال المونومرات في الوسط في صورة خلائط غاز تشتمل على 10 ٪ مول و20 ٪ مول من بيوتاديين. بعد زمن تفاعل t (دقيقة)، يتم إيقاف البلمرة المشتركة بواسطة التبريد ونزع الغاز من المفاعل، وبعد ذلك يتم الحصول على البوليمر المشترك بواسطة الترسيب من ميثانول methanol. بعد التجفيف، يتم الحصول على وزن w (جرام) من البوليمر المشترك.

يتم إعطاء نتائج الاختبارات المختلفة في الجداول I إلى III. القيم المعبر عنها بالرمز كجم.مول$^{-}$

$^{-1}$ساعة$^{1}$. تشير إلى عدد جرامات البوليمر المشترك الذي تم الحصول عليه لكل مول من ميتالوسين وفي الساعة، بالتالي تشكل مؤشرات للنشاط الحفزي. ويتم تحديد متوسط عدد الكتل المولية والتشتية البوليميرية وفقا للطريقة الموصوفة في الملحق 1. وتظهر البنيات المجهرية microstructures للبوليمرات المشتركة، المحددة وفقا للطريقة الموصوفة في الملحق 2، في الجداول IV و V.

الجدول I: ظروف البلمرة المشتركة مع 10 ٪ مول

| الاختبار | ميتالوسين | وزن ميتالوسين بالمجم | [نيوديميوم] ميكرومول.لتر$^{-1}$ | [ماغنسيوم]/[نيوديميوم] | وزن البوليمر المشترك | المدة بالدقيقة |
|---|---|---|---|---|---|---|
| مثال 1 | A1 | 20.8 | 198 | 5 | 6.3 | 60 |
| مثال 2 | A2 | 19 | 182 | 5 | 9.5 | 60 |
| مثال 3 | A3 | غير | غير موجود | غير موجود | غير | غير |
| C-مثال 1 | B (مقارن) | 35 | 183 | 20 | 5.8 | 90 |

الجدول II: ظروف البلمرة المشتركة مع 20 ٪ مول

| الاختبار | ميتالوسين | وزن ميتالوسين بالمجم | [نيوديميوم] ميكرومول.لتر$^{-1}$ | [ماغنسيوم]/[نيوديميوم] | وزن البوليمر المشترك بالجرام | المدة بالدقيقة |
|---|---|---|---|---|---|---|
| مثال 4 | A1 | 22.6 | 218 | 5 | 5.4 | 60 |
| مثال 5 | A2 | 21 | 201 | 5 | 7.1 | 60 |
| مثال 6 | A3 | 21.4 | 195 | 5 | 5.2 | 60 |
| C-مثال 2 | B (مقارن) | 35 | 183 | 20 | 13.2 | 180 |

الجدول III: أنشطة مركبات الميتالوسين والبينات الضخمة للبوليمرات المشتركة

| الاختبار | ٪ مول من تغذية بيوتاديين | النشاط بالكجم.مول$^{-1}$.ساعة$^{-1}$ | متوسط أوزان جزيئية بالجرام.مول$^{-1}$ | مؤشر تشتية بوليميرية |
|---|---|---|---|---|
| مثال 1 | 10 | 161 | 18 600° | 2.10 |
| مثال 2 | 10 | 203 | 15 200 | 1.80 |
| مثال 3 | 10 | غير موجود | غير موجود | غير موجود |
| مثال 4 | 20 | 127 | 11 900 | 1.60 |
| مثال 5 | 20 | 132 | 12 750 | 1.60 |
| مثال 6 | 20 | 122 | 6400 | 1.80 |
| C-مثال 1 (مقارن) | 10 | 90 | 4500 | 1.60 |
| C-مثال 2 | 20 | 70 | 7800 | 1.50 |

