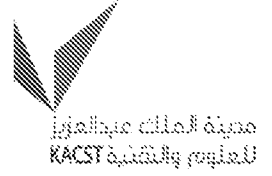


بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



**المملكة العربية السعودية
مدينة الملك عبدالعزيز للعلوم والتقنية**

إن المشرف العام على مكتب البراءات السعودي، وبموجب أحكام نظام براءات الاختراع والتصميمات التخطيطية للدارات المتكاملة والأصناف النباتية والنماذج الصناعية الصادر بالمرسوم الملكي الكريم رقم م/٢٧ وتاريخ ٢٩/٠٥/١٤٢٥هـ، واستناداً لأحكام اللائحة التنفيذية له الصادرة بالقرار الإداري رقم ٣٦٠٧٣٢٩-٢-١٦١ وتاريخ ٣٠/١٢/١٤٣٦هـ، يقرر منح:

بوريليس ايه جي

Borealis AG

براءة اختراع رقم ٦٠١٦

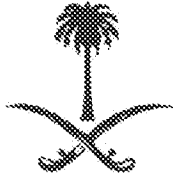
بتاريخ ١٠/١١/١٤٣٩هـ الموافق ٢٣/٠٧/٢٠١٨ م

عن الاختراع المسمى/ بولي إيثيلين مقاوم لدرجات الحرارة العالية وعملية لإنتاجه
High temperature resistant polyethylene and process for the production thereof

ولمالك البراءة الحق في الانتفاع بكامل الحقوق التي يمنحها النظام في المملكة العربية السعودية.

المشرف العام على مكتب البراءات السعودي

م. صقر بن ناصر الفطيماني



مدينة الملك عبدالعزيز
لِلعلوم والتقنية KACST

[19] المملكة العربية السعودية SA

مدينة الملك عبدالعزيز للعلوم والتقنية

[11] رقم البراءة: ٦٠١٦

[45] تاريخ المنح: ١٤٣٩/١١/١٠ هـ

الموافق: ٢٠١٨/٠٧/٢٣ م

براءة اختراع [12]

[86] رقم الطلب الدولي: PCT/EP2014/002589	[72] اسم المخترع: تانيس انتى، كيلا يارمو، توييه رافيندرا،
[87] رقم النشر الدولي: WO/2015/051880	بيثيل تانيا
[30] تاريخ النشر الدولي: ٢٠١٥/٠٤/١٦ م	[73] مالك البراءة: بوريليس ايه جي
[30] بيانات الأسبقية: EP ١٣٠٠٤٨٧٦,٢	عنوانه: واجراميرستراس ١٧ - ١٩، ١٢٢٠ فيينا، النمسا
[51] التصنيف الدولي (IPC ⁸): F16L 009/012, C08L 023/006, C08F 002/000	جنسيته: نمساوية
[56] المراجع: EP ١١٤٦٠٧٩	[74] الوكيل: شركة الهدف لخدمات العلامات المحدودة
[56] المراجع: EP ٢١٨٦٨٣٣	[21] رقم الطلب: ٥١٦٣٧٠٦٨٠
[56] المراجع: EP ٢٥٧٠٤٥٥	[22] تاريخ دخول المرحلة الوطنية: ١٤٣٧/٠٥/٢٦ هـ
[56] المراجع: EP ٢٥٨٣٩٩٨	الموافق: ٢٠١٦/٠٣/٠٦ م
[56] المراجع: EP ٢٥٩٩٨٢٨	تاريخ الإيداع للطلب الدولي: ٢٠١٤/٠٩/٢٤ م
[56] المراجع: EP ٢٥٩٩٨٢٨	تاريخ الإيداع للطلب الدولي: ٢٠١٤/٠٩/٢٤ م
[56] المراجع: EP ٢٥٩٩٨٢٨	تاريخ الإيداع للطلب الدولي: ٢٠١٤/٠٩/٢٤ م
[56] المراجع: EP ٢٥٩٩٨٢٨	تاريخ الإيداع للطلب الدولي: ٢٠١٤/٠٩/٢٤ م
[56] المراجع: EP ٢٥٩٩٨٢٨	تاريخ الإيداع للطلب الدولي: ٢٠١٤/٠٩/٢٤ م
[56] المراجع: EP ٢٥٩٩٨٢٨	تاريخ الإيداع للطلب الدولي: ٢٠١٤/٠٩/٢٤ م
[56] المراجع: EP ٢٥٩٩٨٢٨	تاريخ الإيداع للطلب الدولي: ٢٠١٤/٠٩/٢٤ م

اسم الفاحص: بدرية بنت محمد العمري

ذو حلقة loop reactor أول، مفاعل ذو حلقة ثاني ومفاعل بطور غاز gas phase reactor للحصول على راتنج الأساس و ثم قذف راتنج الأساس بالترافق مع مواد تثبيت stabilizers وكربون أسود carbon black في تركيبة البولي إيثيلين.

علاوة على ذلك، يتعلق الاختراع الحالي بمنتج، مثل ماسورة، مصنوع من تركيبة البولي إيثيلين واستخدام تركيبة البولي إيثيلين لإنتاج ذلك المنتج.

عدد عناصر الحماية (١٤)، عدد الأشكال (١)

[54] اسم الاختراع: بولي إيثيلين مقاوم لدرجات الحرارة

العالية وعملية لإنتاجه

High temperature resistant polyethylene and process for the production thereof

[57] الملخص: يتعلق الاختراع الحالي بتركيبة بولي إيثيلين

polyethylene composition تشتمل على راتنج

أساس base resin له كثافة أكثر من ٩٥٢,٠ كجم/م^٣

وتساوي أو أقل من ٩٥٧,٠ كجم/م^٣، حيث يكون للتركيبة

معدل تدفق مصهور MFR₅ melt flow rate يبلغ ٠,١٢

إلى ٠,٢١ جم/ ١٠ دقائق ويكون لتركيبه البولي إيثيلين

مؤشر تشتت متعدد PI polydispersity index ضمن

نطاق أعلى من ٤,٩ باسكال^{-١} وتساوي أو أقل من ٩,٠

باسكال^{-١}. علاوة على ذلك، يتعلق الاختراع الحالي بتركيبة

بولي إيثيلين يمكن الحصول عليها بواسطة عملية متعددة

المراحل multistage process، تشتمل العملية متعددة

المراحل على بلمرة إيثيلين ethylene في وجود محفز

ZieglerNatta catalyst مدعوم على سيليكات silica

في تتالي مفاعلات reactor cascade يشتمل على مفاعل

بولي إيثيلين مقاوم لدرجات الحرارة العالية وعملية لإنتاجه

High temperature resistant polyethylene and process for the production thereof

الوصف الكامل

خلفية الاختراع

يتعلق الاختراع الحالي ببولي إيثيلين polyethylene، بالتحديد بولي إيثيلين لتطبيقات المواسير. بالتحديد، يتعلق الطلب الحالي بتركيبات بولي إيثيلين polyethylene compositions تشتمل على راتنج أساس base resin بكثافة عالية، توزيع وزن جزيئي Molecular weight distribution (MWD) عريض ومؤشر تشتت متعدد polydispersity index (PI) عالي وبشكل متزامن يكون لتركيبية البولي إيثيلين polyethylene composition تجانس homogeneity محسن وتكون مناسبة لتطبيقات المواسير، إنتاج تركيبية البولي إيثيلين بواسطة عملية، منتج، مثل ماسورة، مصنع منها واستخدام تركيبية البولي إيثيلين لإنتاج ذلك المنتج.

هناك العديد من تركيبات البولي إيثيلين المتعارف عليها لإنتاج المواسير. يتم تصنيف مواد المواسير Pipe materials مثل PE80 أو PE100. درجة حرارة الخدمة service temperature لـ PE100 تكون ٢٠ درجة مئوية. يضمن تصنيف ايزو ٩٠٨٠ أن مادة PE100 سوف يكون لها عمر خدمة على الأقل ٥٠ سنة عند درجة حرارة ٢٠ درجة مئوية باستخدام إجهاد داخلي internal stress حوالي ١٠ ميجا بسكال.

كشفت الوثيقة الأوروبية رقم ١٩٨٧٠٩٧ باسم شركة شيفرون فيليبس Chevron Phillips للصناعات الكيمائية عن بولي إيثيلين ملائم للماسورة التي بها كثافة كرات pellets' density من حوالي ٩٤٧ كجم/متر^٣ وحتى ٩٥٤ كجم/متر^٣ و MFR₂₁، (أيه إس تي إم ASTM D1238، ٢١,٦ حمل كجم) من ١ وحتى ٣٠ جرام/١٠ دقائق. الرتجات resins الممثلة أظهرت أوزان جزيئية لمتوسط وزن weight average molecular ٢٧٨ وحتى ٣٤٦ كجم/مول عند Mn/Mw من حوالي ٣٠,٥ وحتى ٣٥,١.

كشفت الوثيقة الأوروبية رقم ١٧٨١٧١٢ باسم UNIVATION TECH LLC (الولايات المتحدة الأمريكية) عن تركيبات مختلفة، بما في ذلك على سبيل المثال وليس الحصر تركيبية بولي إيثيلين

ثنائي النموذج bimodal عالي المقاومة بكثافة ٠,٩٤٠ جرام/سم^٣ أو أكثر، تشتمل التركيبة على تركيبة بولي إيثيلين ذات وزن جزيئي مرتفع لها متوسط وزن جزيئي للوزن أعلى (HwHMW) ومكون بولي إيثيلين ذو وزن جزيئي منخفض متوسط وزن جزيئي للوزن اقل (HwLMW)، حيث تكون نسبة متوسط الوزن الجزيئي الأعلى للوزن إلى متوسط الوزن الجزيئي الأقل للوزن (MwHMW : MwLMW) هي ٣٠ أو أكثر؛ ويتم تأهيل التركيبة كمادة PE 100 بحيث أنها بصورة متوافقة مع ايزو ١١٦٧ الماسورة المشكلة من التركيبة المعرضة لمقاومة ماسورة داخلية internal pipe resistance يكون لها إجهاد يُستكمل بالاستقراء حوالي ١٠ ميجا بسكال أو أكثر عندما يتم استقراء منحنى مقاومة الماسورة الداخلية ب ٥٠ أو ١٠٠ سنة بصورة متوافقة مع ايزو ٩٠٨٠ : ٢٠٠٣.

١٠ كشفت الوثيقة الأوروبية رقم ١٩٢٢٣٤٢ لمجموعة لنيوز Ineos عن تركيبات لها كثافة طبيعية ٩٣٥ وحتى ٩٥٦ كجم/متر^٣ عند معدل تدفق المصهور melt flow rate (٥ كجم حمل) لحوالي ٠,١٥ وحتى ٠,٥ جرام/١٠ دقائق، مونمر المشترك comonomer يكون ١-هيكسان 1-hexene واللزوجة الديناميكية dynamic viscosity عند ١٠٠ راد/ثانية، ١٩٠ درجة مئوية لما لا يفوق ٢٥٠٠ بسكال.

١٥ كشفت الوثيقة الأوروبية رقم ١١٤٦٠٧٩ باسم مؤسسة بوريلز Borealis للتكنولوجيا عن تركيبات لها سُمك مسحوق powder density لا يقل عن ٩٥٣ كجم/متر^٣ وكثافة نهائية للتركيبة في نطاق من ٩٥٥ وحتى ٩٦٥ كجم/متر^٣، MFR₅ ٠,١٥ حتى ٠,٤٠ جرام/١٠ دقائق. المواسير المصنوعة من تركيبات تتوافق مع إجهاد التصميم design stress الذي لا يقل عن ٩,٠ ميجا بسكال (PE112). تتألف التركيبات من اثنتين من المكونات، بينما المكون ذو الوزن الجزيئي الأقل يكون بوليمر إيثيلين متجانس ethylene homopolymer له MFR₂ ٣٥٠ حتى ١٥٠٠ جرام/١٠ دقائق ويكون موجود بكمية من ٤٢ وحتى ٥٥٪ بالوزن.

وفقاً لإيزو ٩٠٨٠، يتم تصنيف مواسير البولي إيثيلين من خلال اقل صلابة مطلوبة لها. أي قدرتها على تحمل الاجهادات ذو الحلقة hoop stresses المختلفة أثناء ٥٠ سنة عند درجة حرارة ٢٠ درجة مئوية بدون أن تتشقق أو تنقسم. بالتالي، فإن المواسير التي تتحمل إجهاد ذو حلقة hoop stress حوالي ٨,٠ ميجا بسكال (MRS_{8.0}) يتم تصنيفها على أنها مواسير PE80، والمواسير التي تتحمل إجهاد ذو حلقة حوالي ١٠,٠ ميجا بسكال (MRS_{10.0}) يتم تصنيفها على

- أنها مواسير PE100. مرحلة التقييم التالية في تطور مواسير البولي إيثيلين سوف تكون مواسير PE125 التي تتحمل إجهاد ذو حلقة حوالي ١٢,٥ ميجا باسكال ($MRS_{12.5}$). ولتحقيق التوافق لمتطلبات PE80 مع الراتنجات متعددة النماذج multimodal resins المصنعة بواسطة محفزات Ziegler-Natta التقليدية، تكون الكثافة بحاجة إلى أن تكون على الأقل ٩٤٠ كجم/متر^٣ ولتحقيق متطلبات PE100 يجب أن تكون الكثافة ما يفوق ٩٤٥ كجم/متر^٣. مع ذلك، يتم توصيل كثافة راتنج بولي إيثيلين مباشرةً بتبلورها crystallinity. كلما زاد تبلور راتنج البولي إيثيلين لكam انخفاضت مقاومة تزايد الكسور crack growth resistance البطيء. بصورة أخرى، تعاني كل مواد البولي إيثيلين لمقاومة الضغط بالماسورة من تبعية البلورة ومن ثم الكثافة وتزايد الكسور البطيء slow crack growth (SCG). عند زيادة الكثافة، تنخفض المقاومة لتزايد الكسور البطيء. ١٠
- بالتالي، توجد حاجة لتركيبات بولي إيثيلين تشتمل على راتنج أساس بكثافة عالية، توزيع وزن جزيئي عريض ومؤشر تشتت متعدد عالي لإنتاج مواسير ذات توازن محسن للخواص فيما يتعلق بقابلية المعالجة processability، تزايد الكسور البطيء، المقاومة، مقاومة انتشار الكسور السريع rapid crack propagation (RCP) والتجانس. ١٥
- يعتمد الاختراع الحالي على الاكتشاف المدهش أن المواسير التي لها توازن محسن للخواص يمكن تجهيزها إذا تم صنع المواسير من تركيبة البولي إيثيلين تشتمل على راتنج أساس له كثافة أكثر من ٩٥٢,٠ كجم/م^٣ وتساوي أو أقل من ٩٥٧,٠ كجم/م^٣، محددة وفقاً لإيزو ١١٨٣-١ : ٢٠٠٤، ٢٠
- حيث يكون للتركيبية معدل تدفق مصهور MFR₅ (١٩٠ درجة مئوية، ٥ كجم) من ٠,١٢ إلى ٠,٢١ جم/ ١٠ دقائق، محددة وفقاً لإيزو ١١٣٣، و ٢٠
- يكون لتركيبية البولي إيثيلين مؤشر تشتت متعدد ضمن نطاق يساوي أو أعلى من ٤,٩ باسكال^{-١} وتساوي أو أقل من ٩,٠ باسكال^{-١}. ومن ثم يعتمد الاختراع الحالي على الاكتشاف المدهش أنه يمكن توفير تركيبات بولي إيثيلين تشتمل على راتنج أساس بكثافة عالية، توزيع وزن جزيئي عريض ومؤشر تشتت متعدد عالي لإنتاج المواسير لها توازن محسن للخواص فيما يتعلق بقابلية المعالجة، تزايد الكسور البطيء، المقاومة، مقاومة انتشار الكسور السريع والتجانس ويقدم الاختراع الحالي ٢٥

- تركيبة بولي إيثيلين تشتمل على راتنج أساس له كثافة أكثر من ٩٥٢,٠ كجم/م^٣ وتساوي أو أقل من ٩٥٧,٠ كجم/م^٣، محددة وفقاً لإيزو ١١٨٣-١: ٢٠٠٤،
- ٥ حيث يكون للتركيبة معدل تدفق مصهور MFR₅ (١٩٠ درجة مئوية، ٥ كجم) من ٠,١٢ إلى ٠,٢١ جم/ ١٠ دقائق، محددة وفقاً لإيزو ١١٣٣، و
- يكون لتركيبة البولي إيثيلين مؤشر تشتت متعدد ضمن نطاق يساوي أو أعلى من ٤,٩ باسكال^{-١} وتساوي أو أقل من ٩,٠ باسكال^{-١}.
- يقدم الاختراع الحالي أيضاً تركيبة بولي إيثيلين يمكن الحصول عليها بواسطة عملية متعددة المراحل، تشتمل العملية متعددة المراحل على
- ١٠ (أ) بلمرة إيثيلين ethylene في وجود
- (i) محفز Ziegler Natta مدعوم على سيليكات silica له تركيبة مولارية molar composition من المحفز الذي يتضمن
- | | |
|----|--------------------------------|
| Al | ١,٣٠ إلى ١,٦٥ مول/كجم سيليكات، |
| Mg | ١,٢٥ إلى ١,٦١ مول/كجم سيليكات، |
| Ti | ٠,٧٠ إلى ٠,٩٠ مول/كجم سيليكات، |
- ١٥ وله متوسط حجم جسيم (D50) mean particle size من ٧ إلى ١٥ ميكرو متر؛
- (ii) في مفاعل ذو حلقة loop reactor أول في وجود مركب ألكيل ألومينيوم alkyl aluminium compound وعامل نقل سلسلة chain transfer agent للحصول على مادة وسيطة intermediate material أولى، المادة الوسيطة الأولى لها معدل تدفق مصهور MFR₂ (١٩٠ درجة مئوية، ٢,١٦ كجم) من ٢٢٠ إلى ٤٠٠ جم/ ١٠ دقائق؛ و
- ٢٠ (ب) نقل منتج التفاعل reaction product يتضمن المادة الوسيطة الأولى المذكورة إلى مفاعل ذو حلقة ثاني
- (i) تغذية إيثيلين إلى المفاعل ذو الحلقة الثاني
- (ii) بلمرة إضافية للمادة الوسيطة الأولى المذكورة

للحصول على مادة وسيطة ثنائية، المادة الوسيطة الثانية لها معدل تدفق مصهور MFR_2 ($^{\circ}190$ ، ٢,١٦ كجم) من ١,١٠ إلى ١,٣٥ مرة من معدل تدفق المصهور MFR_2 ($^{\circ}190$ ، ٢,١٦ كجم) من المادة الوسيطة الأولى المذكورة؛ و

(ج) نقل منتج التفاعل الذي يتضمن المادة الوسيطة الثانية المذكورة إلى مفاعل بطور غاز

٥ (i) تغذية إيثيلين ومونومر مشترك إلى مفاعل الطور الغازي gas phase reactor

(ii) بلمرة إضافية للمادة الوسيطة الثانية المذكورة

للحصول على راتنج الأساس له كثافة أكثر من ٩٥٢,٠ كجم/م^٣ وتساوي أو أقل من ٩٥٧,٠ كجم/م^٣، محددة وفقاً لإيزو ١١٨٣-١ : ٢٠٠٤،

قذف راتنج الأساس بالترافق مع مواد تثبيت stabilizers وكربون أسود carbon black في

١٠ تركيبة البولي إيثيلين حيث يكون للتركيبية معدل تدفق مصهور MFR_5 ($^{\circ}190$ درجة مئوية، ٥ كجم) من ٠,١٢ إلى ٠,٢١ جم/ ١٠ دقائق، محددة وفقاً لإيزو ١١٣٣، ومؤشر تشتت متعدد

ضمن نطاق أعلى من ٤,٩ باسكال^{-١} وتساوي أو أقل من ٩,٠ باسكال^{-١}.

في سمة أخرى، يقدم الاختراع الحالي منتج، بالتحديد ماسورة، تشتمل على تركيبة البولي إيثيلين وفقاً للاختراع الحالي.

١٥ في سمة أخرى أيضاً، يتعلق الاختراع الحالي باستخدام تركيبة بولي إيثيلين مبتكرة لإنتاج مادة، وتحديد ماسورة.

من المفضل أن يتم تحضير المحفز المستخدم بالاختراع الحالي من خلال الطريقة التالية:

(١) تحضير مركب مغنسيوم magnesium complex من خلال مفاعلة مركب مغنسيوم

ثنائي الألكيل dialkyl magnesium compound ذو الصيغة $Mg(R)_2$ ، حيث R نفس

٢٠ مجموعات الألكيل أو مجموعات الكيل alkyl مختلفة من ١ وحتى ١٠ ذرات كربون، ويُفضل من

٢ وحتى ١٠ ذرات كربون C-atoms، والأفضل مغنسيوم بيوتيل أوكتيال butyloctyl

magnesium، بكحول alcohol له الصيغة $R'OH$ ، حيث R' مجموعة الكيل لها من ٢ وحتى

١٦ ذرات كربون، ويُفضل من ٤ وحتى ١٠ ذرات كربون، والأفضل مع ٢-إيثيل-هيكسانول 2-

ethyl-hexanol بمذيب عطري aromatic solvent بنسبة مولارية molar ratio ١ : ١,٧٠

٢٥ حتى ١ : ١,٩٥، ويُفضل ١,٧٥ حتى ١ : ١,٩٠،

(٢) تعزيز تغذية سليكا كلسية calcinated silica له حجم جسيمات متوسط (D50) في نطاق من ٧ وحتى ١٥ ميكرون، والأفضل من ٨ وحتى ١٢ ميكرون ومذيب هيدروكربون أليفاتي aliphatic hydrocarbon solvent، بصورة ملائمة بينتان pentane، بمفاعل تحضير المحفز catalyst preparation reactor،

٥ (٣) إضافة مركب كلوريد الألومونيوم alkyl aluminium chloride ذو الصيغة AlR_nX_{3-n} ، حيث R هي مجموعة ألكيل $C_{10} - C_1$ ، والأفضل $C_6 - C_1$ كمجموعة ألكيل والأكثر تفضيلاً مجموعة ألكيل $C_4 - C_2$ ؛ X هو الهالوجين halogen، ويُفضل كلوريد chloride و n هي ١ أو ٢، ويُفضل ١، والخلط عند درجة حرارة ١٠ حتى ٧٠ درجة مئوية، ويُفضل عند درجة حرارة ٢٠ حتى ٦٠ درجة مئوية، والأكثر تفضيلاً بدرجة حرارة ٤٠ حتى ٥٠ درجة مئوية، يُفضل أن يكون مركب الألومونيوم aluminium compound ثاني كلوريد ايثيل ألومونيوم ethylaluminium dichloride.

(٤) إضافة مركب المغنسيوم المحضر بالخطوة (١) عند درجة حرارة ٢٠ حتى ٥٠ درجة مئوية، ويُفضل عند درجة حرارة ٣٠ حتى ٥٠ درجة مئوية، والأكثر تفضيلاً بدرجة حرارة ٤٠ حتى ٥٠ درجة مئوية بنسبة ٢,٤٠ إلى ٢,٧ مول/كجم سليكا، ويُفضل بنسبة ٢,٤٥ إلى ٢,٦٥ مول/كجم سليكا، ١٥

(٥) إضافة مذيب هيدروكربوني أليفاتي إضافي، ويفضل البينتان، إلى المفاعل والحفاظ على درجة الحرارة أعلى من ٤٠ درجة مئوية.

(٦) تقليب الخليط لمدة من ٣ وحتى ٥ ساعات عند درجة حرارة ٤٥ حتى ٥٥ درجة مئوية،

(٧) إضافة $TiCl_4$ ، بكمية تتراوح من ١,٤٠ وحتى ١,٦٥ مول/كجم سليكا أثناء ساعة واحدة

٢٠ على الأقل إلى المفاعل عند درجة حرارة ٤٥ حتى ٥٥ درجة مئوية،

(٨) خلط خليط المحفز catalyst mixture عند درجة حرارة ٥٠ حتى ٦٠ درجة مئوية على الأقل لخمس ساعات، و

(٩) تجفيف خليط المحفز بتفريغ الهواء vacuum و/أو بتدفق نيتروجين nitrogen flow.