الجدول IV: التمييز بواسطة $^{13}C$ NMR للبنيات المجهرية للبوليمرات المشتركة

| الاختبار | ٪ مول وحدات بيوتاديين | ٪ مول وحدات ترانس-1،4 | ٪ مول وحدات 1،2 | ٪ مول وحدات 1،2-سيكلو هكسان دايل |
|---|---|---|---|---|
| مثال 1 | 12.1 | 66.3 | 12 | 21.7 |
| مثال 2 | 11.7 | 68.2 | 12.2 | 19.6 |
| مثال 3 | غير موجود | غير موجود | غير موجود | غير موجود |
| مثال 4 | 34.6 | 69.7 | 20.7 | 9.6 |

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| مثال 5 | 28.2 | 67 | 21.3 | 11.7 |
| مثال 6 | 28.4 | 85.9 | 7.2 | 6.9 |
| C-مثال 1 | 6.0 | 21.5 | 21.2 | 57.2 |
| C-مثال 2 | 11.0 | 24.6 | 21.8 | 53.5 |

الجدول V: التمييز بواسطة $^{13}C$ NMR للبنيات المجهرية للبوليمرات المشتركة

| الاختبار | ٪ مول وحدات بيوتاديين | ٪ مول وحدات 1،2 و1،2- سيكلو هكسان داييل |
|---|---|---|
| مثال 1 | 12.1 | 33.7 |
| مثال 2 | 11.7 | 31.8 |
| مثال 3 | غير موجود* | غير موجود* |
| مثال 4 | 34.6 | 30.3 |
| مثال 5 | 28.2 | 33.0 |
| مثال 6 | 28.4 | 14.1 |
| C-مثال 1 | 6.0 | 78.4 |
| C-مثال 2 | 11.0 | 75.3 |

na: لم يتم تحليله.

5 الملحق 1:

تحليل البوليمرات المشتركة بواسطة كروماتوجراف باستبعاد الحجم Size Exclusion Chromatography:

أ) بالنسبة للبوليمرات المشتركة التي تكون قابلة للذوبان في تترا هيدروفيوران عند درجة الحرارة المحيطة، تم تحديد الكتل المولية بواسطة كروماتوجراف باستبعاد الحجم في تترا هيدروفيوران. وتم

حقن العينات باستخدام حاقن Waters 717 injector Waters 717 ومضخة اتش بى أل سى Waters 515 HPLC بمعدل تدفق يبلغ 1 مل.دقيقة$^{-1}$ في سلسلة من أعمدة Polymer Laboratories. تتكون هذه السلسلة من الأعمدة، الموضوعة في غرفة متحكم فيها بصورة منظمة الحرارة عند 45 درجة مئوية، من:

- عمود مسبق واحد سعته 5 ميكرومتر PL Gel،
- عمودين Mixed-C سعتهما 5 ميكرومتر PL Gel،
- عمود PL Gel واحد سعته 5 ميكرومتر-500 أنجستروم.

تم إجراء عملية الكشف باستخدام مقياس انكسار Waters 410 refractometer Waters 410.

تم تحديد الكتل المولية بواسطة المعايرة النسبية باستخدام معايير بولي ستيرين polystyrene معتمدة بواسطة Polymer Laboratories.

بدون أن تكون طريقة مطلقة، تجعل كروماتوجراف باستبعاد الحجم Size Exclusion Chromatography (SEC) من الممكن فهم توزيع الأوزان الجزيئية للبوليمر. يمكن تحديد الكتل المولية المختلفة متوسط العدد والكتل المولية متوسطة الوزن weight-average molar masses (Mw) من إجراءات قياسية تجارية ويمكن حساب التشتية البوليميرية (مؤشر تشتية بوليميرية = الكتل المولية متوسطة الوزن/متوسط أوزان جزيئية).

ب) بالنسبة للبوليمرات المشتركة غير القابلة للذوبان في تترا هيدروفيوران عند درجة الحرارة المحيطة، تم تحديد الكتل المولية في 1،2،4-تراي كلورو بنزين 1,2,4-trichlorobenzene. حيث يتم إذابة بدء ذي بدء في ظل ظروف ساخنة (4 ساعات 00 عند 150 درجة مئوية) وبعد ذلك يتم حقنها عند 150 درجة مئوية، بمعدل تدفق يبلغ 1 مل.دقيقة$^{-1}$، في كروماتوجراف Waters Alliance GPCV 2000 مزود بثلاث أعمدة Styragel (عمودين اتش تى 6 إى HT6E وعمود اتش تى 2 HT2).

تم إجراء عملية الكشف باستخدام مقياس انكسار الضوء Waters.

تم تحديد متوسط عدد الكتل المولية ومؤشر تشتية بوليميرية بواسطة المعايرة النسبية باستخدام معايير بولي ستيرين المعتمدة بواسطة Polymer Laboratories.

الملحق 2:

التحديد بواسطة $^{1}H$ و $^{13}C$ NMR للبنيات المجهرية لوحدات البيوتاديين المدرجة في بوليمرات مشتركة من ايثيلين وبيوتاديين.

تم إجراء تحليل المقياس الطيفي spectroscopic analysis أن أم آر NMR بدرجة وضوح عالية باستخدام Bruker DRX 400 جهاز قياس الطيف بتردد يبلغ 400 ميجا هرتز لملاحظة $^{1}H$ وتردد يبلغ 100.6 ميجا هرتز لملاحظة $^{13}C$. كما تم الحصول على أطياف 1D باستخدام مجس probe كيو أن بى QNP 5 مم عند درجة حرارة تبلغ 90 درجة مئوية (363 كلفن). بالنسبة للأطياف 2D، استُخدم مجس ذو نطاق واسع مع تدرج مجال بامتداد المحور z. كما تم تحديد الارتباطات $^{1}H$-$^{1}H$ مع تسلسل gs-COSY والارتباطات $^{1}H$-$^{13}C$ مع تسلسلات gs-HMQC و-gs HMBC. واستُخدم خليط من تترا كلورو ايثيلين tetrachloroethylene (TCE) وبيرديوترو بنزين perdeuterobenzene ($C_6D_6$) (1/2 نسبة بالحجم) كمذيب. وتتراوح تركيزات البوليمر اللازمة للتحليل بين 10 و15٪ (وزن/وزن). يتم إعطاء الإزاحات الكيميائية chemical shifts (δ) بجزء بالمليون، تترا ميثيل سيلان tetramethylsilane (TMS) يتم أخذه كمرجع داخلي؛ في غياب تترا ميثيل سيلان، ويُستخدم رنين بولي ايثيلين polyethylene ("PE" عند δ = 30.06 جزء بالمليون) كمرجع داخلي.

الرموز الدلالية

تم استخدام الرموز التالية في جميع المخططات والجداول من هذا الملحق.

T: وحدة بيوتاديين أو أيزوبرين مدرجة كترانس-1،4، C: وحدة بيوتاديين أو أيزوبرين مدرجة ترانس-1،4

L: وحدة بيوتاديين مدرجة كسيس- أو ترانس-1،4،

V: وحدة بيوتاديين مدرجة كـ 1،2 (فينيل) (vinyl) 1,2،

E: وحدة ايثيلين،

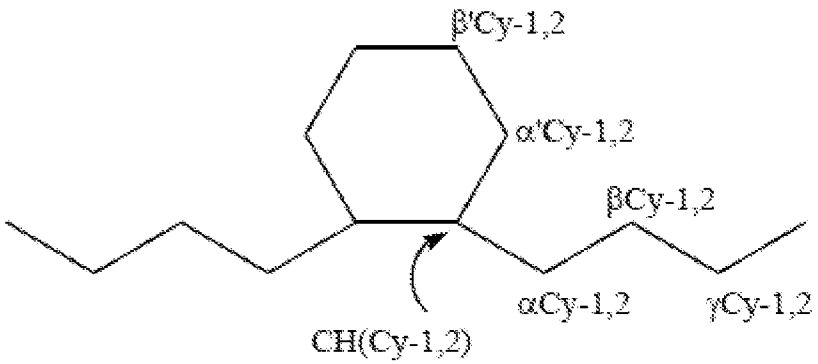
B: وحدة بيوتاديين (بدون تمييز بنية مجهرية)، Cy-1،2-T: وحدة ترانس-1،2-سيكلو هكسان *trans*-1,2-cyclohexane unit،

Cy-1،2-C: وحدة سيس-1،2-سيكلو هكسان *cis*-1,2-cyclohexane، وحدة Cy-1،4-C: 1،4-سيكلو هكسان 1,4-cyclohexane.