الإضافات لمركبات Al، Mg و Ti يُفضل أن يتم خلال من ١ وحتى ٣ ساعات وأيضاً يُفضل أن

٢٥ يتم بعد كل خطوة إضافة، أن يتم تقليب الخليط لمدة من ١ وحتى ٦ ساعات إضافية.

تشير تركيبة بولي إيثيلين وفقاً للاختراع الحالي إلى بوليمر polymer مشتق من على الأقل ٥٠٪ مول وحدات مونومر إيثيلين ethylene monomer units ووحدات مونومر مشترك comonomer units إضافية.

يشير التعبير "راتنج الأساس" إلى الجزء البوليمري polymeric part من تركيبة البولي إيثيلين بدون حشوات fillers مثل كربون أسود. سوف يدرك شخص ماهر في المجال أن القياسات الخاصة براتنج الأساس تتطلب وجود مواد تثبيت stabilizers.

يشير راتنج الأساس وفقاً للاختراع الحالي إلى بوليمر مشتق من على الأقل ٥٠٪ مول وحدات مونومر إيثيلين ووحدات مونومر مشترك إضافية.

بالإضافة إلى راتنج الأساس، هناك إضافات متعارف عليها للاستخدام مع البولي أوليفينات polyolefins، مثل الصبغة pigments (مثل، اسود الكربون)، الموازنات (مثل، العوامل المضادة للأكسدة antioxidant agents)، مضادات الحموضة antacids و/أو مضادات الأشعة فوق البنفسجية anti-UV's، العوامل المانعة للركود antistatic agents وعوامل الانتفاع utilization agents (مثل عوامل المساعدة بالمعالجة processing aid agents) يمكن أن تكون موجودة بتركيبة البولي إيثيلين. يُفضل، أن تكون كميات هذه المواد الإضافية ١٠٪ بالوزن أو أقل، والأفضل ٨٪ بالوزن، والأكثر تفضيلاً ٥٪ بالوزن أو أقل، من التركيبة.

على نحو مفضل، تشتمل التركيبة على اسود الكربون بكمية حوالي ٨٪ بالوزن أو أقل، والأفضل بكمية من ١ وحتى ٤٪ بالوزن، من وزن التركيبة الإجمالي. من المفضل أيضاً، أن تكون كمية المواد الإضافية بدون اسود الكربون هو ١٪ بالوزن أو أقل، والأفضل ٠,٥٪ بالوزن أو أقل.

يشير التعبير "بوليمر إيثيلين متجانس ethylene homopolymer" إلى بوليمر يتكون بشكل أساسي من وحدات مونومر إيثيلين ethylene monomer units. بسبب متطلبات البلمرة على نطاق كبير large-scale polymerization يكون من الممكن أن يشتمل بوليمر الإيثيلين المتجانس على أدنى كميات من وحدات مونومر مشترك، حيث عادة تكون أقل من ٠,١٪ مول، على نحو مفضل أدنى من ٠,٠٥٪ مول، الأكثر تفضيلاً أدنى من ٠,٠١٪ مول من بوليمر الإيثيلين المتجانس.

يشير بوليمر إلى "بوليمر إيثيلين مشترك ethylene copolymer" إذا تم اشتقاق البوليمر من وحدات مونومر إيثيلين وعلى الأقل مونومر ألفا-أوليفين مشترك alpha-olefin comonomer. يتم اختيار مونومر الألفا-أوليفين المشترك بشكل مفضل من مونومرات ألفا-أوليفين مشتركة ذات ٣ إلى ١٢ ذرة كربون carbon atoms، بشكل مفضل أكثر ٤ إلى ٨ ذرات كربون. تكون أنواع مونومر ألفا-أوليفين المشترك المناسبة هي ١-بيوتين 1-butene، ١-هكسين 1-hexene، ٤-ميثيل ١-بنتين 4-methyl-1-pentene، ١-أوكتين 1-octene أو خلائطها. ويفضل ١-بيوتين و ١-هكسين. يكون الأكثر تفضيلاً ١-هكسين. في أحد التجسيدات المفضلة يشير الجزء (C) إلى بوليمر مشترك من إيثيلين وعلى الأقل مونومر ألفا-أوليفين مشترك.

يشير "مؤشر التشتت المتعدد" إلى قياس للانسيابية rheological measurement لاتساع منحني توزيع الوزن الجزيئي.

يمكن إجراء كل قياسات الانسيابية rheological measurements باستخدام راتنج الأساس وباستخدام تركيبة البولي إيثيلين. على حسب التعريف، يجب أن تنطبق كل خواص الانسيابية على تركيبة البولي إيثيلين.

من المفترض أن يشير المحدد "نظام محفز catalyst system" إلى التركيبة المتكونة بواسطة المحفز والمحفز المشترك.

الوصف العام للاختراع

تركيبة البولي إيثيلين

تتميز تركيبة البولي إيثيلين أيضاً بالخواص التالية:

MFR5 (التركيبة)

يكون لتركيبه البولي إيثيلين وفقاً للاختراع الحالي معدل تدفق مصهور MFR5 (190 درجة مئوية، ٥ كجم) من ٠,١٢ إلى ٠,٢١ جم/ ١٠ دقائق، بشكل مفضل ٠,١٣ إلى ٠,٢٠ جم/ ١٠ دقائق، بشكل مفضل أكثر ٠,١٤ إلى ٠,١٩ جم/ ١٠ دقائق والأكثر تفضيلاً ٠,١٥ إلى ٠,١٩ جم/ ١٠ دقائق محددة وفقاً لإيزو ١١٣٣.

MFR21.6

يكون للتركيبه بشكل مفضل معدل تدفق مصهور MFR21.6 (190 درجة مئوية، ٢١,٦ كجم)

من ٣,٠ إلى ١٣,٠ جم/ ١٠ دقائق، محددة وفقاً لإيزو ١١٣٣. بشكل مفضل أكثر، تكون MFR21.6 هي ٤,٠ إلى ١٢ جم/ ١٠ دقائق، بشكل مفضل أكثر أيضاً ٥,٥ إلى ١١ جم/ ١٠ دقائق والأكثر تفضيلاً ٦,٠ إلى ٩,٠ جم/ ١٠ دقائق.

FRR21/5

٥ يكون للتركيبية وفقاً للاختراع الحالي بشكل مفضل نسبة معدل تدفق flow rate ratio FRR21/5، تكون عبارة عن نسبة MFR21.6 إلى MFR5 تبلغ ٣٠,٠ إلى ٥٥,٠، بشكل مفضل أكثر ٣٣,٠ إلى ٥٠,٠، بشكل مفضل أكثر أيضاً ٣٥,٠ إلى ٤٧,٠ والأكثر تفضيلاً ٣٧,٠ إلى ٤٦,٠. تنطبق نطاقات FRR21/5 بشكل مفضل أيضاً على راتنج الأساس وفقاً للاختراع الحالي.

١٠ الكثافة (التركيبية)

يكون لتركيبية البولي إيثيلين وفقاً للاختراع الحالي بشكل مفضل كثافة أكثر من ٩٦٣,٠ كجم/م^٣ وتساوي أو أقل من ٩٧١,٠ كجم/م^٣، بشكل مفضل أكثر أكثر من ٩٦٣,٥ كجم/م^٣ وتساوي أو أقل من ٩٧٠,٠ كجم/م^٣، بشكل مفضل أكثر أيضاً أكثر من ٩٦٤,٠ كجم/م^٣ وتساوي أو أقل من ٩٦٩,٠ كجم/م^٣ والأكثر تفضيلاً أكثر من ٩٦٤,٥ كجم/م^٣ وتساوي أو أقل من ٩٦٨,٠ كجم/م^٣ محددة وفقاً لإيزو ١١٨٣-١ : ٢٠٠٤.

تتأثر كثافة تركيبية البولي إيثيلين بواسطة كثافة راتنج الأساس ويمكن تعديلها أيضاً بواسطة كمية الحشوة، عادةً كربون أسود، في تركيبية البولي إيثيلين.

يتم تمييز التركيبية أيضاً بواسطة خواص الانسيابية النوعية specific rheological properties. مؤشر التشتت المتعدد (التركيبية)

٢٠ يكون للتركيبية مؤشر تشتت متعدد ضمن نطاق أعلى من ٤,٩ باسكال-١ وتساوي أو أقل من ٩,٠ باسكال-١، بشكل مفضل ضمن نطاق يساوي أو أعلى من ٥,٥ باسكال-١ وتساوي أو أقل من ٨,٥ باسكال-١ والأكثر تفضيلاً ضمن نطاق يساوي أو أعلى من ٦,٠ باسكال-١ وتساوي أو أقل من ٦,٥ باسكال-١.

SHI5/300

٢٥ يكون للتركيبية بشكل مفضل مؤشر ترقيق قص SHI5/300 shear thinning index يبلغ ٢٥٠ إلى ١٥٠٠، بشكل مفضل أكثر مؤشر ترقيق قص SHI5/300 يبلغ ٤٠٠ إلى ١٣٠٠، بشكل

مفضل أكثر أيضاً مؤشر ترقيق قص SHI5/300 يبلغ ٧٠٠ إلى ١٢٠٠، والأكثر تفضيلاً مؤشر ترقيق قص SHI5/300 يبلغ ٨٠٠ إلى ١٠٠. يمكن تعديل معامل ترقيق القص SHI2.7/210 لنظام محفز معين بتغيير الكميات النسبية لمادة ذات وزن جزيئي منخفض وعالي (من خلال انقسام المفاعلات reactors) وبتغيير الأوزان الجزيئية للمواد المعنية ذات الوزن الجزيئي المنخفض والمرتفع، على سبيل المثال بتغيير تغذية عامل نقل السلسلة chain transfer agent feed. وعلاوة على ذلك، تؤدي الأنظمة المحفزة المختلفة إلى معامل ترقيق قص حقيقي intrinsic shear thinning index معين.

(5) G' كيلو باسكال

يكون للتركيبية وفقاً للاختراع الحالي بشكل مفضل معامل تخزين (5) G' storage modulus (كيلو باسكال) من ٣٥٠٠ باسكال إلى ٤٩٠٠ باسكال، بشكل مفضل أكثر ٣٧٠٠ باسكال إلى ٤٧٠٠ باسكال، بشكل مفضل أكثر أيضاً ٤٠٠٠ باسكال إلى ٤٤٥٠ باسكال والأكثر تفضيلاً ٤٢٠٠ باسكال إلى ٤٣٥٠ باسكال.

(2) G' كيلو باسكال

يكون للتركيبية وفقاً للاختراع الحالي بشكل مفضل معامل تخزين (2) G' كيلو باسكال) من ١٠٠٠ باسكال إلى ٢٠٠٠ باسكال، بشكل مفضل أكثر ١٢٠٠ باسكال إلى ١٩٠٠ باسكال، بشكل مفضل أكثر أيضاً ١٣٠٠ باسكال إلى ١٨٠٠ باسكال والأكثر تفضيلاً ١٥٥٠ باسكال إلى ١٧٥٠ باسكال.

يتأثر معامل التخزين بشكل كبير بكمية المادة بالوزن الجزيئي العالي جداً. تشير القيم الأعلى لمعامل التخزين (2) G' كيلو باسكال) إلى توزيع وزن جزيئي عريض من وجهة النظر الكمية والعامة.

لزوجة المعقد $\eta_{0.05}$ complex viscosity راد/ ثانية

يكون للتركيبية وفقاً للاختراع الحالي بشكل مفضل لزوجة معقد عند ٠,٠٥ راد/ ثانية $\eta^* 300$ كيلو باسكال. ثانية إلى ٤٥٠ كيلو باسكال. ثانية، بشكل مفضل أكثر ٣٣٠ كيلو باسكال. ثانية إلى ٤٣٠ كيلو باسكال. ثانية، بشكل مفضل أكثر أيضاً ٣٥٠ كيلو باسكال. ثانية إلى ٤٢٠ كيلو باسكال. ثانية والأكثر تفضيلاً ٣٨٠ كيلو باسكال. ثانية إلى ٤١٠ كيلو باسكال. ثانية.

لزوجة المعقد η_{300} راد/ ثانية

يكون للتركيبية وفقاً للاختراع الحالي بشكل مفضل لزوجة معقد عند ٣٠٠ راد/ ثانية η^* تبلغ ٩٠٠ كيلو باسكال. ثانية إلى ١٣٠٠ كيلو باسكال. ثانية، بشكل مفضل أكثر ٩٦٠ كيلو باسكال. ثانية إلى ١٢٠٠ كيلو باسكال. ثانية، والأكثر تفضيلاً ١٠٠٠ كيلو باسكال. ثانية إلى ١١٥٠ كيلو باسكال. ثانية.

٥ تم تحديد خواص الانسيابية الموصوفة أعلاه على تركيبية البولي إيثيلين التي يمكن أن تشتمل بشكل إضافي على المكونات الإضافية مثل الكربون الأسود. ويمكن تحديد الخواص، مع ذلك، أيضاً على راتنج الأساس الذي لا يشتمل على مكونات إضافية مثل كربون أسود. تكون خواص الانسيابية المحددة على راتنج الأساس بشكل مفضل في نفس النطاقات كما تم الكشف عنها لخواص الانسيابية المحددة على تركيبية البولي إيثيلين.

١٠ يتم تمييز تركيبية البولي إيثيلين أيضاً بالمتغيرات التالية.

الكربون الأسود ومواد الإضافة

تكون مواد إضافة تستخدم نمطياً مع البولي أوليفينات polyolefins هي على سبيل المثال صبغات pigments، كربون أسود، مواد تثبيت (على سبيل المثال عوامل مضادة للأكسدة)، مضادات الحموضة و/ أو مضادات الأشعة فوق البنفسجية، عوامل مضادة للاستاتيكية وعوامل استعمال (مثل عوامل مساعدة للمعالجة).

بشكل مفضل، تشتمل تركيبية البولي إيثيلين على كربون أسود بكمية من ٨ ٪ بالوزن أو أقل، بشكل مفضل أكثر بكمية من ١ إلى ٤ ٪ بالوزن، من إجمالي تركيبية البولي إيثيلين. على نحو مفضل أيضاً، تكون كمية مواد الإضافة المختلفة عن الكربون الأسود مثل مواد التثبيت هي ١ ٪ بالوزن أو أقل، بشكل مفضل أكثر ٠,٥ ٪ بالوزن أو أقل.

٢٠ تقدير البقعة البيضاء (White spot rating (WSR

علاوة على ذلك، يكون لتركيبية البولي إيثيلين بشكل مفضل تقدير البقعة البيضاء أقل من ٢,٥ ٪، بشكل مفضل أكثر أقل من ١,٥ ٪، الأكثر تفضيلاً أقل من ١,١ ٪. يكون الحد الأدنى لتقدير البقعة البيضاء هو بشكل مفضل ٠,٠٠١ ٪، عند القياس وفقاً لإيزو ١٨ ٥٥٣/٢٠٠٢-٠٣-٠١.

يكون تقدير البقعة البيضاء هو مقياس لتجانس تركيبية البولي إيثيلين. يكون لـ "البقع البيضاء

٢٥ white spots" نمطياً حجم من ١٠ إلى ٥٠ ميكرو متر يتكون من جسيمات بوليمر polymer

particles بوزن جزيئي عالي مجمعة بشكل غير كافي في تركيبية البولي إيثيلين. يكون من

المعروف أن تجانس تركيبة بوليمر متعدد الأشكال يمكن تحسينها عن طريق تطبيق خطوات تجميع متعددة حيث تكون مدروسة وبالتالي تكاليف مكثفة. مع ذلك، تم تحديد تقدير البقعة البيضاء لتركيبية البولي إيثيلين من الاختراع الحالي بعد خطوة تجميع compounding step وحيدة. راتنج الأساس

٥ يتم تمييز راتنج الأساس أيضاً بواسطة المتغيرات التالية.

محتوى المونومر المشترك بوحدة مونومر ألفا-أوليفين مشترك

يكون راتنج الأساس بشكل مفضل عبارة عن بوليمر مشترك من إيثيلين وعلى الأقل وحدة مونومر ألفا-أوليفين مشترك ذات ٣ إلى ١٢ ذرة كربون. بشكل مفضل أكثر يكون بوحدة مونومر ألفا-أوليفين مشترك على الأقل ٤ إلى ٨ ذرات كربون. يتم اختيار المونومرات المشتركة بشكل مفضل من المجموعة التي تشتمل على ١-بيوتين، ١-هكسين، ٤-ميثيل ١-بنتين، ١-أوكتين أو ١٠ خلائطها. بشكل مفضل أكثر يتم استخدام ١-بيوتين أو ١-هكسين والأكثر تفضيلاً ١-هكسين على هيئة مونومر مشترك.

يكون راتنج الأساس وفقاً للاختراع الحالي بشكل مفضل محتوى مونومر مشترك مشتق من وحدات مونومر ألفا-أوليفين مشترك ذات ٣ إلى ١٢ ذرة كربون يبلغ ٠,٤٥ إلى ٠,٩٥ % بالوزن، بشكل مفضل أكثر ٠,٤٥ إلى ٠,٨ % بالوزن، بشكل مفضل أكثر أيضاً ٠,٤٥ إلى ٠,٦ % بالوزن. ١٥

الكثافة (راتنج الأساس)

يكون لراتنج الأساس وفقاً للاختراع الحالي كثافة أكثر من ٩٥٢,٠ كجم/م^٣ وتساوي أو أقل من ٩٥٧,٠ كجم/م^٣، بشكل مفضل أكثر من ٩٥٢,٥ كجم/م^٣ وتساوي أو أقل من ٩٥٦,٠ كجم/م^٣، بشكل مفضل أكثر أكثر من ٩٥٣ كجم/م^٣ وتساوي أو أقل من ٩٥٦,٠ كجم/م^٣ والأكثر تفضيلاً أكثر من ٩٥٣,٥ كجم/م^٣ وتساوي أو أقل من ٩٥٥,٥ كجم/م^٣ محددة وفقاً لإيزو ١١٨٣-١ : ٢٠٠٤.

تتأثر كثافة راتنج الأساس بشكل أساسي بكمية ونوع المونومرات المشتركة. بالإضافة لذلك، تلعب طبيعة البوليمر الناتج بشكل أساسي من المحفز المستخدم بالإضافة إلى معدل تدفق المصهور دوراً. بالإضافة لذلك يجب التأكيد على أن المونومر المشترك لا يتطلب أن يكون عبارة عن مونومر مشترك أحادي. تكون خلائط المونومرات المشتركة متاحة أيضاً. ٢٥

يشتمل راتنج الأساس بشكل مفضل على ثلاث أجزاء بوليمر إيثيلين متجانس أو مشترك

ethylene homo- or copolymer على الأقل ((B, A)) و (C) تكون مختلفة في متوسط وزنها الجزيئي المرجح Mw.

بالتالي يكون الجزء (A) و (B) بشكل مفضل عبارة عن بوليمر إيثيلين متجانس ويكون الجزء (C) بشكل مفضل بوليمر مشترك من إيثيلين وعلى الأقل وحدة مونومر ألفا-أوليفين مشترك ذات ٣ إلى ١٢ ذرة كربون.

يكون للجزء (A) بشكل مفضل معدل تدفق مصهور MFR2 (190 درجة مئوية، ٢,١٦ كجم) من ٢٢٠ إلى ٤٠٠ جم / ١٠ دقائق.

يكون معدل تدفق المصهور MFR2 (190°، 2.16 كجم) من الأجزاء المجمعة combined fractions (A) و (B) بشكل مفضل ١,١٠ إلى ١,٣٥ مرة من MFR2 للجزء (A).

توجد الأجزاء المجمعة (A) و (B) بشكل مفضل بكمية من ٥٠ إلى ٥٥ ٪ بالوزن. ١٠
اختيارياً، يشتمل راتنج الأساس وفقاً للاختراع الحالي على جزء بوليمر أولي pre-polymer fraction.

بالتالي في تجسيد أول من الاختراع يشتمل راتنج الأساس من تركيبة البولي إيثيلين على، بشكل مفضل يتكون من، جزء بوليمر أولي، والأجزاء ((B, A)) و (C).

في تجسيد ثاني من الاختراع يشتمل راتنج الأساس من تركيبة البولي إيثيلين على، بشكل مفضل يتكون من، الأجزاء ((B, A)) و (C). ١٥

ومن ثم، في تجسيد مفضل أول من الاختراع الحالي يتكون راتنج الأساس من ثلاث أجزاء بوليمر إيثيلين متجانس أو مشترك ((B, A)) و (C) تكون مختلفة في متوسط وزنها الجزيئي المرجح Mw، حيث يكون الجزء (A) و (B) عبارة عن بوليمر إيثيلين متجانس ويكون الجزء (C) عبارة عن بوليمر مشترك من إيثيلين وعلى الأقل وحدة مونومر ألفا-أوليفين مشترك ذات ٣ إلى ١٢ ذرة كربون، ٢٠

بالتالي يكون للجزء (A) معدل تدفق مصهور MFR2 (190 درجة مئوية، ٢,١٦ كجم) من ٢٢٠ إلى ٤٠٠ جم / ١٠ دقائق،

يكون معدل تدفق المصهور MFR2 (190°، 2.16 كجم) من الأجزاء المجمعة (A) و (B) هو ١,١٠ إلى ١,٣٥ مرة، ٢٥

حيث توجد الأجزاء المجمعة (A) و (B) بكمية من ٥٠ إلى ٥٥ ٪ بالوزن.

في تجسيد مفضل ثاني من الاختراع الحالي يتكون راتنج الأساس من جزء بوليمر أولي وثلاث أجزاء بوليمر إيثيلين متجانس أو مشترك ((B, A)) و (C) تكون مختلفة في متوسط وزنها الجزيئي المرجح Mw،

حيث يكون الجزء (A) و (B) عبارة عن بوليمر إيثيلين متجانس ويكون الجزء (C) عبارة عن بوليمر مشترك من إيثيلين وعلى الأقل وحدة مونومر ألفا-أوليفين مشترك ذات ٣ إلى ١٢ ذرة كربون،

بالتالي يكون للجزء (A) معدل تدفق مصهور MFR2 (190 درجة مئوية، ٢,١٦ كجم) من ٢٢٠ إلى ٤٠٠ جم/ ١٠ دقائق،

يكون معدل تدفق المصهور MFR2 (190°، 2.16 كجم) من الأجزاء المجمعة (A) و (B) هو ١,١٠ إلى ١,٣٥ مرة،

حيث توجد الأجزاء المجمعة (A) و (B) بكمية من ٥٠ إلى ٥٥ % بالوزن.

يكون كلاً من التجسيدين المفضلين، الأول والثاني، أفضلية متساوية.
الجزء (A)

يكون معدل تدفق المصهور MFR2 (190 درجة مئوية، ٢,١٦ كجم) من الجزء (A) بشكل مفضل ٢٢٠ إلى ٤٠٠ جم/ ١٠ دقائق، بشكل مفضل أكثر ٢٤٠ إلى ٣٨٠ جم/ ١٠ دقائق والأكثر تفضيلاً ٢٦٠ إلى ٣٥٠ جم/ ١٠ دقائق.

علاوة على ذلك، تكون كثافة الجزء (A) بشكل مفضل مساوية أو أكثر من ٩٧٠ كجم/م^٣.
تكون كمية الجزء (A) في راتنج الأساس بشكل مفضل من ١٥ إلى ٣٥ % بالوزن، بشكل مفضل أكثر ٢٠ إلى ٣٠ % بالوزن والأكثر تفضيلاً ٢٣ إلى ٢٧ % بالوزن بناءً على إجمالي وزن راتنج الأساس.

الأجزاء المجمعة (A) و (B)

يكون معدل تدفق المصهور MFR2 (190 درجة مئوية، ٢,١٦ كجم) من الأجزاء المجمعة (A) و (B) بشكل مفضل ١,١٠ إلى ١,٣٥ مرة وبشكل مفضل أكثر ١,٢٠ إلى ١,٣٠ مرة من معدل تدفق المصهور MFR2 (190°، 2.16 كجم) من الجزء (A).