فيما يتعلق بتعيين الإشارات الناتجة من وحدات 1،2 (V) وترانس-1،4 (T) وترانس-1،2-سيكلو

هكسان *trans*-1,2-cyclohexane (T-1،2-Cy)، يجب الإشارة إلى الوثيقة "Investigation of Ethylene/Butadiene Copolymers Microstructure by $^{1}H$ and $^{13}C$ NMR": M.F. Llauro, C. Monnet, F. Barbotin, V. Monteil, R. Spitz and C. Boisson, *Macromolecules*, 2001, *34*, 6304.

مخطط 1: الرموز الدلالية المستخدمة للإشارة إلى ذرات الكربون المختلفة من وحدة 1،2-سيكلو هكسان في صورة معزولة في سلسلة البوليمر المشترك.




الجدول 1: الإزاحات الكيميائية لذرات الكربون المتعلقة بوحدات ترانس-1،2-سيكلو هكسان

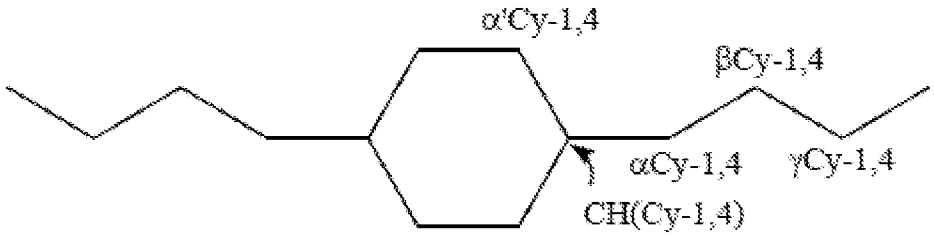
| نوع الكربون | δ (جزء في المليون) |
|---|---|
| αCy-1,2-T | 33.96 |
| βCy-1,2-T | 27.00 |
| γCy-1,2-T | 30.59 |
| α'Cy-1,2-T | 32.26 |
| β'Cy-1,2-T | 26.66 |
| (CH)Cy-1,2-T | 42.01 |

الجدول 2: الإزاحات الكيميائية لذرات الكربون المتعلقة بوحدات سيس-1،2-سيكلو هكسان

| نوع الكربون | δ (جزء في المليون) |
|---|---|
| αCy-1,2-C | 28.14 |
| βCy-1,2-C | 29.25 |
| γCy-1,2-C | |

| | |
|---|---|
| α'Cy-1,2-C | 30.50 |
| β'Cy-1,2-C | 24.22 |
| (CH)Cy-1,2-C | 39.67 |

مخطط 2: الرموز الدلالية المستخدمة للإشارة إلى ذرات الكربون المختلفة من وحدة 1،4-سيكلو هكسان في صورة معزولة في سلسلة البوليمر المشترك.




الجدول 3: الإزاحات الكيميائية لذرات الكربون المتعلقة بوحدات 1،4-سيكلو هكسان

| نوع الكربون | δ (جزء في المليون) |
|---|---|
| αCy-1,4 | 37.90 |
| βCy-1,4 | 27.30 |
| γCy-1,4 | 30.40 |
| α'Cy-1,4 | 33.90 |
| (CH)Cy-1,4 | 38.40 |

## عناصر الحماية

1. نظام حفزي Catalytic system يعتمد على الأقل:

• على ميتالوسين metallocene وفقا للصيغة (I)

• على مركب عضوي فلزي organometallic compound كمحفز مشترك cocatalyst منتقى من المجموعة التي تتكون من مركبات ألكيل ماغنسيوم alkylmagnesium، مركبات ألكيل ليثيوم alkyllithium، كواشف Grignard reagents Grignard وخلائط من مركبات ألكيل ليثيوم alkyllithium ومركبات ألكيل ألومنيوم alkylaluminium،

$$[\{P(Cp^1)(Cp^2)MetG(L)_x\}_p] \qquad (I)$$

- Met عبارة عن ذرة فلز أرضي نادر rare earth metal atom،
- الرمز G يمثل ذرة هالوجين halogen atom منتقاه من كلور chlorine، يود iodine وبروم bromine، أو مركب ترابطي أحادي التكافؤ monovalent ligand منتقى من مجموعة تترا هيدروبيوبترين Tetrahydrobiopterin ($BH_4$) بوروهيدريد borohydride، مجموعات أميد amide، مجموعات ألكيل alkyl ومجموعات سيليل ألكيل silylalkyl،
- L تمثل جزيء من مذيب معقد complexing solvent،
- x، يمثل أو لا يمثل عدد صحيح، يكون أكبر من أو يساوي 0،
- p، يمثل عدد صحيح، يساوي 1 أو 2،
- $Cp^1$ و$Cp^2$، تكون متطابقتين أو مختلفتين، يتم اختيارهما من المجموعة التي تتكون من مجموعات سيكلو بنتا دايينيل cyclopentadienyl بها استبدال على الأقل في المواضع 2 و5، مجموعات فلورينيل fluorenyl بها استبدال، مجموعة الفلورينيل fluorenyl التي ليس بها استبدال ومجموعات اندينيل indenyl بها استبدال على الأقل في الموضع 2،
- مجموعات الاستبدال في المواضع 2 و5 من مجموعات سيكلو بنتا دايينيل cyclopentadienyl ومجموعة الاستبدال في الموضع 2 من مجموعات الاندينيل indenyl تكون عبارة عن مركبات الألكيل alkyls أو مركبات الأريل aryls،
- P تمثل مجموعة تجسر $Cp^1$ و$Cp^2$ وتتطابق مع الصيغة $MR^1R^2$، مع M تمثل ذرة سيليكون Si أو C كربون ومع $R^1$ و$R^2$، تكون متطابقة أو مختلفة، تمثل مجموعة ألكيل alkyl،
- بشرط أن، إذا كانت $Cp^1$ عبارة عن مجموعة فلورينيل fluorenyl ليس بها استبدال، تكون $Cp^2$

بخلاف مجموعة فلورينيل fluorenyl ليس بها استبدال.

2. نظام حفزي Catalytic system وفقا لعنصر الحماية 1، تحتوي فيه مركبات الألكيل alkyls ومركبات الأريل aryls، التي تكون عبارة عن مجموعات الاستبدال في المواضع 2 و5 من مجموعات سيكلو بنتا دايينيل cyclopentadienyl ومجموعات الاستبدال في الموضع 2 من مجموعات الاندينيل indenyl، على الترتيب على ما يتراوح من 1 إلى 6 ذرات كربون carbon atoms ومن 6 إلى 12 ذرة كربون carbon atoms.

3. نظام حفزي Catalytic system وفقا لعنصر الحماية 1، تكون فيه مجموعة السيكلو بنتا دايينيل cyclopentadienyl التي بها استبدال على الأقل في المواضع 2 و5 عبارة عن 2،3،4،5- تترا ميثيل سيكلو بنتا دايينيل 2,3,4,5-tetramethylcyclopentadienyl.

4. نظام حفزي Catalytic system وفقا لعنصر الحماية 1، تكون فيه مجموعة الاندينيل indenyl التي بها استبدال على الأقل في الموضع 2 عبارة عن 2-ميثيل اندينيل 2-methylindenyl أو 2-فينيل اندينيل 2-phenylindenyl.