علاوة على ذلك، يكون معدل تدفق المصهور MFR2 (190 درجة مئوية، ٢,١٦ كجم) من

الأجزاء المجمعة (A) و (B) بشكل مفضل ٢٥٠ إلى ٦٠٠ جم / ١٠ دقائق، بشكل مفضل أكثر من ٢٧٠ إلى ٥٥٠ جم / ١٠ دقائق، بشكل مفضل أكثر أيضاً من ٣٠٠ إلى ٥٠٠ جم / ١٠ دقائق والأكثر تفضيلاً ٣٢٠ إلى ٤٥٠ جم / ١٠ دقائق.

على نحو إضافي، تكون كمية الأجزاء المجمعة (A) و (B) في راتنج الأساس بشكل مفضل عبارة عن ٥٠ إلى ٥٥ % بالوزن، بشكل مفضل أكثر ٤٩ إلى ٥٤ % بالوزن والأكثر تفضيلاً ٤٩,٥ إلى ٥٣ % بالوزن بناءً على إجمالي وزن راتنج الأساس.

الجزء (C)

يكون الجزء (C) عبارة عن شكل مفضل بوليمر مشترك من إيثيلين وعلى الأقل وحدة مونومر ألفا-أوليفين مشترك ذات ٣ إلى ١٢ ذرة كربون. يتم اختيار المونومرات المشتركة بشكل مفضل من المجموعة التي تشتمل على ١-بيوتين، ١-هكسين، ٤-ميثيل ١-بنتين، ١-أوكتين أو خلائطها. بشكل مفضل أكثر يتم استخدام ١-بيوتين أو ١-هكسين والأكثر تفضيلاً ١-هكسين على هيئة مونومر مشترك.

يكون بالجزء (C) وفقاً للاختراع الحالي بشكل مفضل محتوى مونومر مشترك مشتق من وحدات مونومر ألفا-أوليفين مشترك ذات ٣ إلى ١٢ ذرة كربون ٠,٤٥ إلى ٠,٩٥ % بالوزن، بشكل مفضل أكثر ٠,٤٥ إلى ٠,٨ % بالوزن، بشكل مفضل أكثر أيضاً ٠,٤٥ إلى ٠,٦ % بالوزن.

جزء البوليمر الأولي

اختيارياً، يشتمل راتنج الأساس وفقاً للاختراع الحالي على جزء بوليمر أولي حيث يضيف إلى كمية الجزء A. يوجد جزء البوليمر الأولي بشكل مفضل في راتنج الأساس بكمية تصل إلى ٧,٥ % بالوزن، بشكل مفضل أكثر بكمية تصل إلى ٥ % بالوزن والأكثر تفضيلاً بكمية تصل إلى ٣ % بالوزن من إجمالي راتنج الأساس.

يكون جزء البوليمر الأولي بشكل مفضل عبارة عن بوليمر إيثيلين متجانس.

بالإضافة إلى مونومر إيثيلين يكون من الممكن استخدام واحد أو أكثر من مونومرات ألفا-أوليفين مشتركة في خطوة البلمرة الأولية حسب الرغبة. تكون المونومرات المشتركة المناسبة هي، على سبيل المثال، ١-بيوتين، ١-هكسين، ٤-ميثيل ١-بنتين، ١-أوكتين وخلائطها.

مع ذلك يفضل في خطوة البلمرة الأولية أن يتم بلمرة جزء البوليمر الأولي من بوليمر إيثيلين متجانس.

في سمة أخرى، يتعلق الاختراع الحالي بتركيبة بولي إيثيلين يمكن الحصول عليها بواسطة عملية متعددة المراحل، العملية متعددة المراحل تشتمل على

(أ) بلمرة إيثيلين في وجود

(i) محفز Ziegler Natta مدعوم على سيليكات له تركيبة مولارية من المحفز catalyst الذي

يتضمن ٥

Al ١,٣٠ إلى ١,٦٥ مول/كجم سيليكات،

Mg ١,٢٥ إلى ١,٦١ مول/كجم سيليكات،

Ti ٠,٧٠ إلى ٠,٩٠ مول/كجم سيليكات،

وله متوسط حجم جسيم (D50) من ٧ إلى ١٥ ميكرو متر؛

١٠ (ii) في مفاعل ذو حلقة أول في وجود مركب ألكيل ألومينيوم وعامل نقل سلسلة للحصول على

مادة وسيطة أولى، المادة الوسيطة الأولى لها معدل تدفق مصهور 190 MFR2 درجة مئوية،

٢,١٦ كجم) من ٢٢٠ إلى ٤٠٠ جم/ ١٠ دقائق؛ و

(ب) نقل منتج التفاعل يتضمن المادة الوسيطة الأولى المذكورة إلى مفاعل ذو حلقة ثاني

(i) تغذية إيثيلين إلى المفاعل ذو الحلقة الثاني

١٥ (ii) بلمرة إضافية للمادة الوسيطة الأولى المذكورة

للحصول على مادة وسيطة ثانية، المادة الوسيطة الثانية لها معدل تدفق مصهور MFR2

(190°)، 2.16 كجم) من ١,١٠ إلى ١,٣٥ مرة من معدل تدفق المصهور (190° MFR2،

2.16 كجم) من المادة الوسيطة الأولى المذكورة؛ و

(ج) نقل منتج التفاعل الذي يتضمن المادة الوسيطة الثانية المذكورة إلى مفاعل بطور غاز

٢٠ (i) تغذية إيثيلين ومونومر مشترك إلى مفاعل الطور الغازي

(ii) بلمرة إضافية للمادة الوسيطة الثانية المذكورة

للحصول على راتنج الأساس له كثافة أكثر من ٩٥٢,٠ كجم/م^٣ وتساوي أو أقل من ٩٥٧,٠

كجم/م^٣، محددة وفقاً لإيزو ١١٨٣-١ : ٢٠٠٤،

قذف راتنج الأساس بالتوافق مع مواد تثبيت وكرتون أسود في تركيبة البولي إيثيلين حيث يكون

٢٥ للتركيبة معدل تدفق مصهور 190 MFR5 درجة مئوية، ٥ كجم) من ٠,١٢ إلى ٠,٢١ جم/ ١٠

دقائق، محددة وفقاً لإيزو ١١٣٣، ومؤشر تشتت متعدد ضمن نطاق أعلى من ٤,٩ باسكال-١

- وتساوي أو أقل من ٩,٠ باسكال-١.
- تكون التركيبة المولارية للمحفز الذي يتضمن Al (ألومينيوم aluminium) هي: ١,٣٠ إلى ١,٦٥ مول/كجم سيليكاً، بشكل مفضل ١,٣٣ إلى ١,٦٣ مول/كجم سيليكاً، بشكل مفضل أكثر ١,٣٥ إلى ١,٦٠ مول/كجم سيليكاً.
- ٥ علاوة على ذلك، تكون التركيبة المولارية للمحفز الذي يتضمن Mg (ماغنسيوم magnesium) هي: ١,٢٥ إلى ١,٦١ مول/كجم سيليكاً، بشكل مفضل ١,٢٦ إلى ١,٦٠ مول/كجم سيليكاً، بشكل مفضل أكثر ١,٣٠ إلى ١,٥٥ مول/كجم سيليكاً.
- على نحو إضافي، تكون التركيبة المولارية للمحفز الذي يتضمن Ti (تيتانيوم Titanium) هي: ٠,٧٠ إلى ٠,٩٠ مول/كجم سيليكاً، بشكل مفضل ٠,٧١ إلى ٠,٨٨ مول/كجم سيليكاً، بشكل مفضل أكثر ٠,٧٢ إلى ٠,٨٥ مول/كجم سيليكاً.
- ١٠ علاوة على ذلك، يكون لمحفز Ziegler Natta المدعوم على سيليكاً متوسط حجم جسيم (D50) من ٧ إلى ١٥ ميكرو متر، بشكل مفضل ٨ إلى ١٢ ميكرو متر.
- تشتمل المادة الوسيطة الأولى بشكل مفضل على الجزء (A)، اختياريًا بالتوافق مع جزء بوليمر أولي من راتنج الأساس.
- ١٥ بشكل مفضل أكثر، تتكون المادة الوسيطة الأولى بشكل أساسي من الجزء (A)، اختياريًا بالتوافق مع جزء بوليمر أولي من راتنج الأساس.
- تشتمل المادة الوسيطة الثانية بشكل مفضل على الأجزاء (A) و (B)، اختياريًا بالتوافق مع جزء بوليمر أولي من راتنج الأساس.
- بشكل مفضل أكثر، تتكون المادة الوسيطة الثانية بشكل أساسي من الأجزاء (A) و (B)، اختياريًا بالتوافق مع جزء بوليمر أولي من راتنج الأساس.
- ٢٠ يشتمل راتنج الأساس بشكل مفضل على الأجزاء ((B, A) و (C)، اختياريًا بالتوافق مع جزء بوليمر أولي من راتنج الأساس.
- بشكل مفضل أكثر، يتكون راتنج الأساس بشكل أساسي من الأجزاء ((B, A) و (C)، اختياريًا بالتوافق مع جزء بوليمر أولي من راتنج الأساس.
- ٢٥ علاوة على ذلك، يجب تعريف تركيبة البولي إيثيلين، راتنج الأساس، جزء البوليمر الأولي، الجزء (A)، الجزء (B) والجزء (C) كما سبق.

في سمة إضافية أيضاً، يتعلق الاختراع الحالي بمنتج تشتمل على تركيبة البولي إيثيلين كما تم وصفها أعلاه يمكن الحصول عليها بواسطة عملية متعددة المراحل كما تم وصفها أعلاه واستخدام تركيبة بولي إيثيلين هذه لإنتاج منتج.

يكون المنتج بشكل مفضل عبارة عن ماسورة أو تركيب مواسير.

يتم تمييز تلك المواسير أيضاً بواسطة الخواص التالية.

مقاومة انتشار الكسر البطيء

يكون للماسورة التي تشتمل على تركيبة البولي إيثيلين وفقاً للاختراع الحالي بشكل مفضل مقاومة انتشار الكسر البطيء في اختبار ضغط على المواسير المحززة (NPT) (notched pipes) محددة وفقاً لإيزو ١٣٤٧٩-٢٠٠٩ عند ضغط ٩,٢ بار ودرجة حرارة ٨٠ درجة مئوية على الأقل ٣٠٠ ساعة، بشكل مفضل أكثر على الأقل ٣٥٠ ساعة، بشكل مفضل أكثر أيضاً على الأقل ٣٩٠ ساعة، والأكثر تفضيلاً على الأقل ٤٢٥ ساعة. لا تكون الحد الأعلى لمقاومة انتشار الكسر البطيء عادةً أعلى من ١٠٠٠ ساعة، بشكل مفضل لا تزيد عن ٧٠٠ ساعة.

مقاومة الضغط الداخلي internal pressure

يكون للماسورة التي تشتمل على تركيبة البولي إيثيلين وفقاً للاختراع الحالي بشكل مفضل مقاومة ضغط داخلي في اختبار ضغط على مواسير غير محززة (PT) (un-notched pipes) محددة وفقاً لإيزو ١١٦٧-١ : ٢٠٠٦ عند ضغط إطار ١٣ ميغا باسكال ودرجة حرارة ٢٠ درجة مئوية على الأقل ٢٠٠ ساعة، بشكل مفضل أكثر على الأقل ٢٥٠ ساعة والأكثر تفضيلاً على الأقل ٢٦٠ ساعة. لا يكون الحد الأعلى لمقاومة الضغط الداخلي عادةً أعلى من ١٠٠٠ ساعة، بشكل مفضل لا تزيد عن ٦٠٠ ساعة.

علاوة على ذلك، يكون للماسورة التي تشتمل على تركيبة البولي إيثيلين وفقاً للاختراع الحالي بشكل مفضل مقاومة ضغط داخلي في اختبار ضغط على مواسير غير محززة محددة وفقاً لإيزو ١١٦٧-١ : ٢٠٠٦ عند ضغط إطار ١٢,٦ ميغا باسكال ودرجة حرارة ٢٠ درجة مئوية على الأقل ٧٠٠ ساعة والأكثر تفضيلاً على الأقل ٩٠٠ ساعة. يكون الحد الأعلى لمقاومة الضغط الداخلي عادةً لا يزيد عن ٣٠٠٠ ساعة، بشكل مفضل لا تزيد عن ٢٥٠٠ ساعة.

علاوة على ذلك، يكون للماسورة التي تشتمل على تركيبة البولي إيثيلين وفقاً للاختراع الحالي بشكل مفضل مقاومة ضغط داخلي في اختبار ضغط على مواسير غير محززة محددة وفقاً لإيزو

كجم سيليكات Ti: ٠,٧٠ إلى ٠,٩٠ مول/كجم سيليكات، بشكل مفضل ٠,٧١ إلى ٠,٨٨ مول/كجم سيليكات، بشكل مفضل أكثر ٠,٧٢ إلى ٠,٨٥ مول/كجم سيليكات.

متوسط حجم جسيمات المحفزات المستخدمة بالمجال تكون بشكل نموذجي من ١٠ وحتى ١٠٠ ميكرون. ومع ذلك، وفقاً للاختراع الحالي، قد تم اكتشاف أن هناك مميزات خاصة يُمكن الحصول عليها إذا ما كان متوسط حجم جسيمات (D50) للمحفز من حوالي ٧ وحتى ١٥ ميكرون، ويُفضل من حوالي ٨ وحتى ١٢ ميكرون.

يتأثر الحجم الجزيئي للمحفز بشكل أساسي بالحجم الجزيئي لمادة الدعم، بالحالة الحالية السليكا هو مادة الدعم. وبالتالي، مواد الدعم الملائمة للمحفز المستخدمة وفقاً للاختراع الحالي هي مواد الدعم من السليكا والتي لها حجم جزيئي ضئيل إلى حد كبير، أي أن للسليكا متوسط حجم جسيمات (D50) أقل من ١٥ ميكرون، ويُفضل من حوالي ٧ وحتى ١٥ ميكرون، مثل من حوالي ٨ وحتى ١٢ ميكرون. إحدى الأمثلة على مادة دعم السليكا الملائمة هو Sylopol2100 المنتج والمسوق تجارياً من خلال شركة جراس Grace.

مركب المغنسيوم هو ناتج تفاعل ثنائي ألكيل المغنسيوم magnesium dialkyl والكحول. الكحول هو الكحول أحادي أليفاتي aliphatic monoalcohol متفرع branched أو خطي linear. على نحو مفضل، يكون للكحول من ٦ وحتى ١٦ ذرة كربون. يُفضل الكحولات الفرعية تحديداً، و ٢-إيثيل-١-هيكسانول 2-ethyl-1-hexanol هو الكحول الأكثر تفضيلاً.

من الممكن أن يكون ثنائي ألكيل المغنسيوم أي مركب مغنسيوم برابطة من اثنتين من مجموعات الألكيل، والتي يمكن أن تكون هي نفسها أو مختلفة. بيوتل-أوكتل مغنسيوم Butyl-octyl magnesium هو إحدى أمثلة ثنائي ألكيل المغنسيوم magnesium dialkyls المفضلة.

مركب الألومونيوم هو كلور chlorine يحتوي على ألكيل الألومونيوم aluminium alkyl. وتحديد المركبات المفضلة هي ثاني كلوريد ألكيل الألومونيوم aluminium alkyl dichlorides وأحادي نصفي كلوريد ألكيل الألومونيوم aluminium alkyl sesquichlorides.

مركب التيتانيوم titanium compound هو هالوجين halogen يحتوي على مركب تيتانيوم، ويُفضل كلور يحتوي على مركب تيتانيوم. ومركب تيتانيوم مُفضل تحديداً هو رباعي كلوريد التيتانيوم titanium compound.

يمكن تحضير المحفز بلامسة مستمرة للحامل مع المركبات المذكورة أعلاه كما تم توضيحه بالوثيقة الأوروبية أ-٦٨٨٧٩٤. على نحو بديل، يمكن تحضيرها من خلال أن يتم أولاً تحضير محلول من المكونات ومن ثم ملامسة المحلول مع الحامل كما تم توضيحه بطلب الوثيقة الدولية أ-٠١١٥٥٢٣٠. على نحو مُفضل يتم تحضير المحفز وفقاً للمبدأ العام للتحضير كما تم الكشف عنه بالوثيقة الأوروبية أ-٦٨٨٧٩٤ وتوضيحه بشكل مُفضل بالطلب الحالي.

يتم استخدام المحفز كما هو موضح أعلاه بالترافق مع محفز مشترك cocatalyst، يسمى أيضاً المادة المنشطة activator. المحفزات المشتركة cocatalysts الملائمة هو مركبات ألكيل المعدنية metal alkyl compounds وتحديداً مركبات ألكيل الألومونيوم. تتضمن هذه المركبات هاليدات ألكيل الألومونيوم alkyl aluminium halides، مثل ثاني كلوريد إيثيل الألومونيوم ethylaluminium dichloride، كلوريد ثاني إيثيل الألومونيوم diethylaluminium chloride، أحادي نصفي كلوريد إيثيل الألومونيوم ethylaluminium sesquichloride، كلوريد ثاني ميثيل الألومونيوم dimethylaluminium chloride وما شابه ذلك. تتضمن أيضاً مركبات ثلاثي ألكيل الألومونيوم trialkylaluminium compounds، مثل ثلاثي ميثيل الألومونيوم trimethylaluminium، ثلاثي إيثيل الألومونيوم triethylaluminium (TEA)، ثلاثي -اسو بيوتل الألومونيوم tri-isobutylaluminium، ثلاثي سداسي الألومونيوم trihexylaluminium وثلاثي -n- أوكتل الألومونيوم tri-n-octylaluminium، والمحفزات المشتركة المفضلة تحديداً هي ثلاثي ألكيل الألومونيوم trialkylaluminiums، والتي يُستخدم منها تحديداً ثلاثي ميثيل الألومونيوم triethylaluminium، ثلاثي إيثيل الألومونيوم trimethylaluminium وثلاثي -إيزو بيوتل الألومونيوم tri-isobutylaluminium، والأكثر تفضيلاً ثلاثي إيثيل الألومونيوم.

يتم ملامسة المحفز كما هو موضح أعلاه مع المحفز المشترك كما هو موضح أعلاه. يمكن إجراء ملامسة المحفز مع المحفز المشترك قبل إضافة المحفز إلى مفاعل البلمرة polymerization.

reactor، أو أنه من الممكن أن تتم بإضافة اثنتين من المركبات بشكل منفصل إلى مفاعل (مفاعلات) البلمرة.

بنظام المحفز وفقاً للاختراع الحالي، أي توليفة المحفز مع المحفز المشترك وفقاً للاختراع الحالي، تكون النسبة المولية بين الألومونيوم بالمحفز المشترك المذكور والتيتانيوم المحفز المذكور على نحو مفضل ٢٠: ١ حتى ٥: ١، والأفضل ١٥: ١ حتى ٧: ١ والأكثر تفضيلاً ١٢: ١ حتى ٨: ١.

إنتاج المواسير

يتم تصنيع المواسير البوليمرية بصفة عامة من خلال القذف extrusion، أو، إلى حدٍ صغير، القولبة بالحقن injection moulding. تشمل وحدات صناعية تقليدية لبتق extrusion ١٠ مواسير البوليمر على وحدة بثق extruder، حامل لقم اللولبة die-head، جهاز معايرة calibrating device، معدات تبريد cooling equipment، وجهاز سحب pulling device، ووسيلة لقطع و/أو ولف coiling الماسورة.

تم مناقشة تصنيع مواد البولي إيثيلين لاستخدامها بالمواسير الضغطية في مقال Scheirs et al (Scheirs, Böhm, Boot and Leever: PE100 Resins for Pipe Applications,) ١٥ (TRIP Vol. 4, No. 12 (1996) pp. 408-415). قام المؤلفون بمناقشة تكنولوجيا الإنتاج وخصائص مواد مواسير PE100. قد أشاروا إلى أهمية انتشار المونمر المشترك الصحيح وانتشار الوزن الجزيئي لكي يتم تعزيز تقليل حدة حدوث التشقق وانتشار الشقوق السريع.

تفاصيل العملية

فيما يلي يتم وصف العملية متعددة المراحل الخاصة بالاختراع الحالي. تم توضيح العملية متعددة المراحل وفقاً للاختراع الحالي أكثر في الشكل ١.

تحدث مرحلة البلمرة الأولى في المفاعل الأول كما هو موضح أيضاً في الشكل ١. يكون المفاعل الأول بشكل مفضل عبارة عن مفاعل بطور ملاط slurry phase reactor أول وبشكل مفضل أكثر مفاعل ذو حلقة أول.

تكون درجة الحرارة في المفاعل الأول نمطياً من ٥٠ إلى ١١٥ درجة مئوية، بشكل مفضل من ٦٠ إلى ١١٠ درجة مئوية وبالتحديد من ٧٠ إلى ١٠٠ درجة مئوية. يكون الضغط نمطياً من ١ إلى ١٥٠ بار، بشكل مفضل من ١ إلى ١٠٠ بار.

في المفاعل الأول يتم الحصول على مادة وسيطة أولى تشتمل على، بشكل مفضل تتكون بشكل أساسي من الجزء (A)، اختياريًا بالتوافق مع جزء بوليمر أولي، راجع الشكل ١. يتم الحصول على المادة الوسيطة الأولى بواسطة البلمرة في المفاعل الأول الجزء (A)، اختياريًا في وجود جزء البوليمر الأولي، كما هو موضح في الشكل ١.

يكون بالمادة الوسيطة الأولى التي تتضمن، بشكل مفضل تتكون بشكل أساسي من الجزء (A)، اختياريًا بالتوافق مع جزء بوليمر أولي، MFR_2 (١٩٠ درجة مئوية، ٢,١٦ كجم) من ٢٢٠ إلى ٤٠٠ جم/ ١٠ دقائق، بشكل مفضل ٢٤٠ إلى ٣٨٠ جم/ ١٠ دقائق والأكثر تفضيلاً ٢٦٠ إلى ٣٥٠ جم/ ١٠ دقائق.

بالنسبة لتعديل MFR_2 للمادة الوسيطة الأولى يتم إدخال بشكل مفضل هيدروجين في المفاعل الأول لبلمرة الجزء (A). يتم تعديل تغذية الهيدروجين بشكل مفضل إلى تغذية الإيثيلين حتى يتم تلبية نسبة هيدروجين إلى إيثيلين في المفاعل الأول ٣٠٠ إلى ٥٥٠ مول/ كيلو مول، بشكل مفضل أكثر من ٣٥٠ إلى ٥٠٠ مول/ كيلو مول، الأكثر تفضيلاً ٣٦٠ إلى ٤٥٠ مول/ كيلو مول.

يمكن أن يكون الجزء (A) المنتج في المفاعل الأول عبارة عن جزء بوليمر إيثيلين متجانس أو مشترك، راجع الشكل ١. يكون من المفضل أن يكون الجزء (A) عبارة عن بوليمر إيثيلين متجانس.

مع ذلك، إذا تم اختيار بلمرة بوليمر مشترك، بشكل مفضل مونومرات مشتركة من المجموعة التي تشتمل على ١- بيوتينيل 1-butenel ١- هكسينيل 1-hexenel ٤- ميثيل ١- بنتين 4-methyl-1-pentene، ١- أوكتين 1-octene أو خلائطها، يفضل بصفة خاصة ١- هكسين. في تجسيد مفضل في المفاعل الأول، يتم بلمرة بوليمر إيثيلين متجانس بحيث لا يتم تغذية أي مونومر مشترك إلى مرحلة البلمرة الأولى هذه.

يتم تعديل زمن الاحتجاز residence time ودرجة حرارة البلمرة polymerization temperature في المفاعل الأول على سبيل المثال لبلمرة جزء بوليمر إيثيلين متجانس أو مشترك (A) نمطياً بكمية من بشكل مفضل ١٥ إلى ٣٥ ٪ بالوزن، بشكل مفضل أكثر ٢٠ إلى ٣٠ ٪ بالوزن والأكثر تفضيلاً ٢٣ إلى ٢٧ ٪ بالوزن بناءً على إجمالي وزن الأساسي.