5. نظام حفزي Catalytic system وفقا لعنصر الحماية 1، فيه G يمثل ذرة الكلور chlorine atom أو مجموعة البوروهيدريد borohydride.

6. نظام حفزي Catalytic system وفقا لعنصر الحماية 1، فيه P تمثل مجموعة $SiME_2$ أو $CME_2$.

7. نظام حفزي Catalytic system وفقا لعنصر الحماية 1، تكون فيه فلز أرضي نادر rare earth metal (Met) عبارة عن ذرة لانثانيد lanthanide، العدد الذري atomic number الذي يتراوح من 57 إلى 71.

8. نظام حفزي Catalytic system وفقا لعنصر الحماية 1، فيه $Cp^1$ تمثل مجموعة اندينيل indenyl بها استبدال على الأقل في الموضع 2.

9. نظام حفزي Catalytic system وفقا لعنصر الحماية 1، فيه $Cp^1$ تمثل مجموعة سيكلو بنتا دايينيل cyclopentadienyl بها استبدال على الأقل في المواضع 2 و5.

10. نظام حفزي Catalytic system وفقا لأي من عنصري الحماية 8 أو 9، فيه $Cp^2$ تمثل مجموعة فلورينيل fluorenyl بها استبدال أو ليس بها استبدال.

11. نظام حفزي Catalytic system وفقا لعنصر الحماية 1، فيه $Cp^1$ و$Cp^2$، تكون متطابقتين أو مختلفتين، تمثل كل منهما مجموعة اندينيل indenyl بها استبدال على الأقل في الموضع 2.

12. نظام حفزي Catalytic system وفقا لعنصر الحماية 1، يكون فيه المحفز المشترك cocatalyst عبارة عن مركب ألكيل ماغنسيوم alkylmagnesium.

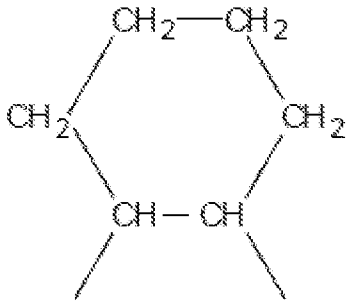
13. عملية لتحضير بوليمر مشترك من ايثيلين copolymer of ethylene ومن دايين مقترن conjugated diene، تشتمل على البلمرة المشتركة copolymerization لخليط من مونومرات من ايثيلين monomers of ethylene ومن دايين مقترن conjugated diene، حيث أن البلمرة المشتركة copolymerization تحدث في وجود النظام الحفزي catalytic system المعرف في عنصر الحماية 1.

14. عملية وفقا لعنصر الحماية 13، يكون فيها الدايين المقترن conjugated diene عبارة عن 1،3-بيوتاديين 1,3-butadiene.

15. بوليمر مشترك من ايثيلين Copolymer of ethylene و1،3-بيوتاديين 1,3-butadiene يشتمل على وحدات 1،2-سيكلو هكسان دايل 1,2-cyclohexanediyl units ووحدات ترانس-1،4 trans-1,4 units يمكن الحصول عليها بواسطة العملية وفقا لعنصر الحماية 14، حيث أن:

- المحتوى المولاري من وحدات ترانس-1،4 trans-1,4 units يمثل أكثر من 50٪ من 1،3-بيوتاديين 1,3- butadiene المتضمن في سلسلة البوليمر المشترك copolymer chain،
- تتراوح الدرجة المولارية لتضمين 1،3-بيوتاديين 1,3-butadiene في سلسلة البوليمر المشترك

copolymer chain من 11.5 ٪ مول إلى 35 ٪ مول، وحدة الترانس-1،4 trans-1,4 unit تكون عبارة عن وحدة 1،4 1,4 unit وفقا للصيغة $-CH_2-CH=CH-CH_2-$ في هيئة ترانس trans الخاصة بها؛ تكون وحدة 1،2-سيكلو هكسان دايل 1,2-cyclohexanediyl unit وفقا للصيغة (II).



(III)

.

# 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**