٥ علاوة على ذلك، يكون الجزء (A) في العملية كما تم تعريفه أعلاه لتركيبه البولي إيثيلين من الاختراع الحالي.

يتم نقل المادة الوسيطة الأولى تشتمل على بشكل مفضل تتكون بشكل أساسي من الجزء (A)، اختياريًا بالتزامن مع جزء بوليمر أولي، تم الحصول عليها في المفاعل الأول إلى المفاعل الثاني كما هو موضح في الشكل ١. اختياريًا، ولكن بتفضيل أقل، يتم نقل المركب الوسيط الأول أولاً لخطوة تطهير purging step في وعاء كسح flash vessel وبعد ذلك إلى المفاعل الثاني. ١٠ في وعاء الغسل يتم إزالة الهيدروكربونات hydrocarbons إلى حد كبير من البوليمر.

تحدث مرحلة البلمرة الثانية في المفاعل الثاني. يكون المفاعل الثاني عبارة عن بشكل مفضل مفاعل بطور ملاط ثاني وبشكل مفضل أكثر مفاعل ذو حلقة ثاني.

تكون درجة الحرارة في المفاعل الثاني نمطياً من ٥٠ إلى ١١٥ درجة مئوية، بشكل مفضل من ٦٠ إلى ١١٠ درجة مئوية وبالتحديد من ٧٠ إلى ١٠٠ درجة مئوية. يكون الضغط نمطياً من ١ إلى ١٥٠ بار، بشكل مفضل من ١ إلى ١٠٠ بار. ١٥

في المفاعل الثاني يتم الحصول على مادة وسيطة ثانية، تشتمل على، بشكل مفضل تتكون بشكل أساسي من الأجزاء (A) و (B)، اختياريًا بالتزامن مع جزء بوليمر أولي، راجع الشكل ١. يتم الحصول على المادة الوسيطة الثانية بواسطة بلمرة في المفاعل الثاني الجزء (B) في وجود الجزء (A)، اختياريًا بالتزامن مع جزء بوليمر أولي كما هو موضح في الشكل ١. ٢٠

يكون للمادة الوسيطة الثانية الناتجة، تشتمل على بشكل مفضل تتكون بشكل أساسي من الأجزاء (A) و (B)، اختياريًا بالتزامن مع جزء بوليمر أولي، بشكل مفضل MFR₂ (١٩٠ درجة مئوية، ٢,١٦ كجم) من ٢٥٠ إلى ٦٠٠ جم/ ١٠ دقائق، بشكل مفضل أكثر من ٢٧٠ إلى ٥٥٠ جم/ ١٠ دقائق، بشكل مفضل أكثر أيضاً من ٣٠٠ إلى ٥٠٠ جم/ ١٠ دقائق والأكثر تفضيلاً ٣٢٠ إلى ٤٥٠ جم/ ١٠ دقائق. ٢٥

يكون معدل تدفق المصهور MFR_2 (°١٩٠، ٢,١٦ كجم) من المادة الوسيطة الثانية هو ١,١٠ إلى ١,٣٥ مرة، بشكل مفضل ١,٢٠ إلى ١,٣٠ مرة من معدل تدفق المصهور MFR_2 (°١٩٠، ٢,١٦ كجم) من الجزء (A).

بالنسبة لتعديل MFR_2 للمادة الوسيطة الثانية يتم إدخال بشكل مفضل هيدروجين في المفاعل الثاني لبلمرة الجزء (B). يتم تعديل تغذية الهيدروجين بشكل مفضل إلى تغذية الإيثيلين حتى يتم تلبية نسبة هيدروجين إلى إيثيلين في المفاعل الثاني ٣٨٠ إلى ٦٠٠ مول/ كيلو مول، بشكل مفضل أكثر من ٤٠٠ إلى ٥٥٠ مول/ كيلو مول، الأكثر تفضيلاً ٤٨٠ إلى ٥٣٠ مول/ كيلو مول.

يمكن أن يكون الجزء (B) المنتج في المفاعل الثاني عبارة عن جزء بوليمر إيثيلين متجانس أو مشترك، راجع الشكل ١. يكون من المفضل أن يكون الجزء (B) عبارة عن بوليمر إيثيلين متجانس.

مع ذلك، إذا تم اختيار بلمرة بوليمر مشترك، بشكل مفضل مونومرات مشتركة من المجموعة التي تشتمل على ١- بيوتينيل ١- هكسينل ٤- ميثيل ١- بنتين، ١- أوكتين أو خلائطها، يفضل بصفة خاصة ١- هكسين. في تجسيد مفضل في المفاعل الثاني، يتم بلمرة بوليمر إيثيلين متجانس بحيث لا يتم تغذية أي مونومر مشترك إلى مرحلة البلمرة الثانية هذه.

يتم تعديل زمن الاحتجاز ودرجة حرارة البلمرة في المفاعل الثاني على سبيل المثال لبلمرة جزء بوليمر إيثيلين متجانس أو مشترك (B) نمطياً بكمية من ١٥ إلى ٤٥ % بالوزن، بشكل مفضل ٢٥ إلى ٣٥ % بالوزن من إجمالي راتنج الأساس.

علاوة على ذلك، في المفاعل الثاني يتم تعديل زمن الاحتجاز ودرجة حرارة البلمرة على سبيل المثال لبلمرة جزء بوليمر إيثيلين متجانس أو مشترك (B) بالتالي تكون كمية الأجزاء المجمعة (A) و(B)، اختياريًا بالتوافق مع جزء بوليمر أولي، بشكل مفضل ٤٩ إلى ٥٥ % بالوزن، بشكل مفضل أكثر ٤٩ إلى ٥٤ % بالوزن والأكثر تفضيلاً ٤٩ إلى ٥٣ % بالوزن بناءً على إجمالي وزن راتنج الأساس.

علاوة على ذلك، تكون الأجزاء المجمعة (A) و(B) في العملية كما تم تعريفها كما سبق لتركيبية البولي إيثيلين من الاختراع الحالي.

يمكن أن ينطبق الوصف التالي على كلا من المفاعلين، الأول والثاني.

يمكن إجراء عملية البلمرة بالمفاعل الأول والمفاعل الثاني مبدئياً بأي مفاعل. بشكل مفضل، يكون واحد أو كلا من المفاعل الأول والثاني عبارة عن مفاعل ملاط. تشتمل تلك المفاعلات على مفاعل ذو صهرجج بتقليب مستمر continuous stirred tank ومفاعل ذو حلقة. يُفضل بصفة خاصة أن يتم إجراء عملية البلمرة بمفاعل إطاري. بهذه المفاعلات يتم تدوير الملاط بسرعة velocity عالية بطول ماسورة مغلقة باستخدام مضخة تدوير. تُعرف المفاعلات ذو الحلقة بصفة عامة بالمجال وتم توفير بعض الأمثلة، على سبيل المثال، بالوثيقة الأمريكية أ-٤٥٨٢،٨١٦، و أ-٣،٤٠٥،١٠٩، و أ-٣،٣٢٤،٠٩٣، والوثيقة الأوروبية أ-١٨٦ ٤٧٩ والوثيقة الأمريكية أ-٥،٣٩١،٦٥٤.

- ١٠ في بعض الأحيان يكون من الملائم أن يتم إجراء البلمرة بالحلقة الأولى و/ أو الثانية فوق درجة الحرارة والضغط الحرجة لخليط المائع. هذه العمليات تم توضيحها بالوثيقة الأمريكية أ-٥،٣٩١،٦٥٤. بهذه العملية، تكون درجة الحرارة بشكل نموذجي ٨٥ درجة مئوية على الأقل، ويُفضل ٩٠ درجة مئوية على الأقل. علاوة على ذلك تكون درجة الحرارة بشكل نموذجي لا تفوق ١١٠ درجة مئوية، ويُفضل ألا تفوق ١٠٥ درجة مئوية. الضغط تحت هذه الظروف يكون بشكل نموذجي ٤٠ بار على الأقل، ويُفضل ٥٠ بار على الأقل. علاوة على ذلك، بشكل نموذجي لا يفوق الضغط ١٥٠ بار، ويُفضل ألا يفوق الضغط ٥٠ بار. في تجسيد مُفضل، يتم تنفيذ خطوة البلمرة الأولى و/ أو الثانية، تحت ظروف شديدة الحرج supercritical conditions بينما درجة حرارة التفاعل وضغط التفاعل يكون أعلى النقاط الحرجة المكافئة equivalent critical points للخليط المتكون بواسطة وسيط الهيدروكربون hydrocarbon medium، المونمر monomer، الهيدروجين hydrogen والمونمر المشترك الاختياري optional comonomer ودرجة حرارة البلمرة تكون أقل من درجة حرارة ذوبان البوليمر المتكون.

من المفضل أن تختلف درجة حرارة التفاعل في المفاعل الأول والثاني بما لا يزيد عن ١٠٪، بشكل مفضل من ٠ ٪ إلى ٩ ٪.

- ٢٥ علاوة على ذلك، يكون من المفضل أن يختلف ضغط التفاعل في المفاعل الأول والثاني بما لا يزيد عن ١٥ ٪، بشكل مفضل من ٠ ٪ إلى ١٣ ٪. على نحو مفضل، يكون الضغط في المفاعل الأول أعلى منه في المفاعل الثاني.

في حالة أن المفاعل الأول والثاني عبارة عن مفاعلات بطور ملاط slurry phase reactors فيمكن سحب الملاط slurry من المفاعل الأول و/ أو الثاني سواء بشكل متصل أو متقطع. يشتمل سحب الملاط من البلمرة الأولى على المادة الوسيطة الأولى كما تمت الإشارة إليها في الشكل ١. يشتمل سحب الملاط من مرحلة البلمرة الثانية على المادة الوسيطة الثانية كما تمت الإشارة إليها في الشكل ١. ٥

يمكن سحب الملاط بشكل مستمر أو متقطع. يمكن استخلاص الملاط من المفاعل الأول والمفاعل الثاني سواء بشكل مستمر أو بصورة متقطعة. الطريقة المفضلة للسحب المتقطع هي استخدام قوائم ترسيب حيث يتم السماح للملاط بالتركز قبل استخلاص دفعة من الملاط المركز من المفاعل. استخدام قوائم الترسيب settling legs تم الكشف عنها، من ضمن أخرى، بالوثيقة الأمريكية أ- ٣,٣٧٤,٢١١ و أ- ٣,٢٤٢,١٥٠، والوثيقة الأوروبية أ- ٢٩٥ ٣١٠ ١. تم الكشف عن الاستخلاص المستمر Continuous withdrawal، من ضمن أخرى، بالوثائق الأوروبية أ- ٨٩١ ٩٩٠ و أ- ٩٩٩ ٤١٥ ١، و أ- ٤٦٠ ٥٩١ ١ وطلب البراءة الدولية أ- ٢٠٠٧/٢٠٥٦٤٠. تم دمج الاستخلاص المستمر على نحو ملائم بطريقة تركيز ملائمة كما تم الكشف عنه بالوثائق الأوروبية أ- ٩٩٩ ٤١٥ ١، أ- ٤٦٠ ٥٩١ ١. ١٠

يتم استخدام قوائم الترسيب لتركيز الملاط الذي يتم استخلاصه من المفاعل. بالتالي يحتوي تيار الاستخلاص على بوليمر أكثر بكل كتلة عن الملاط بالمفاعل بالمتوسط. يكون لذلك أثر ايجابي في أننا نكون بحاجة لإعادة تدوير كمية اقل من السائل مرة ثانية إلى المفاعل وبالتالي يتم تخفيض تكاليف التجهيزات. بعمليات التصنيع على المستوى التجاري commercial scale plants، المائع الذي يتم استخلاصه بالبوليمر يتبخر بخزان وميض منها ليتم ضغطه بواسطة كباس compressor وتدويره مرة ثانية إلى مفاعل طور الملاط. ٢٠

ومع ذلك، تقوم قوائم الترسيب بسحب البوليمر بشكل متقطع. يتسبب ذلك في جعل الضغط ومتغيرات أخرى أيضاً بالمفاعل تتقلب مع مرور الوقت أثناء الاستخلاص. أيضاً يتم تحديد سعة السحب وتعتمد على حجم وعدد قوائم الترسيب. لتخطي هذه المشاكل، الاستخلاص المستمر يكون هو المفضل عادة.

الاستخلاص المستمر، على الجانب الآخر، له مشكلة في أنه يقوم بشكل نموذجي بسحب البوليمر بنفس التركيز كما هو موجود بالمفاعل. لتقليل كمية الهيدروكربونات المراد ضغطها، يتم دمج

الخرج المستمر بشكل ملائم مع جهاز تركيز ملائم، مثل فرازة هيدروكربون مخروطية أو مصفاة، كما هو موضح بالوثائق الأوروبية أ-٩٩٩ ٤١٥ ١، و أ-٤٦٠ ٥٩١ ١. يتم بعد ذلك توجيه التيار الغني بالبوليمر إلى الوميض flash vessel، وعاء غسل flash vessel، ويتم إعادة التيار قليل البوليمر polymer-lean stream مباشرة إلى المفاعل.

٥ يتم نقل المادة الوسيطة الثانية التي تشتمل على، بشكل مفضل تتكون من الأجزاء (A) و (B)، اختياريًا بالتزامن مع جزء بوليمر أولي، تم الحصول عليها في المفاعل الثاني لخطوة تطهير في وعاء غسل وبعد ذلك إلى مفاعل ثالث كما هو موضح في الشكل ١. في وعاء الغسل يتم إزالة الهيدروكربونات إلى حد كبير من البوليمر. اختياريًا، ولكن بتفضيل أقل، يتم نقل المركب الوسيط الثاني مباشرة إلى المفاعل الثالث.

١٠ تحدث مرحلة البلمرة الثالثة في المفاعل الثالث.

يكون المفاعل الثالث بشكل مفضل عبارة عن مفاعل بطور غاز، بشكل مفضل أكثر مفاعل الطور الغازي بطبقة متميعة fluidized bed.

بمفاعل الطور الغازي ذو الطبقة المائعة fluidized bed، يتم بلمرة أولفين في وجود محفز للبلمرة polymerization catalyst بتيار غاز يتحرك لأعلى. يحتوي المفاعل بشكل نموذجي على طبقة مائعة تشتمل على جسيمات البوليمر المتنامية growing polymer particles تحتوي على محفز فعال يوجد أعلى شبكة الإسالة fluidization grid.

٢٠ يتم تسهيل طبقة البوليمر بمساعدة غاز الإسالة الذي يشتمل على مونمر أولفين، المونمر (المونمرات) المشتركة النهائية، متحكمات نمو السلسلة النهائية أو عوامل نقل السلسلة، مثل الهيدروجين، والغاز الخامل النهائي. قد يكون الغاز الخامل بالتالي هو نفس الغاز الخامل inert gas المستخدم بمفاعل طور الملاط أو غاز خامل مختلف. يتم إضافة غاز الإسالة fluidization gas إلى داخل الحجرة الداخلية inlet chamber بقاع المفاعل. للتأكد من أنه قد تم توزيع تدفق الغاز gas flow بشكل متساوي عبر منطقة سطح القطاع العرضي بالحجرة الداخلية، يُمكن أن تزويد الماسورة الداخلية بعنصر تقسيم للتدفق flow dividing element كما هو متعارف عليه بالمجال، مثل براءة الاختراع الأمريكية أ-١٤٩، ٩٣٣، ٤، ٢٥ والأوروبية أ-٨٧١ ٦٨٤.

يتم مرور تدفق الغاز عبر الحجرة الداخلية إلى الأعلى عبر شبكة الإسالة إلى داخل طبقة الإسالة. الغرض من شبكة الإسالة هو تقسيم تدفق الغاز بشكل متساوي عبر منطقة القطاع العرضي بالطبقة. ببعض الأحيان يُمكن أن يتم وضع شبكة الإسالة لإنشاء تيار غاز gas stream ليتمد بطول جدران المفاعل، كما تم الكشف عنه بالطلب الدولي أ-٢٠٠٥/٠٨٧٢٦١. هناك أنماط أخرى من شبكات الإسالة تم الكشف عنها، من ضمن أخرى، بالبراءة الأمريكية أ-٤,٥٧٨,٨٧٩، طلب البراءة الأوروبية ٤١٤ ٦٠٠ و أ-٧٩٨ ٧٢١. تم توفير نظرة شاملة في Geldart and Bayens: The Design of Distributors for Gas-fluidised Beds, Powder Technology, Vol. 42, 1985.

يمر غاز الإسالة عبر الطبقة المائعة. السرعة الظاهرية superficial velocity لغاز الإسالة يجب أن تكون أكبر من سرعة الإسالة الدنيا للجسيمات الموجودة بطبقة المائع، وإلا لن يحدث تسيل. على الجانب الآخر، يجب أن تكون سرعة الغاز أقل من السرعة الأولية للنقل الهوائي pneumatic transport، وإلا سوف يتم نقل الطبقة بالكامل مع غاز الإسالة. يُمكن حساب سرعة الإسالة الدنيا وسرعة بدء النقل الهوائي عندما يكون من المعروف خصائص الجسيمات باستخدام تجربة هندسية شائعة. تم توفير نظرة شاملة، من ضمن أخرى، في Geldart: Gas Fluidisation Technology, J. Wiley & Sons, 1996.

عند ملامسة غاز الإسالة للطبقة التي تحتوي على المحفز النشطة فإن المكونات المفاعلة بالغاز، مثل المونمرات وعوامل نقل السلسلة chain transfer agents، تتفاعل في وجود المحفز لإنتاج منتج بوليمر. وبنفس الوقت، يتم تسخين الغاز من خلال حرارة التفاعل.

من ثم يتم إزالة غاز الإسالة الغير متفاعل unreacted fluidization gas من قمة المفاعل، يتم ضغطه وإعادة مرة أخرى إلى الحجرة الداخلية للمفاعل. قبل الدخول إلى المفاعل، يتم إضافة مواد تفاعل أخرى جديدة إلى تيار غاز الإسالة لتعويض تلك المفقودة نتيجة التفاعل والمنتج المستخلص. من المتعارف عليه عامة أن يتم تحليل تركيبة غاز الإسالة وإضافة مكونات الغاز للحفاظ على ثبات التركيبة. يتم تحديد التركيبة الفعلية من خلال الخصائص المرغوب فيها للمنتج والمحفز المستخدم بعملية البلمرة.

بعد ذلك، يتم تبريد الغاز بمبادل حراري لإزالة حرارة التفاعل. يتم تبريد الغاز حتى درجة حرارة تكون أقل من تلك بالطبقة لمنع زيادة درجة حرارة الطبقة نتيجة للتفاعل. يمكن تبريد الغاز حتى درجة

حرارة بحيث يتم تكثف جزء. عندما تدخل قطرات السائل إلى منطقة التفاعل فإنها تتبخّر. من ثم تُساهم حرارة التبخير في إزالة حرارة التفاعل. تُسمى العملية من هذا النوع باسم نمط التكثيف وقد تم الكشف عن متغيرات لها من خلال، من ضمن أخرى، براءة الاختراع الدولية أ-٢٠٠٧/٢٠٥٦٤٠، وبراءة الاختراع الأمريكية أ-٤,٥٤٣,٣٩٩، وبراءة الاختراع الأوروبية أ-٢١٣ ٦٩٩، وبراءة الاختراع الدولية أ-٢٥٤٩٥/٩٤. وأنه أيضاً يمكن إضافة عوامل تكثيف إلى تيار الغاز المعاد تدويره، كما تم الكشف عنه بطلب البراءة الأوروبية أ-٢٩٣ ٦٩٦. عوامل التكثيف non-polymerizable condensating agents هي مكونات غير قابلة للتبلر components، مثل البروبان propane، n-pentane بنتان، ايزو بنتان isopentane، n-butane بيوتان أو ايزو بيوتان isobutane، والتي تتكثف على الأقل جزئياً بالمبرد cooler. ١٠

يمكن سحب الناتج المتبلر polymeric product من مفاعل طور الغاز سواء بشكل مستمر أو متقطع. يكون المنتج البوليمري المسحوق من مفاعل الطور الغازي بمرحلة البلورة الثالثة عبارة عن راتنج الأساس كما هو موضح في الشكل ١. يُمكن أيضاً استخدام توليفات من هذه الطرق. تم الكشف عن الاستخلاص المستمر من خلال، من ضمن أخرى، براءة الاختراع الدولية أ-٢٩٤٥٢/٠٠. تم الكشف عن الاستخلاص المتقطع Intermittent withdrawal من خلال، من ضمن أخرى، براءة الاختراع الأمريكية أ-٤,٦٢١,٩٥٢، وبراءات الاختراع الأوروبية أ-١٢٥ ١٨٨، و أ-١٦٩ ٢٥٠، و أ-٤٢٦ ٥٧٩.

قد يتضمن الجزء العلوي على الأقل من مفاعل الطور الغازي الأول ما يسمى بمنطقة الانفصال disengagement zone. بهذه المنطقة، يزداد قطر المفاعل لتقليل سرعة الغاز gas velocity والسماح للجسيمات المحمولة من الطبقة مع غاز الإسالة بالترسب مرة ثانية بالطبقة. ٢٠

يُمكن ملاحظة مستوى الطبقة من خلال تقنيات مختلفة متعارف عليها بالفن. على سبيل المثال، يُمكن أن يتم تسجيل التفاوت في الضغط بين قاع المفاعل وارتفاع معين من الطبقة عبر كامل مسافة المفاعل وقد يتم حساب مستوى الطبقة اعتماداً على قيم التفاوت في الضغط. هذه العملية الحسابية تؤدي إلى معدل زمني للمستوى time-averaged level. من الممكن أيضاً استخدام مستشعرات فوق الصوتية ultrasonic sensors أو مستشعرات ذو فاعلية إشعاعية ٢٥

radioactive sensors. بهذه الطرق يُمكن الحصول على مستويات لحظية، والتي بالتأكيد يُمكن أن يُستنتج منها مستوى متوسط مع مرور الوقت time-averaged bed levels.

يُمكن أيضاً إضافة عامل (عوامل) مانع للشواش antistatic agent(s) بمفاعل طور الغاز الواحد على الأقل إذا تطلب الأمر. هناك عوامل ملائمة مانعة للشواش وطرق لاستخدامها تم الكشف عنها من خلال، من ضمن أخرى، براءات الاختراع الأمريكية أ-٥٦٠,٠٣٥، و أ-٤,٨٠٣,٢٥١، و أ-٤,٥٣٢,٣١١، و أ-٤,٨٥٥,٣٧٠ والأوروبية أ-٥٦٠,٠٣٥. عادة ما تكون مركبات قطبية polar compounds وتتضمن، من ضمن أخرى، الماء، الكيتونات ketones، ألدهيدات aldehydes وكحولات alcohols.

قد يتضمن المفاعل محرك ميكانيكي mechanical agitator ليقوم أيضاً بتسهيل عملية الخلط بالطبقة المائعة. وتم توفير تصميم نموذجي للمحرك agitator الملائم بالطلب الأوروبي أ-٧٠٧ ٥١٣.

في مفاعل الطور الغازي يتم الحصول على راتنج الأساس يشتمل على، بشكل مفضل يتكون من الأجزاء (A)، (B) و (C)، اختياريًا بالترافق مع جزء بوليمر أولي، راجع الشكل ١. يتم الحصول على راتنج الأساس بواسطة بلمرة الجزء (C) في وجود الأجزاء (A) و (B)، اختياريًا بالترافق مع جزء بوليمر أولي كما هو موضح في الشكل ١.

تكون درجة الحرارة في مفاعل الطور الغازي نمطياً على الأقل ٧٠ درجة مئوية، بشكل مفضل على الأقل ٨٠ درجة مئوية. لا تكون درجة الحرارة نمطياً أكثر من ١٠٥ درجة مئوية، بشكل مفضل لا تزيد عن ٩٥ درجة مئوية. يكون الضغط نمطياً على الأقل ١٠ بار، بشكل مفضل على الأقل ١٥ بار ولكن نمطياً لا تزيد عن ٣٠ بار، بشكل مفضل لا تزيد عن ٢٥ بار.

يكون الجزء (C) المنتج في مفاعل الطور الغازي بشكل مفضل عبارة عن جزء بوليمر إيثيلين مشترك كما هو موضح في الشكل ١. بالتالي يشتمل تيار الغاز المتميع بشكل مفضل على مونومرات مشتركة بشكل مفضل مونومرات ألفا- أوليفين مشتركة ذات ٣ إلى ١٢ ذرة كربون، بشكل مفضل أكثر ٤ إلى ٨ ذرات كربون. تكون أنواع مونومر ألفا- أوليفين مشترك المناسبة هي ١- بيوتين، ١- هكسين، ٤- ميثيل ١- بنتين، ١- أوكتين أو خلائطها. ويفضل ١- بيوتين أو ١- هكسين ويكون الأكثر تفضيلاً ١- هكسين. يمكن أن يكون المونومر المشترك المستخدم في

مفاعل الطور الغازي مشابهاً أو مختلفاً عن ذلك المستخدم في مفاعل الطور الحلقي الأول و/ أو الثاني.

يتم تعديل تغذية المونومر المشترك بشكل مفضل إلى تغذية الإيثيلين حتى يتم تحقيق نسبة مونومر مشترك إلى إيثيلين على الأقل [يرجى إضافة الكمية] مول/ كيلو مول، بشكل مفضل أكثر [يرجى إضافة الكمية] مول/ كيلو مول، الأكثر تفضيلاً [يرجى إضافة الكمية] مول/ كيلو مول.

علاوة على ذلك، يكون الجزء (C) في العملية كما تم تعريفه أعلاه لتרכيبة البولي إيثيلين من الاختراع الحالي.

بالنسبة لتعديل معدل تدفق المصهور لراتنج الأساس الناتج في مفاعل الطور الغازي، يتم إدخال الهيدروجين في المفاعل لبلمرة الجزء (C). يتم تعديل تغذية الهيدروجين بشكل مفضل إلى تغذية الإيثيلين حتى يتم تلبية نسبة هيدروجين إلى إيثيلين في مفاعل الطور الغازي ٠,١ إلى ٢٠ مول/ كيلو مول، بشكل مفضل أكثر من ٠,٥ إلى ١٠ مول/ كيلو مول، والأكثر تفضيلاً ١,٥ إلى ٤,٠ مول/ كيلو مول.

علاوة على ذلك، في مفاعل الطور الغازي يتم تعديل زمن الاحتجاز ودرجة حرارة البلمرة على سبيل المثال لبلمرة جزء (C) بشكل مفضل بكمية من ٣٠ إلى ٧٥ ٪ بالوزن، بشكل مفضل أكثر ٣٥ إلى ٦٠ ٪ بالوزن، بشكل مفضل أكثر أيضاً ٤٥ إلى ٥٠ ٪ بالوزن والأكثر تفضيلاً ٤٦,٥ إلى ٥٠ ٪ بالوزن من إجمالي راتنج الأساس.

علاوة على ذلك، يكون لراتنج الأساس من بولي إيثيلين النهائي الناتج من مفاعل الطور الغازي، يتضمن، بشكل مفضل يتكون من الأجزاء (A)، (B) و (C)، اختياريًا بالتوافق مع جزء بوليمر أولي، كثافة أكثر من ٩٥٢ كجم/م^٣ وتساوي أو أقل من ٩٥٧,٠ كجم/م^٣، بشكل مفضل أكثر من ٩٥٢,٥ وتساوي أو أقل من ٩٥٦,٠ كجم/م^٣، بشكل مفضل أكثر أكثر من ٩٥٣ كجم/م^٣ وتساوي أو أقل من ٩٥٦,٠ كجم/م^٣ والأكثر تفضيلاً أكثر من ٩٥٣,٥ وتساوي أو أقل من ٩٥٥,٥ كجم/م^٣ محددة وفقاً لإيزو ١١٨٣-١ : ٢٠٠٤.

في حالة وجود جزء بوليمر أولي، يشتمل راتنج الأساس على جزء بوليمر أولي، حيث يضيف إلى كمية الجزء (A). يوجد جزء البوليمر الأولي بشكل مفضل في راتنج الأساس بكمية تصل إلى ٧,٥ ٪ بالوزن، بشكل مفضل أكثر بكمية تصل إلى ٥ ٪ بالوزن والأكثر تفضيلاً بكمية تصل إلى ٣ ٪

بالوزن من إجمالي راتنج الأساس. يكون جزء البوليمر الأولي بشكل مفضل عبارة عن بوليمر إيثيلين متجانس.

علاوة على ذلك، يكون راتنج الأساس في العملية كما تم تعريفه أعلاه لتركيبية البولي إيثيلين من الاختراع الحالي.

٥ اختياريًا يمكن أن تشتمل العملية أيضاً على مرحلة بلمرة أولية حيث تسبق مرحلة البلمرة الأولى.

يكون غرض مرحلة البلمرة الأولية pre-polymerisation هو بلمرة كمية صغيرة من البوليمر على المحفز عند درجة حرارة منخفضة و/ أو تركيز مونومر منخفض. بواسطة البلمرة الأولية يكون من الممكن تحسين كفاءة المحفز في الملام و/ أو تعديل خواص البوليمر النهائي final polymer.

١٠ يتم تنفيذ البلمرة الأولية في مفاعل بلمرة أولية. يكون مفاعل البلمرة الأولية بشكل مفضل عبارة عن مفاعل بطور ملاط للبلمرة الأولية أو مفاعل الطور الغازي للبلمرة الأولية. بشكل مفضل أكثر يكون مفاعل البلمرة الأولية عبارة عن مفاعل بطور ملاط للبلمرة الأولية والأكثر تفضيلاً مفاعل ذو حلقة للبلمرة الأولية.

١٥ يتم تنفيذ البلمرة الأولية بشكل مفضل في مادة مخففة خاملة، نمطياً مادة مخففة للهيدروكربون مثل ميثان، إيثان، بروبان، n-بيوتان، أيزو بيوتين isobutene، بنتانات pentanes، هكسانات hexanes، هبتانات heptanes، أوكتانات octanes.. الخ، أو خلأطها. بشكل مفضل تكون المادة المخففة diluent هي هيدروكربون منخفض درجة الغليان بها من ١ إلى ٤ ذرات كربون أو خليط من تلك الهيدروكربونات. تكون المادة المخففة الأكثر تفضيلاً هي بروبان.

٢٠ تكون درجة الحرارة في مرحلة البلمرة الأولية هي نمطياً من ٠ درجة مئوية إلى ٩٠ درجة مئوية، بشكل مفضل من ٢٠ درجة مئوية إلى ٨٠ درجة مئوية، بشكل مفضل أكثر من ٤٠ درجة مئوية إلى ٧٠ درجة مئوية.

يكون الضغط غير حرج ويكون نمطياً من ١ بار إلى ١٥٠ بار، بشكل مفضل من ١٠ بار إلى ١٠٠ بار.

تكون كمية المونومر نمطياً هي بحيث يتم بلمرة من ٠,١ جرام إلى ١٠٠٠ جرام من مونومر لكل واحد جرام من مكون المحفز الصلب في مرحلة البلمرة الأولية. كما يعرف الشخص الماهر في المجال، لا تحتوي كل جسيمات المحفز المستقبلية من مفاعل بلمرة أولية مستمرة على نفس كمية البوليمر الأولي. بدلاً من ذلك، يكون لكل جسيم كميته المميزة الخاصة التي تعتمد على زمن الاحتجاز لذلك الجسيم في مفاعل البلمرة الأولية. مع بقاء بعض الجسيمات في المفاعل لمدة زمنية طويلة نسبياً وبعض لمدة قصيرة نسبياً، ثم أيضاً تكون كمية بوليمر أولي على الجسيمات المختلفة مختلفة ويمكن أن تحتوي بعض الجسيمات المستقلة على كمية من بوليمر أولي حيث تكون خارج الحدود أعلاه. مع ذلك، يكون متوسط كمية البوليمر الأولي على المحفز نمطياً ضمن الحدود الموصوفة أعلاه.

١٠ بالإضافة إلى مونومر إيثيلين يكون من الممكن استخدام واحد أو أكثر من مونومرات ألفا-أوليفين مشتركة في مرحلة البلمرة الأولية حسب الرغبة. تكون المونومرات المشتركة المناسبة هي، على سبيل المثال، ١-بيوتين، ١-هكسين، ٤-ميثيل ١-بنزين، ١-أوكتين و خلائطها.

مع ذلك يفضل في مرحلة البلمرة الأولية أن يتم بلمرة جزء البوليمر الأولي من بوليمر إيثيلين متجانس ethylene homopolymer prepolymer.

١٥ يمكن التحكم بالوزن الجزيئي للبوليمر السابق بواسطة هيدروجين كما هو معروف في الفن. علاوة على ذلك، يمكن استخدام مواد إضافة مضادة للطاقة الاستاتيكية antistatic additives لمنع الجسيمات من الالتصاق ببعضها البعض، كما تم الكشف عنها في براءات الاختراع الدولية أ- ١٩٥٠٣/٩٦ و أ- ٣٢٤٢٠/٩٦.

٢٠ يتم نقل جزء البوليمر الأولي، تم الحصول عليه في مفاعل البلمرة الأولية إلى المفاعل الأول كما هو موضح في الشكل ١.

يتم تغذية نظام المحفز وفقاً للاختراع الحالي، أي المحفز والمحفز المشترك وفقاً للاختراع الحالي، بشكل مفضل إلى مفاعل البلمرة الأولي، راجع الشكل ١، "بدون مرحلة بلمرة أولية"، احتمالات ١. مع ذلك، حيث يمكن تغذية مكون المحفز الصلب والمحفز المشترك بشكل منفصل، يكون من الممكن إدخال جزء فقط من المحفز المشترك في مرحلة البلمرة الأولى والجزء المتبقي في مراحل البلمرة التالية كما هو موضح في الشكل ١، "مرحلة بلمرة أولى وثانية" احتمالات ١. أيضاً في تلك

الحالات يكون من الضروري إدخال كمية كبيرة من المحفز المشترك في مرحلة البلورة الأولى حسب الضرورة للحصول على تفاعل بلورة كافية.

في حالة استخدام مرحلة البلورة الأولى يتم إدخال كل مكونات المحفز بشكل مفضل في مرحلة البلورة الأولى، راجع الشكل ١، "مرحلة البلورة الأولى"، احتمالات ٢. مع ذلك، عند تغذية مكون المحفز الصلب والمحفز المشترك بشكل منفصل، يكون من الممكن إدخال جزء فقط من المحفز المشترك في مرحلة البلورة الأولى والجزء المتبقي في مراحل البلورة التالية كما هو موضح في الشكل ١، "مرحلة البلورة الأولى، مرحلة البلورة الأولى والثانية" في احتمالات ٢. أيضاً في تلك الحالات يكون من الضروري إدخال كمية كبيرة من محفز مشترك في مرحلة البلورة الأولى حسب الضرورة للحصول على تفاعل بلورة كافي.

١٠ يمكن نقل المحفز إلى منطقة البلورة بواسطة أي وسيلة متعارف عليها بالفن. بالتالي يكون من الممكن تعليق المحز بمخفف والحفاظ على تجانسية الملاط. وتحديداً يُفضل أن يتم استخدام زيت له لزوجة من ٢٠ وحتى ١٥٠٠ ميكا بسكال كمخفف، كما تم الكشف عنه في براءة الاختراع الدولية أ-٢٠٠٦/٢٣٧٧١.٠٠٦٣٧٧١ يكون من الممكن أيضاً خلط المحفز مع الخليط اللزج viscous mixture من الشحم grease والزيت oil وتغذية المعجون الناتج resultant paste إلى منطقة البلورة polymerization zone. وأيضاً أيضاً، يكون من الممكن ترك المحفز ليتسرب وإضافة الأجزاء الناتجة التي تم الحصول عليها من طين المحفز إلى داخل منطقة البلورة بالطريقة كالتي تم الكشف عنها من خلال، على سبيل المثال، براءة الاختراع الأوروبية أ-٠٥٤-٤٢٨.

يشتمل الاختراع الحالي على تجسيد حيث به يتم تضمين مرحلة البلورة الأولى وتجسيد حيث لا يشتمل على مرحلة بلورة أولية كما هو موضح في الشكل ١، الاحتمالات ٢ أو ١، على التوالي. يتم تفضيل كلا الجسدين بشكل متساوي.

في تجسيد الاختراع الحالي يتم تضمين مرحلة بلورة أولية، تسبق مرحلة البلورة الأولى مراحل البلورة كما هي موضحة في الشكل ١. يتمثل غرض البلورة الأولى في بلورة كمية صغيرة من البوليمر على المحفز عند درجة حرارة منخفضة و/ أو تركيز مونومر منخفض. بواسطة البلورة الأولى يكون من الممكن تحسين كفاءة المحفز في الملاط و/ أو تعديل خواص البوليمر النهائي. ٢٥ يمك تنفيذ مرحلة البلورة الأولى في ملاط أو طور غاز. بشكل مفضل، يتم تنفيذ البلورة الأولى في

ملاط، بشكل مفضل مفاعل ذو حلقة. بالتالي، يمكن تنفيذ مرحلة البلمرة الأولية في مفاعل ذو حلقة.

بعد ذلك يتم تنفيذ البلمرة الأولية بشكل مفضل في مادة مخففة خاملة، نمطياً مادة مخففة للهيدروكربون مثل ميثان، إيثان، بروبان، n -بيوتان، أيزو بيوتين، بنتانات، هكسانات، هبتانات، أوكتانات.. الخ.، أو خلائطها. بشكل مفضل، تكون المادة المخففة هي هيدروكربون منخفض درجة الغليان بها من ١ إلى ٤ ذرات كربون أو خليط من تلك الهيدروكربونات. تكون المادة المخففة الأكثر تفضيلاً هي بروبان.

تكون درجة الحرارة في مرحلة البلمرة الأولية نمطياً من ٠ درجة مئوية إلى ٩٠ درجة مئوية، بشكل مفضل من ٢٠ درجة مئوية إلى ٨٠ درجة مئوية، بشكل مفضل أكثر من ٤٠ درجة مئوية إلى ٧٠ درجة مئوية.

تكون كمية المونومر نمطياً هي تلك بحيث يتم بلمرة من ٠,١ جرام إلى ١٠٠٠ جرام من المونومر لكل واحد جرام من مكون المحفز الصلب في مرحلة البلمرة الأولية. كما يعرف الشخص الماهر في المجال، لا تحتوي كل جسيمات المحفز المستقبلية من مفاعل بلمرة أولي مستمر على نفس كمية البوليمر الأولي. بدلاً من ذلك، يكون لكل جسيم كميته المميزة الخاصة حيث تعتمد على زمن الاحتجاز لذلك الجسيم في مفاعل البلمرة الأولية. مع بقاء بعض الجسيمات في المفاعل لمدة زمنية طويلة نسبياً وبعض لمدة قصيرة نسبياً، أيضاً فإن كمية بوليمر أولي على جسيمات مختلفة تتكون مختلفة ويمكن أن تحتوي بعض الجسيمات المستقلة على كمية من بوليمر أولي حيث تكون خارج الحدود أعلاه. مع ذلك، يكون متوسط كمية البوليمر الأولي على المحفز نمطياً ضمن الحدود الموصوفة أعلاه.

بالإضافة إلى مونومر إيثيلين يكون من الممكن استخدام واحد أو أكثر من مونومرات ألفا-أوليفين مشتركة في مرحلة البلمرة الأولية حسب الرغبة. تكون المونومرات المشتركة المناسبة هي، على سبيل المثال، ١-بيوتين، ١-هكسين، ٤-ميثيل ١-بنتين، ١-أوكتين وخلائطها.

علاوة على ذلك، يكون جزء البوليمر الأولي في العملية كما تم تعريفه أعلاه لتركيبية البولي إيثيلين من الاختراع الحالي.

يمكن التحكم بالوزن الجزيئي للبوليمر السابق بواسطة هيدروجين كما هو معروف في الفن. علاوة على ذلك، يمكن استخدام مواد إضافة مضادة للطاقة الاستاتيكية لمنع الجسيمات من الالتصاق ببعضها البعض، كما تم الكشف عنها في براءات الاختراع الدولية أ-١٩٥٠٣/٩٦ و أ-٣٢٤٢٠/٩٦.

٥ علاوة على ذلك، في مفاعل البلمرة الأولية يتم تعديل زمن الاحتجاز ودرجة حرارة البلمرة على سبيل المثال لبلمرة جزء بوليمر أولي بكمية من ١ إلى ٥ ٪ بالوزن، بشكل مفضل من ٢ إلى ٤ ٪ بالوزن والأكثر تفضيلاً ٢,٥ إلى ٣,٥ ٪ بالوزن من إجمالي راتنج الأساس.

١٠ لا يكون الضغط حرجاً ويكون بشكل نموذجي من ١ بار وحتى ١٥٠ بار، ويُفضل من ١٠ بار وحتى ١٠٠ بار. الوزن الجزيئي للبوليمر الأولي يُمكن التحكم فيه بواسطة الهيدروجين كما هو متعارف عليه بالفن. أيضاً، يُمكن أن يتم استخدام الإضافات المانعة للشواش لمنع الجسيمات من الالتصاق ببعضها البعض أو بجدران المفاعل، كما تم الكشف عنه من خلال براءات الاختراع الدولية أ-١٩٥٠٣/٩٦ و أ-٣٢٤٢٠/٩٦.

١٥ يتم إنتاج تركيبة البولي إيثيلين وفقاً للاختراع على نحو مُفضل بعملية معالجة متعددة المراحل والتي تشتمل على خطوة تركيب كما تمت الإشارة إليها في الشكل ١، حيث راتنج الأساس، والذي يتم الحصول عليه بشكل نموذجي كمسحوق راتنج أساس من المفاعل، يتم بثقه بوحدة قذف extruder ومن ثم تحويله إلى كرات من كريات بوليمر polymer pellets بطريقة متعارف عليها بالمجال لتكوين تركيبة البولي إيثيلين وفقاً للاختراع.

اختيارياً، ولكن بتفضيل أقل، يتم تطهير راتنج الأساس تم الحصول عليه من المفاعل باستخدام نيتروجين nitrogen قبل القذف.

٢٠ اختيارياً، يمكن إضافة مواد الإضافة و/ أو مكونات البوليمر الأخرى إلى راتنج الأساس أثناء خطوة التجميع لإنتاج تركيبة البولي إيثيلين من الاختراع الحالي.

تكون مواد إضافة تستخدم نمطياً مع البولي أوليفينات هي على سبيل المثال صبغات، كربون أسود، مواد تثبيت (على سبيل المثال عوامل مضادة للأكسدة)، مضادات الحموضة و/ أو مضادات الأشعة فوق البنفسجية، عوامل مضادة للاستاتيكية وعوامل استعمال (مثل عوامل مساعدة للمعالجة). ٢٥

بشكل مفضل، تشتمل تركيبة البولي إيثيلين على كربون أسود بكمية من ٨ ٪ بالوزن أو أقل، بشكل مفضل أكثر بكمية من ١ إلى ٤ ٪ بالوزن، من إجمالي تركيبة البولي إيثيلين.

على نحو مفضل أيضاً، تكون كمية مواد الإضافة المختلفة عن الكربون الأسود هي ١ ٪ بالوزن أو أقل، بشكل مفضل أكثر ٠,٥ ٪ بالوزن أو أقل.

٥ يمكن إضافة مواد الإضافة بشكل منفصل إلى خطوة التجميع. مع ذلك، يكون من المفضل تجميعها مسبقاً في واحد أو أكثر من الدفعات الرئيسية وإضافة واحد أو أكثر من الدفعات الرئيسية إلى راتنج الأساس أثناء خطوة التجميع.

من الأفضل أن يتم تحديد إضافة مكونات البوليمر الإضافية بكمية تقل عن ٣ ٪ بالوزن، ويُفضل ٢ ٪ بالوزن نسبة إلى وزن تركيبة البولي إيثيلين الإجمالي وفقاً للاختراع الحالي.

١٠ على نحو مفضل، راتنج الأساس وفقاً للاختراع الذي يتم الحصول عليه من مفاعل الطور الغازي يتم تركيبة بوحدة قذف مع بعض مواد الإضافة و/ أو بوليمر آخر بطريقة متعارف عليها بالفن.

من الممكن أن تكون وحدة القذف على سبيل المثال وحدة قذف تقليدية. وكمثال على وحدة القذف لخطوة التركيب الحالية من الممكن أن تكون تلك المتوفرة من خلال الأشغال المعدنية اليابانية Japan Steel works، كوب للمعادن Kobe Steel أو فاريل بوميني Farrel-Pomini، مثلاً جي اس دبليو JSW 460P أو JSW CIM90P.

١٥ بإحدى التجسيديات، يتم تنفيذ مرحلة القذف باستخدام معدلات تغذية ٢٠٠ feed rates كجم/ساعة وحتى ٦٠٠ كجم/ساعة، والأفضل ٢٥٠ كجم/ساعة وحتى ٤٠٠ كجم/ساعة بمقياس الإنتاج الدليلي. وعلى نحو مفضل، ناتج الخرج يكون على نحو نموذجي من ١٠ وحتى ٥٠ طن/ساعة من الإنتاج التجاري.

٢٠ تُطبق الظروف التالي على كل من، مقياس الإنتاج الدليلي pilot production scale والإنتاج التجاري. سرعة لولبة دوران screw speed ووحدة القذف يكون على نحو مفضل ٣٠٠ لفة بالدقيقة وحتى ٥٠٠ لفة بالدقيقة، والأفضل ٣٥٠ لفة بالدقيقة وحتى ٤٥٠ لفة بالدقيقة.

على نحو مفضل، بخطوة القذف المذكورة، دخل الطاقة المحدد (SEI) specific energy input لوحدة القذف يكون ٢٠٠ كيلو وات/طن وحتى ٣٠٠ كيلو وات/طن، والأفضل ٢٢٠ كيلو وات/طن

وحتى ٢٨٠ كيلو وات/طن، بينما يتم حساب دخل الطاقة المحدد مباشرة من الدخل الكهربائي لوحدة القذف مع تجاهل تأثير الاستعمال المحدود.

درجة حرارة الذوبان بخطوة القذف المذكورة تكون على نحو مُفضل من ٢٢٠ درجة مئوية وحتى ٣٢٠ درجة مئوية، والأفضل من ٢٥٠ درجة مئوية وحتى ٢٩٠ درجة مئوية.

٥ من المُفضل أن يتم تحديد درجات الحرارة بمناطق وحدة القذف التي لها ٤ مناطق كالتالي. المنطقة ١ يُفضل أن تكون من ٨٠ درجة مئوية وحتى ١٢٠ درجة مئوية. المنطقة ٢ يُفضل أن تكون من ١٨٠ درجة مئوية وحتى ٢٢٠ درجة مئوية. المنطقة ٣ يُفضل أن تكون من ٢٣٠ درجة مئوية وحتى ٢٧٠ درجة مئوية. المنطقة ٤ يُفضل أن تكون من ١٦٠ درجة مئوية وحتى ٢٠٠ درجة مئوية. والأفضل أن يتم تحديدها بالأربعة مناطق على النحو التالي:

١٠ المنطقة ١ من ٩٠ وحتى ١١٠ درجة مئوية؛ المنطقة ٢ من ١٩٠ وحتى ٢١٠ درجة مئوية؛ المنطقة ٣ من ٢٤٠ وحتى ٢٦٠ درجة مئوية؛ المنطقة ٤ من ١٧٠ وحتى ١٩٠ درجة مئوية.

يكون لتركيبية البولي إيثيلين معدل تدفق مصهور MFR_5 (١٩٠ درجة مئوية، ٥ كجم) من ٠,١٢ إلى ٠,٢١ جم/ ١٠ دقائق، بشكل مفضل ٠,١٣ إلى ٠,٢٠ جم/ ١٠ دقائق، بشكل مفضل أكثر ٠,١٤ إلى ٠,١٩ جم/ ١٠ دقائق والأكثر تفضيلاً ٠,١٥ إلى ٠,١٩ جم/ ١٠ دقائق محددة وفقاً لإيزو ١١٣٣.

علاوة على ذلك، يكون لتركيبية البولي إيثيلين مؤشر تشتت متعدد ضمن نطاق أعلى من ٤,٩ باسكال⁻ وتساوي أو أقل من ٩,٠ باسكال⁻، بشكل مفضل ضمن نطاق يساوي أو أعلى من ٥,٥ باسكال⁻ وتساوي أو أقل من ٨,٥ باسكال⁻ والأكثر تفضيلاً ضمن نطاق يساوي أو أعلى من ٦,٠ باسكال⁻ وتساوي أو أقل من ٦,٥ باسكال⁻.

٢٠ علاوة على ذلك، يكون تركيبية البولي إيثيلين في العملية كما تم تعريفه أعلاه تركيبية البولي إيثيلين من الاختراع الحالي.

يكون لتركيبات البولي إيثيلين المبتكرة المنتجة وفقاً للعملية متعددة المراحل المبتكرة توزيع وزن جزيئي عريض، مؤشر تشتت متعدد عالي وتشتمل على راتنج أساس بكثافة عالية لإنتاج المواسير وبشكل متزامن يكون لتركيبية البولي إيثيلين تجانس محسن. بعد خطوة تجميع منفردة مع صبغة، مثل على سبيل المثال كربون أسود، يكون لتركيبية البولي إيثيلين بشكل مفضل تقدير البقعة

٢٥

البيضاء أقل من ٢,٥٪، بشكل مفضل أكثر أقل من ١,٥٪، الأكثر تفضيلاً أقل من ١,١٪، عند القياس وفقاً لإيزو ١٨ ٥٥٣/٢٠٠٢-٠٣-٠١ يكون الحد الأدنى لتقدير البقعة البيضاء هو بشكل مفضل ٠,٠٠١٪.

٥ في سمة إضافية أيضاً، يتعلق الاختراع الحالي بمنتج تشتمل على تركيبة البولي إيثيلين كما تم وصفها أعلاه يمكن الحصول عليها بواسطة عملية متعددة المراحل كما تم وصفها أعلاه واستخدام تركيبة بولي إيثيلين هذه لإنتاج منتج.

يكون المنتج بشكل مفضل عبارة عن ماسورة أو تركيب مواسير pipe fitting. يتم تمييز تلك المواسير أيضاً بواسطة الخواص كما تمت الإشارة إليها أعلاه.

الأمثلة:

١٠. ١. التعريفات

(أ) معدل دفع المصهور

يتم تحديد معدل دفع المصهور وفقاً لـ ISO 1133 ويشار إليها بجرام/١٠ دقائق. معدل دفع المصهور هي دلالة على قابلية التدفق flowability، وبالتالي قابلية للمعالجة، للبوليمر. معدل دفع المصهور الأعلى، يكون للبوليمر الأقل لزوجة. الـ MFR_5 للبولي إيثيلين يتم قياسها بدرجة حرارة حوالي ١٩٠ درجة مئوية وحمل ٥ كجم، الـ MFR_2 للبولي إيثيلين يتم قياسها بدرجة حرارة حوالي ١٩٠ درجة مئوية وحمل ٢,١٦ كجم والـ MFR_{21} للبولي إيثيلين يتم قياسها بدرجة حرارة حوالي ١٩٠ درجة مئوية وحمل ٢١,٦ كجم. نسبة معدل التدفق (FRR) Flow Rate Ratio (FRR) الكمية (نسبة معدل التدفق) تشير إلى نسبة معدلات التدفق بأحمال مختلفة. بالتالي، $FRR_{21/5}$ تشير إلى قيمة MFR_{21}/MFR_5 .

٢٠. (ب) الكثافة

تم قياس كثافة البوليمر بطريقة A وفقاً لإيزو ١١٨٣-١ : ٢٠٠٤ على عينة اختبارية مقولبة مضغوطة محضرة وفقاً لإين ايزو ٢-١٨٧٢ (فبراير ٢٠٠٧) وتم توفيرها بـ كجم/متر^٣.

(ج) نسبة المونمر المشترك

تم استخدام مقياس الطيف spectroscopy الكمي بالرنين الذري-المغناطيسي nuclear-magnetic resonance (NMR) لتحديد كمية نسبة المونمر المشترك بالبوليمرات.

تم تسجيل طيف $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR الكمي بالحالة المذبذبة باستخدام مقياس طيف بالرنين الذري-المغناطيسي من نوع Bruker Advance III 500 الذي يعمل عند ١٢٥,٧٦ و ٥٠٠,١٣ ميجا هرتز لـ ^1H و ^{13}C ، على الترتيب. تم تسجيل كل الطيف باستخدام رحو الزاوية السحرية -magic-

٥ ^{13}C (MAS) angle spinning المعزز ٧ مم الذي تم تسخينه مسبقاً حتى ١٥٠ درجة مئوية باستخدام غاز النيتروجين لكل الرئويات الهوائية pneumatics. تقريباً ٢٠٠ ملجم من المادة تم وضعها بداخل دوار rotor أكسيد الزركونيوم zirconia بقطر خارجي ٧ مم رحو الزاوية السحرية وتم تدويرها عند ٤ كيلو هرتز. تم اختيار هذه الخطوة أولاً لشدة الحساسية التي تتطلبها للتحديد السريع والتحديد الكمي الدقيق [(١)، (٢)، (٦)]. تم استخدام إثارة excitation

١٠ معيارية أحادية النبضة single-pulse باستخدام إن أوه أيه NOE عابرة بفترات إهمال قصيرة حوالي ٣ ثواني [(١)، (٣)] ومخطط انفصال decoupling scheme ريسهبت RSHEPT [(٤)، (٥)]. إجمالاً من ١٠٢٤ فترات إهمال (1k) تم اكتسابها لكل طيف. تم انتقاء هذه البنية نظراً لحساسيتها الشديدة تجاه نسب المونمر المشترك المنخفضة.

١٥ تم تنفيذ طيف بالرنين الذري-المغناطيسي $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ الكم، بشكل متكامل مع الخصائص الكمية المحددة باستخدام برامج تحليل الطيف التلقائي spectral analysis automation programs المخصصة. كل التحولات الكيميائية chemical shifts تم إسنادها إلى إشارة الميثيلين methylene signal الضخمة ($\delta+$) عند ٣٠,٠٠ جزء بالمليون [(٩)].

٢٠ تم ملاحظة الإشارات المميزة المناظرة لاندماج ١-هيكسان [(٩)] وتم حساب كل النسب نسبة إلى كل المونمرات المشتركة الأخرى الموجودة بالبوليمر.

$$H = I_{B4}$$

بدون إشارات أخرى دالة على تتابعات مونمر مشترك أخرى، أي اندماج مونمر مشترك متعاقب، يلاحظ تم حساب نسبة مونمر ١-هيكسان المشترك الإجمالية اعتماداً فقط على كمية تتابعات ١-هيكسان المعزولة.

$$H_{\text{total}} = H \quad ٢٥$$

تم ملاحظة الإشارات المميزة الناتجة من المجموعات الطرفية المشبعة. تم التحديد لنسبة هذه المجموعات الطرفية المشبعة باستخدام متوسط العدد الصحيح للإشارات من ٢٢,٨٤ و ٣٢,٢٣ جزء بالمليون مخصص للمواقع 2s و 3s على الترتيب:

$$S = (1/2) * (I_{2s} + I_{3s})$$

٥ تم تحديد النسبة النسبية للايثيلين باستخدام العدد الصحيح لإشارات الميثيلين التامة ($\delta+$) عند ٣٠,٠٠ جزء بالمليون.

$$E = (1/2) * I_{\delta+}$$

تم حساب نسبة مونمر الايثيلين المشترك الإجمالي اعتماداً على إشارات الميثيلين التامة وبلاستفادة من وحدات الايثيلين الموجودة بتتابعات المونمر المشترك الأخرى التي تم ملاحظتها أو المجموعات الطرفية: ١٠

$$E_{total} = E + (5/2) * B + (3/2) * S$$

تم حساب جزء من الوزن الجزيئي الإجمالي لـ ١-هيكسان بالبوليمر على النحو التالي:

$$fH = (H_{total} / (E_{total} + H_{total}))$$

١٥ تم حساب اندماج المونمر المشترك الإجمالي لـ ١-هيكسان بالنسبة المئوية للوزن من الجزء من الوزن الجزيئي من جزء من الوزن الجزيئي بالطريقة العادية:

$$H [\text{mol-}\%] = 100 * fH$$

تم حساب اندماج المونمر المشترك الإجمالي لـ ١-هيكسان بالنسبة المئوية للوزن من جزء من الوزن الجزيئي بالطريقة العيارية:

$$H [\text{wt-}\%] = 100 * (fH * 84.16) / ((fH * 84.16) + ((1-fH) * 28.05))$$

[1] Klimke, K., Parkinson, M., Piel, C., Kaminsky, W., Spiess, H.W., ٢٠

Wilhelm, M., Macromol. Chem. Phys. 2006; 207:382.

[2] Parkinson, M., Klimke, K., Spiess, H.W., Wilhelm, M., Macromol. Chem. Phys. 2007; 208:2128.

[3] Pollard, M., Klimke, K., Graf, R., Spiess, H.W., Wilhelm, M., Sperber, O., Piel, C., Kaminsky, W., Macromolecules 2004; 37:813.

[4] Filip, X., Tripon, C., Filip, C., J. Mag. Reson. 2005, 176, 239. ٥

[5] Griffin, J.M., Tripon, C., Samoson, A., Filip, C., and Brown, S.P., Mag. Res. in Chem. 2007, 45, S1, S198.

[6] Castignolles, P., Graf, R., Parkinson, M., Wilhelm, M., Gaborieau, M., Polymer 50 (2009) 2373.

[7] Zhou, Z., Muemmerle, R., Qiu, X., Redwine, D., Cong, R., Taha, A., Baugh, D. Winniford, B., J. Mag. Reson. 2007, 187, 225. ١٥

[8] Busico, V., Carbonniere, P., Cipullo, R., Pellecchia, R., Severn, J., Talarico, G., Macromol. Rapid Commun. 2007, 28, 1128.

[9] J. Randall, Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem. Phys. 1989, C29, 201. ١٥

Rheological parameters (د) بارامترات الانسيابية

توصيف كميات البوليمر الذائبة من خلال قياسات القص الديناميكي dynamic shear measurements تتوافق مع معايير ايزو ١-٦٧٢١ و ١٠-٦٧٢١. تم إجراء القياسات على ريومتر أنتون بار MCR501 الدوار المتحكم نو الإجهاد rotational rheometer المتحكم فيه، مزود بهندسية لوح plate geometry موازي ٢٥ مم. تم أخذ القياسات بألواح قولبة ٢٠

مضغوطة compression moulded plates باستخدام محيط من النيتروجين وتحديد الانفعال بالنظام اللزج المرن الخطي. اختبارات القص التذبذبية oscillatory shear tests تمت بدرجة حرارة ١٩٠ درجة مئوية بنطاق من التردد ما بين ٠,٠١ و ٦٠٠ تقدير راد/ثانية وتحديد الفجوة ١,٣ مم.

٥ بتجربة القص الديناميكي dynamic shear يتم تعريض المسبار لتشوه متجانس بانفعال قص جيبي متغير shear strain أو إجهاد قص shear stress (انفعال وإجهاد بنمط متحكم فيه، على الترتيب). بتجربة الانفعال المتحكم فيه، يتم تعريض المسبار probe لانفعال جيبي sinusoidal strain والذي قد يتم التعبير عنه بواسطة

$$(١) \quad \gamma(t) = \gamma_0 \sin(\omega t)$$

١٠ إذا ما كان الانفعال المبذول هو ضمن النظام اللزج المرن الخطي linear viscoelastic regime، فإن استجابة الإجهاد الجيبي يُمكن أن يتم الحصول عليه من خلال

$$(٢) \quad \sigma(t) = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta)$$

حيث σ_0 ، و γ_0 هي سعات الإجهاد والانفعال stress and strain amplitudes، على الترتيب؛ ω هو التردد الزاوي؛ δ هو إزاحة الطور (الزاوية المفقودة loss angle بين استجابة الانفعال والإجهاد المبذولة)؛ t هو الوقت. ١٥

تم شكل نموذجي التعبير عن نتائج الاختبار الديناميكية من خلال دالات الانسيابية المختلفة العديدة، تحديداً معاملات تخزين القص shear storage modulus، G' ، معاملات فقد القص shear loss modulus، G'' ، معاملات القص المركب complex shear modulus، G^* ، لزوجة القص المركب complex shear viscosity، η^* ، لزوجة القص الديناميكي dynamic shear viscosity، η' ، مكون خرج الطور out-of-phase component للزوج القص المركبة، η'' وظل الزاوية المفقودة loss tangent، $\tan \eta$ ، والذي يُمكن التعبير عنه على النحو التالي:

$$(٣) \quad G' = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \cos \delta \text{ [Pa]}$$

$$(٤) \quad G'' = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \sin \delta \text{ [Pa]}$$

$$(٥) \quad G^* = G' + iG'' \text{ [Pa]}$$

$$(٦) \quad \eta^* = \eta' - i\eta'' \text{ [Pa} \cdot \text{s]}$$

$$(٧) \quad \eta' = \frac{G''}{\omega} \text{ [Pa} \cdot \text{s]}$$

$$(٨) \quad \eta'' = \frac{G'}{\omega} \text{ [Pa} \cdot \text{s]}$$

٥ تحديد ما يسمى بمعامل ترقيق القص، والذي يرتبط بتوزيع وزن جزيئي ويكون منفصلاً عن متوسط الوزن الجزيئي، يتم كما هو موضح بالمعادلة ٩.

$$(٩) \quad \left[\frac{SHI}{(x/y)} \right] = \frac{\text{"Eta* for (G* = x kPa)"}}{\text{"Eta* for (G* = y kPa)"}}$$

على سبيل المثال، يتم تحديد الـ $SHI_{(2.7/210)}$ من خلال قيمة اللزوجة المركبة، بالباسكال، المحددة لقيمة G^* مساوية لـ ٢,٧ كيلو بسكال، مقسومة على قيمة اللزوجة المركبة، بالباسكال، المحددة لقيمة G^* مساوية لـ ٢١٠ كيلو بسكال. ١٠

قيم معاملات التخزين (G')، معاملات الفقد (G'')، المعاملات المركبة (G^*) واللزوجة المركبة (η^*) تم الحصول عليها كدالة في التردد frequency (ω).

بالتالي، مثلاً يتم استخدام ($\eta^*_{300\text{rad/s}}$) ($\text{eta}^*_{300\text{rad/s}}$) كرمز مختصر للزوجة المركبة عند التردد ٣٠٠ تقدير راد/ثانية ويتم استخدام ($\eta^*_{0.05\text{rad/s}}$) ($\text{eta}^*_{0.05\text{rad/s}}$) كرمز مختصر للزوجة المركبة عند التردد ٠,٠٥ تقدير راد/ثانية. ١٥

يتم تحديد فقد ظل الزاوية (دلتا) كنسبة من معاملات الفقد (G'') ومعاملات التخزين (G') عند تردد معين. بالتالي، مثلاً يتم استخدام $\tan_{0.05}$ كرمز مختصر لنسبة معاملات الفقد (G'') ومعاملات التخزين (G') عند تردد ٠,٠٥ تقدير راد/ثانية ويتم استخدام $\tan_{300}$ كرمز مختصر لنسبة معاملات الفقد (G'') ومعاملات التخزين (G') عند تردد ٣٠٠ تقدير راد/ثانية.

٢٠ يتم تحديد اتران المرونة $\tan_{0.05}/\tan_{300}$ كنسبة المماس المفقود $\tan_{0.05}$ والمماس المفقود $\tan_{300}$.

إضافة إلى دالات الانسيابية المذكورة أعلاه فإن الشخص يُمكن أن يُحدد بارامترات أخرى للانسيابية مثل ما يسمى بمعامل المرونة $El(x)$ elasticity index. معامل المرونة $El(x)$ هي قيمة

معاملات التخزين (G') المحددة لقيمة معاملات الفقد (G'') $\downarrow$ kPa x ويمكن توضيحها من خلال المعادلة ١٠.

$$[Pa] \quad (10)$$

على سبيل المثال، تم تحديد الـ $E/(5kPa)$ من خلال قيمة معاملات التخزين (G')، المحددة لقيمة G'' مساوية لـ ٥ كيلو بيسكال.

تم قياس اللزوجة η_{747} بانفعال قص ثابت constant shear stress منخفض جداً لحوالي ٧٤٧ بيسكال وهو متناسب بشكل عكسي مع تدفق الجاذبية لتركيبية البولي ايثيلين، أي η_{747} الأعلى الأدنى هبوطاً بتركيبية البولي ايثيلين.

مؤشر التشتت المتعدد، تم تحديده من خلال المعادلة ١١.

$$(11) \quad \omega_{COP} = \omega \text{ for } (G' = G''), \quad PI = \frac{10^5}{G'(\omega_{COP})}$$

حيث ω_{COP} هو التردد الزاوي التفريقي، المحدد كتردد زاوي angular frequency حيث تساوي معاملات التخزين، G' ، معاملات الفقد، G'' .

تم تحديد القيم من خلال إجراء استكمال وحيد الموضع، كما تم تحديده من خلال برنامج الحاسب Rheoplus. بالحالات حيث تكون قيمة G^* المحددة لم يتم الوصول إليها بالتجربة، يتم تحديد القيمة بالاستقراء، باستخدام نفس الإجراء كما بالسابق. بكلتا الحالتين (الاستكمال interpolation أو الاستقراء)، تم تطبيق الاختيار من Rheoplus "استكمال قيم y - لقيم x من البارامتر" و"نمط الاستكمال اللوغاريتمي *logarithmic interpolation type*".

المراجع:

[1] "Rheological characterization of polyethylene fractions", Heino, E.L.,

Lehtinen, A., Tanner J., Seppälä, J., Neste Oy, Porvoo, Finland, Theor. ٢٠

Appl. Rheol., Proc. Int. Congr. Rheol, 11th (1992), 1, 360-362.

[2] "The influence of molecular structure on some rheological properties of polyethylene", Heino, E.L., Borealis Polymers Oy, Porvoo, Finland, Annual Transactions of the Nordic Rheology Society, 1995.

[3] "Definition of terms relating to the non-ultimate mechanical properties of polymers", Pure & Appl. Chem., Vol. 70, No. 3, pp. 701-754, 1998. ٥

هـ) الوزن الجزيئي

تم تحديد متوسطات الوزن الجزيئي (M_n ، M_w ، M_z)، توزيع الوزن الجزيئي واتساعها، الموصوفة بواسطة مؤشر التشتت المتعدد، $PDI = M_w/M_n$ (حيث M_n هي متوسط عدد الوزن الجزيئي و M_w هي المتوسط المرجح للوزن الجزيئي) بواسطة كروماتوجراف نفاذ جل Gel Permeation Chromatography (GPC) وفقاً لـ ISO 16014-4: 2003 و ASTM D 6474-99 باستخدام الصيغ التالية:

$$(١) \quad \frac{\sum_{i=1}^N A_i}{\sum (A_i/M_i)} = M_n$$

$$(٢) \quad \frac{\sum_{i=1}^N (A_i \times M_i)}{\sum A_i} = M_w$$

$$(٣) \quad \frac{\sum_{i=1}^N (A_i \times M_i^2)}{\sum (A_i/M_i)} = M_z$$

١٥ بالنسبة لمسافة حجم تصفية ثابت ΔV_i ، حيث A_i و M_i هي مساحة شريحة القمة الكروماتوجرافية ووزن جزيئي للبولي أوليفين (M_w).

٢٠ تم استخدام معدة PolymerChar GPC، مجهزة باستخدام كاشف الأشعة تحت الحمراء (IR) infrared مع ٣ × Olexis و ١ × أعمدة Olexis Guard من Polymer Laboratories و ١، ٢، ٤-تراي كلورو بنزين 1,2,4-trichlorobenzene (TCB)، مثبت باستخدام ٢٥٠ مجم/لتر ٢، ٦-داي تيرت بيوتيل -٤-ميثيل -فينول 2,6-Di-tert-butyl- (4-methyl-phenol) على هيئة مذيب عند ١٦٠ درجة مئوية وعند معدل تدفق ثابت ١ مل/دقيقة. تم حقن ٢٠٠ مل من محلول عينة لكل تحليل. تمت معايرة مجموعة العمود باستخدام

معايرة عامة (وفقاً لإيزو ١٦٠١٤-٢ : ٢٠٠٣) باستخدام على الأقل ١٥ معيار توزيع الوزن الجزيئي لبولي ستيرين poly sterene (PS) في النطاق ٠,٥ كجم/مول إلى ١١٥٠٠ كجم/مول. تكون ثوابت Mark Houwink المستخدمة لبولي ستيرين، وبولي إيثيلين polyethelene (PE) وبولي بروبيلين polypropylene (PP) كما تم وصفها لكل ASTM D6474-99. تم تحضير كل العينات عن طريق إذابة ٥,٠ - ٩,٠ مجم من بوليمر في ٨ مل (عند ١٦٠ درجة مئوية) من تي سي بي TCB مثبت (مثل الطور المتحرك mobile phase) لمدة ٢,٥ ساعة لبولي بروبيلين أو ٣ ساعات لبولي إيثيلين عند ١٦٠ درجة مئوية تحت هز هادئ متصل في جهاز سحب العينات الذاتي autosampler لمعدة GPC.

(و) اختبار الضغط على المواسير المحززة؛ مقاومة انتشار الكسر البطيء

١٠ يتم تحديد مقاومة انتشار الكسر البطيء وفقاً لإيزو ١٣٤٧٩-٢٠٠٩ فيما يتعلق بعدد الساعات تتحمل الماسورة بضغط معين عند درجة حرارة معينة قبل الفشل. يتم تنفيذ اختبار الضغط على مواسير SDR11 المحززة التي لها قطر خارجي ١١٠ مم. يتم استخدام ضغط ٩,٢ بار ودرجة حرارة ٨٠ درجة مئوية. يتم إجراء تخزين باستخدام قاطع تقريز ذو مشبك باستخدام قاطع V-V cutter بزاوية تضمين ٦٠° مطابقة لإيزو ٦١٠٨، لها معدل قطع $0,002 \pm 0,010$ (مم/rev)/سن. يكون للقاطع المستخدم ٢٤ سن وتكون سرعة القاطع ٦٨٠ لفة بالدقيقة. يكون الرباط المتبقي هو ٠,٨٢-٠,٧٨ مرة من أدنى سمك للجدار. يتم احتساب عمق الحز باستخدام المعادلة أدناه. H هي عمق الحز في مم. يتم وضع الحزوز الأربعة بشكل متساوي في محيط الماسورة. يكون طول الحز 1 ± 110 مم.

$$h = 0.5 \left[d_{em} - \sqrt{\left(d_{em}^2 - b_s^2 \right)} \right] + 0.866 b_s$$

حيث

٢٠ b_s هي عرض السطح المشكل بالحز بوحدة مم؛

d_{em} هي متوسط القطر الخارجي للماسورة للماسورة بوحدة مم.

(ز) اختبار الضغط على مواسير غير محززة؛ مقاومة الضغط الداخلي

تم تحديد مقاومة الضغط الداخلي في اختبار ضغط على اختبار الضغط على ١١ ماسورة غير محززة ٣٢ مم إس ديه آر SDR بطول ٤٥٠ مم تم تنفيذه في بيئة داخل الماء وخارج الماء وفقاً لإيزو ١١٦٧-١ : ٢٠٠٦. تم استخدام أغشية طرفية من النوع A. تم تحديد زمن التوقف بالساعات. تم تطبيق ضغط إطار ٥,٩ ميجا باسكال عند درجة حرارة ٨٠ درجة مئوية وعند ضغط الإطار عند ١٢,٦ و ١٣,٠ ميجا باسكال مختبر عند درجة حرارة ٢٠ درجة مئوية.

٥

ح) اختبار ماسورة بحالة جاهزة بمقياس صغير (S4)، درجة الحرارة الحرجة S4؛ انتشار الكسر السريع

يتم تحديد مقاومة انتشار الكسر السريع لماسورة وفقاً لطريقة تسمى اختبار S4 (حالة جاهزة Steady State بمقياس صغير Small Scale)، حيث تم وصفه في ايزو ١٣٤٧٧ : ١٩٩٧ (إيه).

١٠

وفقاً لاختبار انتشار الكسر السريع-S4، تم اختبار الماسورة، التي لها طول محوري لا يقل عن ٧ مواسير بالقطر. كان القطر الخارجي للماسورة حوالي ١١٠ مم أو أكبر ويكون سمك جداره حوالي ١٠ مم أو أكبر. عند تحديد خواص انتشار الكسر السريع للماسورة بالترافق مع الاختراع الحالي، تم اختيار القطر الخارجي وسمك الجدار، ليكون ١١٠ مم و ١٠ مم، على التوالي. بالرغم من أن الجانب الخارجي للماسورة يكون عند الضغط المحيط (الضغط الجوي)، يتم ضغط الماسورة

١٥

للدخل، ويتم حفظ الضغط الداخلي في الماسورة ثابتاً عند ضغط ٤ بار ضغط موجب. يتم التحكم بالماسورة والمعدة المحيطة بها إلى درجة حرارة محددة مسبقاً. تم تثبيت عدد من الأقراص على عمود داخل الماسورة لمنع تحرر الضغط أثناء الاختبار. تم إطلاق نصل سكين knife projectile، بشكل محدد جيداً، نحو الماسورة بالقرب من أحد أطرافها في ما يسمى بالمنطقة البادئة initiating zone حتى يتم بدء كسر محوري axial crack يمتد بسرعة. يتم تزويد

٢٠

منطقة البدء بطوق دعم لتفادي أي تشوه غير مرغوب فيه بالماسورة. يتم ضبط أجهزة الاختبار على هذا النحو حيث يبدأ حدوث الشقوق بالمادة المحتواة، ويتم إنجاز عدد من الاختبارات بدرجات حرارة متغيرة. طول مسافة الشقوق المحورية بمنطقة القياس، له طول إجمالي ٤,٧ قطرياً، تم قياسها لكل اختبار وتم تعيينها مقابل درجة حرارة الاختبار المحددة. إذا ما تجاوز طول الشق ٤,٧

٢٥

قطرياً، يكون من الممكن أن يمتد هذا الشق. إذا ما اجتازت الماسورة الاختبار عند درجة الحرارة المعينة، يتم تخفيض درجة الحرارة بشكل متتالي حتى يتم الوصول إلى درجة الحرارة، والتي عندها لا تجتاز الماسورة الاختبار، ولكن يتجاوز انتشار الكسر ٤,٧ مرات قطر الماسورة. تكون درجة

الحرارة الحرجة (T_{crit})، أي درجة حرارة الشد لدن إلى هش ductile-to-brittle transition temperature كما هو مقاس وفقاً لإيزو ١٣٤٧٧ : ٢٠٠٨ (إيه) هي درجة الحرارة الدنيا التي عندها تجتاز الماسورة الاختبار. كلما انخفضت درجة الحرارة الحرجة كلما كانت أفضل بما أنها تؤدي إلى زيادة بقابلية استخدام الماسورة.

٥ ط) قوة تصادم ذات حز Charpy

تم تحديد قوة تصادم Charpy وفقاً لإيزو ١٧٩/١٠٠٠ : ٢٠٠٠ على عينات بها حز ٧ تبلغ ٨٠ $\times 10 \times 4$ مم^٣ عند ٠ درجة مئوية (قوة تصادم Charpy (٠ درجة مئوية)) و -٢٠ درجة مئوية (قوة تصادم Charpy (-٢٠ درجة مئوية)). تم قطع العينات من قسائم ٤ مم سمك محضرة بواسطة القولية بالضغط وفقاً لإيزو ٢٩٣ : ٢٠٠٤ باستخدام الظروف المحددة في الفصل ٣,٣ من ايزو ١٨٧٢-٢ : ٢٠٠٧.

٥ ي) معامل الشد Tensile modulus

كمعيار للجساءة، تم قياس معاملات الشد (معاملات - E) للتركيبات عند درجة حرارة ٢٣ درجة مئوية بنماذج عينة مقولية مضغوطة وفقاً لإيزو ٥٢٧-٢ : ١٩٩٣. العينات الاختبارية (النوع اب) تم قطعه من صفيحة معدنية بسمك ٤ مم باستخدام الظروف المحددة بالفصل ٣,٣ في ايزو ١٨٧٢-٢ : ٢٠٠٧. تم قياس المعاملات عند سرعة ١ ملي متر/دقيقة.

ك) قياس التجانس/ تقدير البقعة البيضاء

تم تجميع تركيبة البولي إيثيلين بواسطة قذف راتنج الأساس بالتوافق مع دفعة كربون أسود أساسية carbon black masterbatch ومواد الإضافة الأخرى إلى الكريات pellets في قاذف ثنائي البرغي twin screw extruder بالتدوير المتقابل CIM90P counter-rotating (مصنّع بواسطة Japan Steel Works). تمت الإشارة إلى كميات الكربون الأسود ومواد الإضافة الأخرى الاختيارية في الأمثلة أدناه. علاوة على ذلك تم تقديم ظروف التجميع في الجدول ١.

يتم تحديد نسبة البقع البيضاء بتركيبية البولي إيثيلين وفقاً لإيزو ١٨ ٥٥٣-٠١/٠٣-٢٠٠٢ على النحو التالي:

يتم تحليل كرات التركيبة التي تم الحصول عليها بعد مرحلة تركيب أحادية بجمع ٦ كرات مختلفة حيث يتم استخدام قطعة واحدة من كل كرة (سُمك القطعة 20 ± 2 ميكرون). يجب أن يتم أخذ القطعة المخصصة لقياس نسبة البقع البيضاء بالقرب من وسط الكرة (عينة) بمقطعة الشرائح الدقيقة الدوارة rotation microtome من نوع RM2265. على نحو مفضل، تكون القطعة ٥ في اتجاه تدفق المصهور عبر كامل آلة تصنيع الكريات pelletiser.

تم تقييم القطع عند تكبير $\times 100$ ، والحجم وتم تحديد عدد الشوائب غير الملونة non-coloured inclusions ("البقع البيضاء"، الكتل agglomerates، الجسيمات) على المساحة الإجمالية لكل قطعة. تم عد كل البقع البيضاء بقطر < 5 ميكرو متر. (يذكر بشكل ملائم أن البقع البيضاء عبارة عن أجزاء بوزن جزيئي عالي غير مصبوغ في البوليمر). تم استخدام مجهر انبعاث ضوئي Olympus BX41 Transmission light microscope ١٠ بمرحلة XYZ آلية من Märzhäuser وتم استخدام برنامج فحص جزيئات particle inspector Software من Olympus.

يعتمد اختبار تحديد نسبة البقع البيضاء "التجانسية" على ايزو ١٨٥٥٣/٠١-٠٣-٢٠٠٢. بهذا الاختبار، عدم تجانسية inhomogeneities التركيبية، الموجود بعد مرحلة تركيب واحدة كما هو موضح أعلاه، والتي تظهر كبقع بيضاء، يتم تحديدها وتحديد نسبتها وفقاً لمخطط تحديد النسبة المتوفر في ISO 553 18/01-03-2002. التركيبية ذات النسبة الأقل (كمية أقل من الجزيئات ذات الوزن الجزيئي المرتفع) بهذا الاختبار، تعني التركيبية ذات التجانسية الأمثل.

ل) محتوى Mg، Al و Ti / تحليل مقترناً بشكل حثي Inductively Coupled Plasma (ICP) في محفزات أساس ZN سيليكاً

٢٠ تم تنفيذ التحليل العنصري للمحفز بأخذ عينة صلبة من الكتلة، M، تم تخفيف العينات حتى حجم معين، V، بإذابة حمض النيتريك (HNO_3 ، ٦٥٪، ٥٪ من V) وماء طازج منزوع التآين de-ionized (DI) (٥٪ من V). تم أيضاً معالجة المحلول بحمض الهيدروفلوريك (HF، ٤٠٪، ٣٪ من V) ومخفف بماء منزوع التآين حتى يصل إلى الحجم النهائي، V، وتركه ليستقر لمدة ساعتين.

٢٥ تم إجراء التحليل بدرجة حرارة الغرفة باستخدام العنصري الحراري Thermo Elemental iCAP 6300 مقترناً بشكل حثي Inductively Coupled Plasma بمقياس الطيف للانبعاث الضوئي Optical Emission Spectrometer (ICP-OES) والذي تم قياسه

باستخدام غفل (محلول من ٥ % HNO_3 و ٣ % HF)، ومعايير من ٠,٥ جزء بالمليون، ١ جزء بالمليون، ١٠ جزء بالمليون، ٥٠ جزء بالمليون و ٣٠٠ جزء بالمليون من Al ، Mg و Ti بمحاليل من ٥ % HNO_3 و ٣ % HF .

فوراً قبل التحليل يتم إعادة المعايرة باستخدام غفل من معيار ١٠٠ جزء بالمليون، عينة تحكم بالجودة (٢٠ جزء بالمليون Al ، Mg و Ti بمحلول من ٥ % HNO_3 و ٣ % HF بماء منزوع التآين منزوع التآين) يتم للتأكد من المعايرة. يتم إجراء عينة كيو سي QC بعد كل خمس عينات وعند انتهاء مجموعة التحليل المجدولة.

تم مراقبة نسبة الـ Mg باستخدام خط ٢٨٥، ٢١٣ نانو متر ونسبة Ti باستخدام ٣٣٦، ١٢١ نانو متر. تم مراقبة نسبة الألومونيوم عبر خط ١٦٧، ٠٧٩ نانو متر، عندما يكون تركيز الـ Al بعينة مقترناً بشكل حثي ما بين ٠-١٠ جزء بالمليون (معايرة فقط لـ ١٠٠ جزء بالمليون) ومن خلال خط ٣٩٦، ١٥٢ نانو متر لتركيزات Al الأعلى من ١٠ جزء بالمليون.

القيم المذكورة هي متوسط لثلاث قواسم متتالية مأخوذة من العينة وتم نسبها مرة ثانية إلى المحفز الأصلي بإدخال الكتلة الأصلية للعينة والحجم المخفف إلى برنامج الحاسب كمدخلات.

(م) حجم الجسيمات للمحفز

تم قياس حجم الجسيمات من خلال عداد كولتر LS 200 بدرجة حرارة الغرفة بـ n-هيبتان كوسيط.

٢- الأمثلة

تحضير المحفز

التحضير المركب:

٢٠ تم إضافة ٨٧ كجم من التولوين toluene إلى المفاعل. ثم تم أيضاً إضافة ٤٥,٥ كجم BOMAG-A (بيوتل أوكتل مغنسيوم) في هيبتان heptane إلى المفاعل. تم بعد ذلك إضافة ١٦١ كجم ٩٩,٨ % ٢-إيثيل-١-هيكسانول إلى المفاعل بمعدل تدفق من ٢٤ وحتى ٤٠ كجم/ساعة. النسبة المولارية بين BOMAG-A و ٢-إيثيل-١-هيكسانول 2-ethyl-1-hexanol كانت ١:١,٨٣.

تحضير مكون المحفز الصلب:

- ٥ تم وضع ٣٣٠ كجم سليكا (سليكا كلسية، Sylopol® 2100) وبنتان (حامل ٠,١٢ كجم/كجم) بمفاعل تحضير المحفز. من ثم تم إضافة EADC (ثاني كلوريد ايثيل الألومونيوم) (٢,٦٦ مول/كجم سليكا) إلى المفاعل بدرجة حرارة لا تتعدى ٤٠ درجة مئوية أثناء ساعتين ويتم استمرار الخلط لمدة ساعة واحدة. درجة الحرارة أثناء الخلط كانت من ٤٠ وحتى ٥٠ درجة مئوية. من ثم يتم إضافة مركب Mg الذي تم تحضيره كما هو موضح أعلاه (٢,٥٦ مول/كجم سليكا) بدرجة حرارة ٥٠ درجة مئوية أثناء ساعتين مع الخلط المستمر بدرجة حرارة من ٤٠ وحتى ٥٠ درجة مئوية لساعة واحدة. تم إضافة ٠,٨٤ كجم بنتان/ كجم سليكا إلى المفاعل وتم تقليب الملاط لمدة ٤ ساعات بدرجة حرارة من ٤٠ وحتى ٥٠ درجة مئوية. وأخيراً، تم إضافة $TiCl_4$ (١,٤٧ مول/كجم سليكا) في غضون ساعة بدرجة حرارة ٥٥ درجة مئوية بالمفاعل. تم تقليب الملاط عند درجة حرارة من ٥٠ وحتى ٦٠ درجة مئوية لمدة خمس ساعات. من ثم يتم تجفيف المحفز من خلال التطهير بالنيتروجين.

التركيب الجزيئي لمكون المحفز الجاهز هو: $Al/Mg/Ti = ١,٥ / ١,٤ / ٠,٨$ (مول/كجم سليكا).

عملية البلمرة متعددة المراحل للنموذج المبتكر IE1

- ١٥ تم تشغيل مفاعل ذو حلقة أول بحجم ٥٠٠ ديسي متر^٣ بدرجة حرارة ٩٥ درجة مئوية وضغط ٦٢ بار. في المفاعل تمت إضافة مخفف البروبان، إيثيلين وخليط غاز يحتوي على ٢٥٪ بالحجم من الهيدروجين بنيتروجين بمعدلات تغذية كما هو بجدول ١. علاوة على ذلك، تم إضافة محفز البلمرة المحضر وفقاً للوصف المبين أعلاه بالمفاعل بمعدل معين كما هو موضح بجدول ١. تم أيضاً تغذية ثلاثي إيثيل الألومونيوم الذي تم استخدامه على هيئة محفز مشترك إلى المفاعل ذو الحلقة.
- ٢٠ لا يتم إضافة مونمر مشترك إلى المفاعل. تم توضيح الظروف داخل المفاعل بالجدول ١.

تم استخلاص ملاط البوليمر من المفاعل ذو الحلقة الأول ونقله إلى مفاعل ذو حلقة ثاني.

- تم تشغيل المفاعل ذو الحلقة الثاني ذو حجم ٥٠٠ ديسي متر^٣ عند ٩٥ درجة مئوية وضغط ٥٤ بار. في المفاعل تم إدخال كجم/ ساعة من مادة تخفيف البروبان، إيثيلين وخليط غاز يحتوي على ٢٥٪ بالحجم من الهيدروجين بنيتروجين بمعدلات التغذية كما هو محدد في الجدول ١. بالإضافة لذلك، تم إدخال محفز البلمرة المحضر وفقاً للوصف أعلاه في المفاعل بمعدل كما هو

محدد في الجدول. تم تغذية ثلاثي إيثيل الألومونيوم المستخدم على هيئة محفز مشترك أيضاً إلى المفاعل ذو الحلقة. لم يتم إدخال المونومر المشترك في المفاعل. تم عرض الظروف في المفاعل في الجدول ١.

تم سحب ملاط البوليمر من المفاعل ذو الحلقة الثاني ونقله إلى وعاء غسل يعمل عند ضغط ٣ بار ودرجة حرارة ٧٠ درجة مئوية حيث تمت إزالة الهيدروكربونات إلى حد كبير من البوليمر. تم إدخال البوليمر في مفاعل طور غاز يعمل عند درجة حرارة ٨٥ درجة مئوية وضغط ٢٠ بار.

تم استكمال البلمرة باستخدام الظروف الموضحة في الجدول ١.

تم تثبيت البوليمر الناتج باستخدام ٢٢٠٠ جزء بالمليون من Irganox B225، ١٥٠٠ جزء بالمليون ركيمة Ca-stearate Ca، ٢،٣ ٪ بالوزن من كربون أسود، بناءً على تركيبة البولي إيثيلين النهائية. بالنسبة لإضافة كربون أسود تم استخدام دفعة رئيسية master batch. ثم تم قذف الخليط إلى كريات في قاذف مزدوج البرغي twin screw extruder تدور بشكل متقابل CIM90P (مصنّع بواسطة Japan Steel Works). تم تقديم الظروف في الجدول ١.

البلمرة متعددة المراحل للمثال المبتكر IE2

تم تكرار تسلسل التفاعل كما تم وصفه أعلاه لـ IE1 مع اختلاف أنه تمت إضافة مرحلة بلمرة أولية. تمت تغذية المحفز والمحفز المشترك ثلاثي إيثيل الألومونيوم إلى وعاء البلمرة الأولية. تم تقديم الظروف والكميات في الجدول ١.

البلمرة متعددة المراحل للأمثلة المقارنة CE1

تم تشغيل مفاعل ذو حلقة، في الجدول ١ مميز بالمفاعل ذو الحلقة الأول، بحجم ٥٠٠ ديسي متر^٣ بدرجة حرارة ٩٥ درجة مئوية وضغط ٥٨ بار. بالمفاعل ذو الحلقة الأول تم إضافة مخفف البروبان، إيثيلين وخليط غاز يحتوي على ٢٥ ٪ بالحجم من الهيدروجين بنيتروجين بمعدلات تغذية كما هو بجدول ١. علاوة على ذلك، تم إضافة محفز البلمرة المحضر وفقاً للوصف المبين أعلاه بالمفاعل بمعدل معين كما هو موضح بجدول ١. تم أيضاً تغذية ثلاثي إيثيل الألومونيوم الذي تم استخدامه على هيئة محفز مشترك إلى المفاعل ذو الحلقة. لا يتم إضافة مونمر مشترك إلى المفاعل. تم توضيح الظروف بالمفاعل ذو الحلقة الأول بالجدول ١.

تم استخلاص ملاط البولييمر من المفاعل ذو الحلقة ونقله إلى وعاء وميض يتم تشغيله عند ضغط ٣ بار ودرجة حرارة ٧٠ درجة مئوية حيث يتم نزع الهيدروكربونات إلى حد كبير من البولييمر. من ثم يتم إضافة البولييمر إلى مفاعل طور الغاز الذي يعمل بدرجة حرارة ٨٥ درجة مئوية وعند ٢٠ بار من الضغط.

٥ تستمر عملية البلمرة وفقاً للظروف الموضحة بالجدول ١.

تم تطهير البولييمر الناتج باستخدام نيتروجين (حوالي ٥٠ كجم/ ساعة) لمدة ساعة واحدة، مثبتة باستخدام ٢٢٠٠ جزء بالمليون من Irganox B225، ١٥٠٠ جزء بالمليون ركيمة Ca ٢,٣ % بالوزن من كربون أسود، بناءً على تركيبة البولي إيثيلين النهائية. بالنسبة لإضافة الكربون الأسود تم استخدام دفعة رئيسية. ثم تم قذف الخليط إلى الكريات في قاذف ثنائي البرغي تدور بشكل متقابل CIM90P (مصنّع بواسطة Japan Steel Works). تم تقديم الظروف في الجدول ١.

البلمرة متعددة المراحل للمثال المقارن CE2

تسلسل التفاعل كما تم وصفه أعلاه لـ CE1 تم تكرار مع اختلاف أنه تمت إضافة مرحلة بلمرة أولية. تمت تغذية المحفز والمحفز المشترك ثلاثي إيثيل الألومونيوم إلى وعاء البلمرة الأولية. تم تقديم الظروف والكميات في الجدول ١.

١٥ البلمرة متعددة المراحل للمثال المقارن CE3

تم تكرار البلمرة كما تم وصفه أعلاه لـ CE1 ولكن باستخدام المحفز المتوفر تجارياً Lynx200 بواسطة بي إيه إس إف BASF. مرة أخرى تم استخدام ثلاثي إيثيل الألومونيوم على هيئة محفز مشترك. تم تقديم الظروف والكميات في الجدول ١. كما تم عرضه من البيانات في الجدول ١ يؤدي ذلك المحفز في توازن للخواص مختلف بشكل كبير.

٢٠ تمت الإشارة إلى خواص ومواصفات راتنجات الأساس، تركيبات بولي إيثيلين والمواسير من IE1، IE2 و CE1 إلى CE3 في الجدول ٢.

الكربون الأسود - الدفعة الأساسية (CB-MB):

٣٩,٥ % بالوزن

Elftex TP

٠,١ % بالوزن

Irganox 1010

٦٠,٤ % بالوزن

PE-1

قائمة مواد الإضافة

ركيظة Ca:	تم الحصول عليه من Faci، CAS No.: 1592-23-0
Irganox B 225:	مزيج مادة تثبيت ومضاد للأكسدة، تم الحصول عليه من Ciba، الآن جزء من BASF
Irganox 1010	مضاد للأكسدة Antioxidant، بنثا إريثريتيل - تتراكيس (٣-٣')، ٥'-داي-تيرت. بيوتيل - ٤- هيدروكسي فينيل) - بروبيونات Pentaerythrityl- tetrakis(3-(3',5'-di-tert. butyl-4-hydroxyphenyl)- propionate تم الحصول عليه من Ciba، الآن جزء من BASF CAS No.: 6683-19-8
Elftex TP:	كربون أسود من Cabot CAS No.: 1333-86-4
PE-1:	بوليمر إيثيلين - بيوتيلين مشترك به محتوى مونومر مشترك ١,٧ ٪ بالوزن، MFR ₂ (٢,١٦ كجم، ١٩٠ درجة مئوية، ايزو ١١٣٣) من ٣٠ جم / ١٠ دقائق وكثافة ٩٥٩ كجم / م ^٣

الجدول ١: ظروف البلمرة

CE3	CE2	CE1	IE2	IE1	
c	i	i	i	I	محفز مبتكر (i =) مقارن (c =)
ثلاثي ايثيل الألومونيوم	ثلاثي ايثيل الألومونيوم	ثلاثي ايثيل الألومونيوم	ثلاثي ايثيل الألومونيوم	ثلاثي ايثيل الألومونيوم	المحفز المشترك
غلق	فتح	غلق	فتح	غلق	أداة البلمرة الأولية
	٦٠		٦٠		درجة الحرارة [درجة مئوية]
	٦٢		٦٣		الضغط [بار]
	٨,٣		٥,٦		تغذية المحفز [جم/ ساعة]
	٤,١		٤,٠		تغذية محفز مشترك [جم/ ساعة]

	١١		١١		Ti/Al [مول/ مول]
	٢,٠		٢,٠		تغذية C ₂ [كجم/ ساعة]
	٣,٩		٣,٩٩		تغذية H ₂ [جم/ ساعة]
	٥٠		٤٦		تغذية C ₃ [كجم/ ساعة]
	١,٩		١,٩		معدل الإنتاج [كجم/ ساعة]
	٢,٧		٢,٣		التقسيم Split [% بالوزن]

CE3	CE2	CE1	IE2	IE1	
					المفاعل ذو الحلقة الأول
٩٥	٩٥	٩٥	٩٥	٩٥	درجة الحرارة [درجة مئوية]
٥٨	٥٨	٥٨	٦٢	٦٢	الضغط [بار]
١,٢		١٠,٨		٦,٣	تغذية المحفز [جم/ ساعة]
٢,٢	٤,١	٩,٣	٣٩٧,٥	١٩٩,٤	تغذية محفز مشترك [جم/ ساعة]
١٢	١١	١٠	١١	١١	Ti/Al [مول/ مول]
٤٢	٣٨	٣٩	٢٣	٢٣	تغذية C ₂ [كجم/ ساعة]
١٥٩	١١٤	١١٣	١٠٨	٧٥	تغذية H ₂ [جم/ ساعة]
٩٧	١٢٠	١١٧	٣٧	٨٣	تغذية C ₃ [كجم/ ساعة]
٧٠,٦	٥٢٢	٤٦٨	٤٤٥	٣٧٧	نسبة H ₂ /C ₂ [مول/ كيلو مول]
٣,٨	٣,٤	٣,٦	٤,٢	٣,٦	تركيز C ₂ [% مول]
٥٢,٥	٤٩,٩	٥٢,٠	٢٥,٨	٢٥,٠	التقسيم [% بالوزن]
٣٨١	٥٧٦	٤٥٦	٣٣٢	٢٨٥	MFR ₂ [جم/ ١٠ دقائق]

CE3	CE2	CE1	IE2	IE1	
غير مستخدم					المفاعل ذو الحلقة الثاني:

			٩٥	٩٥	درجة الحرارة [درجة مئوية]
			٥٦	٥٤	الضغط [بار]
			٠,٠	٠,٠	تغذية محفز مشترك [جم/ ساعة]
			٢٣	٢٧	تغذية C ₂ [كجم/ ساعة]
			٦٢	٩٨	تغذية H ₂ [جم/ ساعة]
			٥١٥	٤٩٧	نسبة H ₂ /C ₂ [مول/ كيلو مول]
			٦,٣	٧,٣	تركيز C ₂ [% مول]
			٢٤,٢	٢٧,٧	التقسيم [% بالوزن]
			٤٣١	٣٤٦	MFR ₂ [جم/ ١٠ دقائق]

CE3	CE2	CE1	IE2	IE1	مفاعل الطور الغازي:
٨٥	٨٥	٨٥	٨٥	٨٥	درجة الحرارة [درجة مئوية]
٢٠	٢٠	٢٠	٢٠	٢٠	الضغط [بار]
٠	٠	٠	٠	٠	تغذية محفز مشترك [جم/ ساعة]
٤٦	٣٧	٣٧	٥٥	٥٧	تغذية C ₂ [كجم/ ساعة]
٢٠,٠٠	١,٣٦	٠,٩٧	١,٧٤	٠,١٢	تغذية H ₂ [جم/ ساعة]
١,٧٨	١,٠٥	٠,٩٤	١,٥٣	١,٢٥	تغذية C ₆ [كجم/ ساعة]
٢٤,٠٤	٤,٨٨	٤,١٣	٢,٥١	١,٧٧	نسبة C ₂ /H ₂ [مول/ كيلو مول]
٣٤,٣	٢٣,٩	٢٣,٧	١٧,٤	١١,٦	نسبة C ₂ /C ₆ [مول/ كيلو مول]
٣٩	٢٨	٢٥	٢٨	٢٢	معدل تغذية C ₂ /C ₆ [جم/ كجم PE]
٨,١٣	٠,٨	٢,٧	٢,١٣	٦,١٣	تركيز C ₂ [% مول]
٤٧,٥	٤٧,٤	٤٨,٠	٤٧,٧	٤٧,٣	التقسيم [% بالوزن]
٩,٩٥٠	٩٥٢,٥	٩٥٢,٨	٩,٩٥٣	١,٩٥٤	الكثافة [كجم/ م ^٣]

٠,٧	٠,٥	٠,٧	٥,٠>	٥,٠	محتوى C ₆ [% بالوزن]
-----	-----	-----	------	-----	---------------------------------

CE3	CE2	CE1	IE2	IE1	
					التركيب:
٢٢١	٢٢٠	٢٠٨	٢٢١	٢١٩	التغذية [كجم/ ساعة]
٣٢٨	٣٤٩	٣٣٠	٣٤٩	٣٥٠	سرعة البرغي [لفة بالدقيقة]
٢٣٧	٢١٨	٢١٤	٢٤٦	٢٤٩	دخل الطاقة المحدد [كيلو وات. ساعة/ طن] (مقارنة بالطاقة الكهربائية)
٢٥٩	٢٥٣	٢٥٤	٢٦٨	٢٦١	درجة حرارة الانصهار [درجة مئوية]
١٠٠	١٠٠	١٠٠	١٠٠	١٠٠	درجة حرارة المنطقة ١ [درجة مئوية]
١٥٠	١٥٠	١٥٠	١٥٠	١٥٠	درجة حرارة المنطقة ٢ [درجة مئوية]
٢٥٠	٢٥٠	٢٥٠	٢٥٠	٢٥٠	درجة حرارة المنطقة ٣ [درجة مئوية]
١٨٠	١٨٠	١٨٠	١٨٠	١٨٠	درجة حرارة المنطقة ٤ [درجة مئوية]

الجدول ٢: المواصفات والخواص

CE3	CE2	CE1	IE2	IE1	
					رائنتج الأساس
٢,٩٥١	٩٥٢,٥	٩٥٢,٨	٩٥٤,٥	٩٥٤	الكثافة [كجم/ م ^٣]

CE3	CE2	CE1	IE2	IE1	
					تركيبية البولي إيثيلين
٣,٣	٣,٩	٣,٧	.n.d	٦,٢	PI [باسكال ^{-١}]
١٠٥,٩	٢٥١,٢	٢٣٥,٤	.n.d	٣٩٥,٩	لزوجة المعقد eta عند ٠,٠٥ راد/ ثانية [كيلو باسكال. ثانية]

٩٥٧	١١٦٥	١٢٦٣	.n.d	١١٢٤	لزوجة المعقد eta عند ٣٠٠ راد/ ثانية [كيلو باسكال.ثانية]
٢٨١٩	٣٠٩٦	٢٨٦٧	.n.d	٤٢٩٩	G' (٥ كيلو باسكال) [باسكال]
٩٣٨	٩٩١	٩٧٩	.n.d	١٦١٢	G' (٢ كيلو باسكال) [باسكال]
٦٧	١١٣	٩٤	.n.d	٥٨٤	SHI _{2.7/210}
٢٤	٤٠	٣٢	.n.d	٢٦١	SHI _{1/100}
١٢٩	٢٢٨	١٩٧	.n.d	١٠١٠	SHI _{5/300}

					تركيبية البولي إيثيلين
٩٦٢,٧	٩٦٥,٨	٩٦٤,٠	٩٦٦	٩٦٥,٦	الكثافة
٠,١٩	٠,١٨	٠,١٨	٠,١٥	٠,١٩	MFR ₅ [جم / ١٠ دقائق]
٨,٠	٨,٩	٩,٠	٦,١	٧,٤	MFR _{21.6} [جم / ١٠ دقائق]
٤٢,١	٤٩,٤	٥٠,٠	٤٠,٧	٣٨,٩	FRR _{21/5}
٩٠٠٠	٨٠٠٠	٨٠٠٠		١٠٠٠٠	Mn
١٠٠.٢,٣٦	١٠٠.٢,٤٥	١٠٠.٢,٤٥		١٠٠.٢,٥٥	Mw
١٠ ^٦ .١,٣٣	١٠ ^٦ .١,٤١	١٠ ^٦ .١,٤٢		١٠ ^٦ .٢١٦	Mz
٢٦,٢	٣٠,٦	٣٠,٦		٢٥	(Mn/PD) (Mw
٢,٨	١٠,٨	٦,٤	١,٠	٠,٦	تقدير البقعة البيضاء
-	---	--	+++	+++	تقييم تقدير البقعة البيضاء
					الماسورة
١٤٩٣	١٧١٥	٢٣٧١	*٤٢٩,٥	*٥٤٧,٥	المواسير المحززة (٩,٢ بار / ٨٠ درجة مئوية) [ساعة]
	*٤٦٧	*٢٣٥	*٣٩٩	*٢٦٧	مواسير غير محززة، ١٣ ميغا باسكال / ٢٠ درجة مئوية [ساعة]
	*١٨٧٩	*٣٩٢	*٩٢٢	*١١٥٨	مواسير غير محززة، ١٢,٦ ميغا باسكال / ٢٠ درجة مئوية [ساعة]

	٢٣٩٠	*٢٣٦٠	*١٦١٥	*١٣٦٩	مواسير غير محززة، ٥,٩ ميجا باسكال / ٨٠ درجة مئوية [ساعة]
١٤,٨-	٢٢,٤-	٢٣,١-	.n.d	٢٢,٣-	S4 [T _c / درجة مئوية]
-	++	++	n.d	++	تقدير S4

nd غير محددة

* متوسط قياسين

+++ فائق؛ ++ جيد جداً؛ + جيد؛ ± كافي؛ - ضعيف؛ -- ضعيف جداً؛ --- غير كافي

قائمة التتابع

- ٥ "أ" مرحلة البلمرة المسبقة
- "ب" ايثيلين، مونومرات مشتركة
- "ج" محفز البلمرة
- "د" المحفز المشترك
- "هـ" للبوليمر المسبق بلمرة مفاعل الملاط
- ١٠ "و" دون مرحلة البلمرة المسبقة
- "ز" محفز البلمرة
- تركيب بوليمر مسبق "ح"
- اختيارية مشتركة ايثيلين + مونومرات "ط"
- "ي" المحفز المشترك
- ١٥ "ك" المرحلة الاولى للبلمرة
- "ل" بلمرة مفاعل الملاط الاول للجزء (أ)
- "م" خطوة تطهير اختيارية
- "ن" التركيبة المشتملة على مادة وسيطة اولى (جزء اساسي (أ) + جزء بوليمر مسبق اختياري)
- ٢٠ "س" ايثيلين + مونومرات مشتركة اختيارية
- "ع" المحفز المشترك
- "ف" المرحلة الثانية للبلمرة
- "ص" بلمرة مفاعل الملاط الثاني للجزء (ب)
- "ق" خطوة التطهير

- "ر" التركيبة المشتملة على مادة وسيطة ثانية (جزء اساسي (أ) و (ب) + جزء بوليمر مسبق اختياري)
- "ش" ايثيلين مونومرات مشتركة
- "ت" المرحلة الثالثة من البلورة
- ٥ "ث" لمر مفاعل في الطور الغازي للجزء (ج)
- "خ" راتنج قاعدي متعدد الانمات (١) الاجزاء الاساسية (أ)، (ب) و (ج)؛ (٢) الاجزاء الاساسية (أ)، (ب) و (ج) و جزء بوليمر مسبق
- "ذ" خطوة تركيب
- "ض" تركيبة بولي ايثيلين.

عناصر الحماية

١- تركيبة بولي إيثيلين polyethylene composition تتضمن راتنج أساس base resin له كثافة أكثر من ٩٥٢,٠ كجم/م^٣ وتساوي أو أقل من ٩٥٧,٠ كجم/م^٣، محددة وفقاً لإيزو ١١٨٣-١ : ٢٠٠٤.

٥ حيث يكون للتركيبية معدل تدفق مصهور MFR₅ melt flow rate ، ١٩٠ درجة مئوية، ٥ كجم، من ٠,١٢ إلى ٠,٢١ جم/ ١٠ دقائق ونسبة معدل تدفق FRR_{21/5} flow rate ratio ، تكون عبارة عن نسبة MFR_{21.6} إلى MFR₅، من ٣٠ إلى ٥٥، محددة وفقاً لإيزو ١١٣٣. و يكون للتركيبية مؤشر تشتت متعدد PI polydispersity index ضمن نطاق أعلى من ٤,٩ باسكال^{-١} وتساوي أو أقل من ٩,٠ باسكال^{-١}، يتم تحديدها من خلال قياسات القص الديناميكي dynamic shear measurements التي تتوافق مع إيزو ٦٧٢١-١ وإيزو ٦٧٢١-١٠.

١٠

٢- تركيبة البولي إيثيلين polyethylene composition وفقاً لعنصر الحماية ١، حيث يكون لتركيبية البولي إيثيلين polyethylene composition مؤشر ترقيق قص shear thinning index SHI_{5/300} أكثر من ٢٥٠ وتساوي أو أقل من ١٥٠٠.

١٥ ٣- تركيبة البولي إيثيلين polyethylene composition وفقاً لعنصر الحماية ١ أو ٢ حيث يكون لتركيبية البولي إيثيلين polyethylene composition محتوى من الوحدات المشتقة من هكسين hexene من ٠,٤٥ إلى ٠,٩٥ % بالوزن.

٢٠ ٤- تركيبة البولي إيثيلين polyethylene composition وفقاً لأي من عناصر الحماية السابقة حيث يكون لتركيبية البولي إيثيلين polyethylene composition معامل تخزين G' storage modulus ٢ كيلو باسكال من ١٠٠٠ باسكال إلى ٢٠٠٠ باسكال.

٥- تركيبة البولي إيثيلين polyethylene composition وفقاً لأي من عناصر الحماية السابقة حيث يكون لتركيبية البولي إيثيلين polyethylene composition معدل تدفق مصهور

MFR_{21.6} melt flow rate ، ١٩٠ درجة مئوية، ٢١,٦ كجم، من ٥,٠ إلى ١٣,٠ جم/ ١٠ دقائق، محددة وفقاً لإيزو ١١٣٣.

٥ -٦- تركيبة البولي إيثيلين polyethylene composition وفقاً لأي من عناصر الحماية السابقة، حيث يكون لتركيبه البولي إيثيلين polyethylene composition لزوجة معقد complex viscosity عند ٠,٠٥ راد/ ثانية ٠.05 rad/s * eta تبلغ ٣٠٠ كيلو باسكال. ثانية إلى ٤٥٠ كيلو باسكال. ثانية.

١٠ -٧- تركيبة البولي إيثيلين polyethylene composition وفقاً لأي من عناصر الحماية السابقة، حيث يكون لتركيبه البولي إيثيلين polyethylene composition نسبة بقع بيضاء white spot أقل من ٢,٥٪ وفقاً لإيزو ١٨ ١٠٠٢/٥٥٣-٣-٠.١.

١٥ -٨- تركيبة البولي إيثيلين polyethylene composition وفقاً لأي من عناصر الحماية السابقة، حيث يشتمل راتنج الأساس base resin على الأقل على ثلاث أجزاء بوليمر إيثيلين متجانس أو مشترك ethylene homo- or copolymer (A)، (B) و (C) تكون مختلفة في متوسط وزنها الجزيئي average molecular weight المرجح M_w،

حيث تكون الأجزاء (A) و (B) عبارة عن كلاً من بوليمر إيثيلين متجانس ethylene homopolymer ويكون الجزء (C) عبارة عن بوليمر مشترك copolymer من إيثيلين ethylene وعلى الأقل وحدات مونومر ألفا-أوليفين مشترك alpha-olefin comonomer units مع ٣ إلى ١٢ ذرة كربون carbon atoms،

بالتالي يكون للجزء (A) معدل تدفق مصهور MFR₂ melt flow rate ، ١٩٠°، ٢,١٦ كجم، من ٢٢٠ إلى ٤٠٠ جم/ ١٠ دقائق،

يكون معدل تدفق المصهور MFR₂ melt flow rate ، ١٩٠°، ٢,١٦ كجم، من الأجزاء المجمعة (A) و (B) هو ١,١٠ إلى ١,٣٥ مرة من معدل تدفق المصهور melt flow rate

٢٥ MFR₂ ، ١٩٠°، ٢,١٦ كجم ، من الجزء (A) و

حيث توجد الأجزاء المجمعة combined fractions (A) و (B) بكمية من ٥٠ إلى ٥٥ ٪ بالوزن بالنسبة لراتنج الأساس base resin.

٩- تركيبة بولي إيثيلين polyethylene composition يمكن الحصول عليها بواسطة عملية متعددة المراحل multistage process، العملية متعددة المراحل multistage process تشتمل على

(أ) بلمرة إيثيلين ethylene في وجود

(i) محفز Ziegler Natta catalyst مدعوم على سيليكات silica له تركيبة مولارية molar composition من المحفز catalyst الذي يتضمن

Al	١,٣٠ إلى ١,٦٥ مول/كجم سيليكات silica،	١٠
Mg	١,٢٥ إلى ١,٦١ مول/كجم سيليكات silica،	
Ti	٠,٧٠ إلى ٠,٩٠ مول/كجم سيليكات silica	

وله متوسط حجم جسيم (D50) mean particle size من ٧ إلى ١٥ ميكرو متر؛

(ii) في مفاعل ذو حلقة loop reactor أول في وجود مركب ألكيل ألومينيوم alkyl

١٥ aluminium compound وعامل نقل سلسلة chain transfer agent للحصول على مادة

وسيطه intermediate material أولى، المادة الوسيطة intermediate material الأولى

لها معدل تدفق مصهور MFR₂ melt flow rate (١٩٠ درجة مئوية، ٢,١٦ كجم) من ٢٢٠ إلى ٤٠٠ جم/ ١٠ دقائق؛ و

(ب) نقل منتج التفاعل يتضمن المادة الوسيطة intermediate material الأولى المذكورة إلى

٢٠ مفاعل ذو حلقة loop reactor ثاني

(i) تغذية إيثيلين ethylene إلى المفاعل ذو الحلقة loop reactor الثاني

(ii) بلمرة إضافية للمادة الوسيطة intermediate material الأولى المذكورة

للحصول على مادة وسيطة intermediate material ثانية، المادة الوسيطة intermediate

material الثانية لها معدل تدفق مصهور MFR₂ melt flow rate (١٩٠°، ٢,١٦ كجم) من

٢٥ ١,١٠ إلى ١,٣٥ مرة من معدل تدفق المصهور MFR₂ melt flow rate (١٩٠°، ٢,١٦ كجم)

من المادة الوسيطة intermediate material الأولى المذكورة؛ و

(ج) نقل منتج التفاعل reaction product الذي يتضمن المادة الوسيطة intermediate material الثانية المذكورة إلى مفاعل بطور غاز gas phase reactor

(i) تغذية إيثيلين ethylene ومونومر مشترك comonomer إلى مفاعل الطور الغازي gas phase reactor

- ٥ (ii) بلمرة إضافية للمادة الوسيطة intermediate material الثانية المذكورة للحصول على راتنج الأساس base resin له كثافة أكثر من ٩٥٢,٠ كجم/م^٣ وتساوي أو أقل من ٩٥٧,٠ كجم/م^٣، محددة وفقاً لإيزو ١١٨٣-١ : ٢٠٠٤،
- (د) قذف راتنج الأساس base resin بالتوافق مع مواد تثبيت stabilizers وكربون أسود carbon black في تركيبة البولي إيثيلين polyethylene composition حيث يكون للتركيبية معدل تدفق مصهور MFR₅ melt flow rate (١٩٠ درجة مئوية، ٥ كجم) من ٠,١٢ إلى ٠,٢١ جم/ ١٠ دقائق ونسبة معدل تدفق FRR_{21/5} flow rate ratio، تكون عبارة عن نسبة MFR_{21.6} إلى MFR₅، من ٣٠ إلى ٥٥، محددة وفقاً لإيزو ١١٣٣، ومؤشر تشتت متعدد polydispersity index ضمن نطاق أعلى من ٤,٩ باسكال^{-١} وتساوي أو أقل من ٩,٠ باسكال^{-١}، يتم تحديدها من خلال قياسات القص الديناميكي dynamic shear measurements التي تتوافق مع إيزو ٦٧٢١-١ وإيزو ٦٧٢١-١٠. ١٥

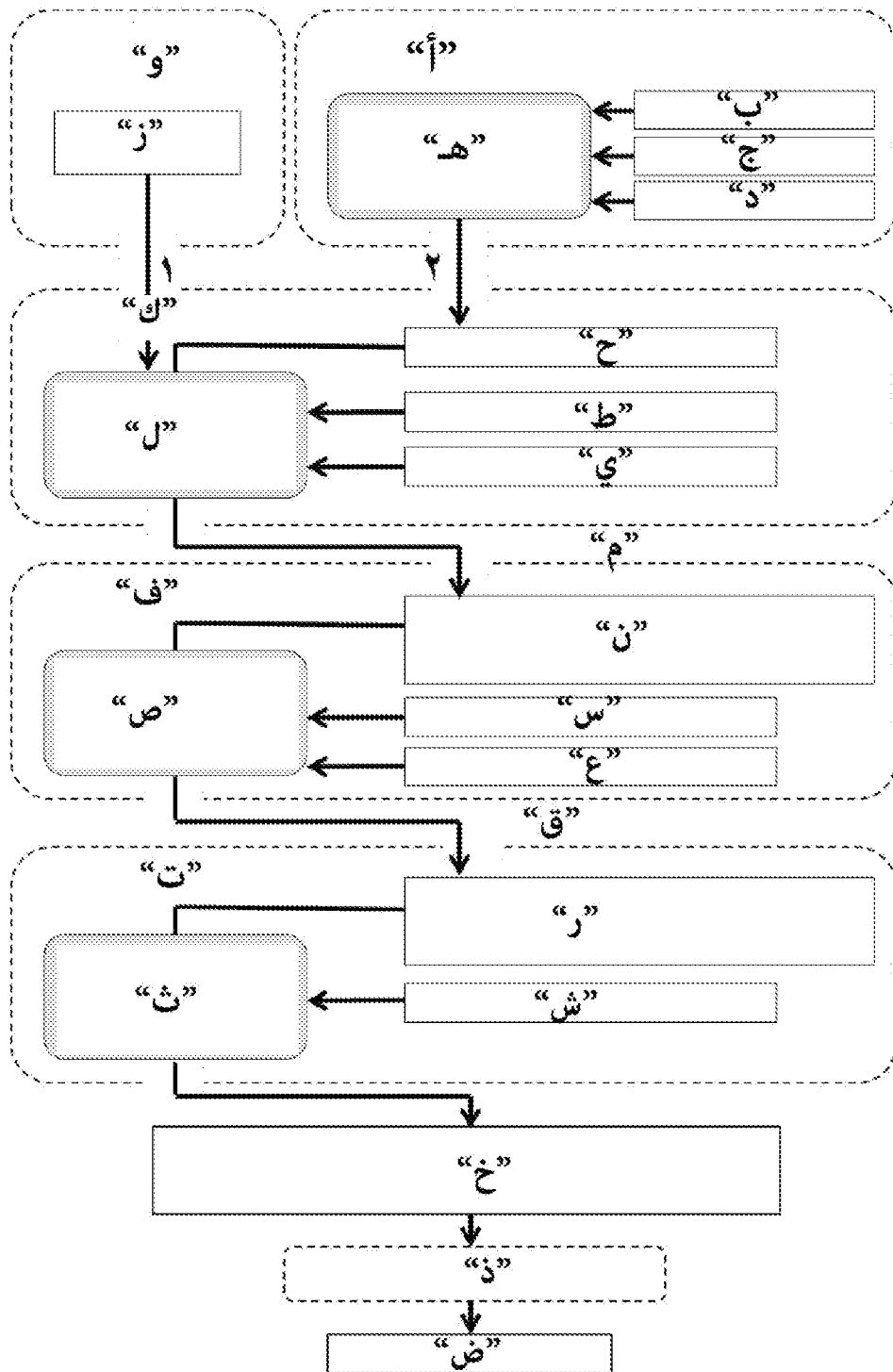
١٠- منتج تشتمل على تركيبة البولي إيثيلين polyethylene composition وفقاً لأي من عناصر الحماية ١ إلى ٩.

٢٠ ١١- المنتج وفقاً لعنصر الحماية ١٠ عبارة عن ماسورة أو تركيب مواسير pipe fitting.

- ١٢- الماسورة وفقاً لعنصر الحماية ١١ لها مقاومة ضغط pressure resistance على الأقل ١٠٠ ساعة، محددة وفقاً لإيزو ١١٦٧-١ : ٢٠٠٦ عند ضغط إطار hoop stress ١٣,٠ ميجا باسكال و ٨٠ درجة مئوية و/ أو مقاومة ضغط pressure resistance على الأقل ١٠٠٠ ساعة، محددة وفقاً لإيزو ١١٦٧-١ : ٢٠٠٦ عند ضغط إطار hoop stress ٥,٩ ميجا باسكال و ٨٠ درجة مئوية. ٢٥

١٣- الماسورة وفقاً لعناصر الحماية ١٠ أو ١١ لها درجة حرارة حرجة critical temperature S4 تبلغ -١٥,٠ درجة مئوية أو أقل.

١٤. تركيبة البولي إيثيلين polyethylene composition يتم استخدامها وفقاً لأي من
٥ عناصر الحماية ١ إلى ٩ لإنتاج منتج.



شکل ١

مدة سريان هذه البراءة عشرون سنة من تاريخ إيداع الطلب

وذلك بشرط تسديد المقابل المالي السنوي للبراءة وعدم بطلانها أو سقوطها لمخالفتها
لأي من أحكام نظام براءات الاختراع والتصميمات التخطيطية للدوائر المتكاملة والأصناف النباتية
والنماذج الصناعية أو لائحته التنفيذية

صادرة عن

مدينة الملك عبدالعزيز للعلوم والتقنية ، مكتب البراءات السعودي

ص ب ٦٠٨٦ ، الرياض ١١٤٤٢ ، المملكة العربية السعودية

بريد الكتروني: patents@kacst.edu.sa