بسم الله الرحمن الرحيم

مدينة الملك عبدالعزيز للعلوم والتقنية KACST

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 ١٤٢٥/٠٥/٢٩هـ، واستناداً لأحكام اللائحة التنفيذية له الصادرة بالقرار الإداري رقم ٣٦٠٧٣٢٩-٢-١٦١ وتاريخ ١٤٣٦/١٢/٣٠ هـ، يقرر منح:

ريليانس اندستريز ليمتد

RELIANCE INDUSTRIES LIMITED

براءة اختراع رقم ٥١١٥

بتاريخ ١٤٣٨/٠١/٢٩هـ الموافق ٢٠١٦/١٠/٣٠ م

عن الاختراع المسمى/ حفاز أولي جديد أساسه فلز انتقالي وعملية لتحضيره

A novel transition metal based pro-catalyst and a process for its preparation

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

المشرف العام على مكتب البراءات السعودي

م. سامي بن علي السديس

مدينة الملك عبدالعزيز للعلوم والتقنية KACST

[19] المملكة العربية السعودية SA
مدينة الملك عبدالعزيز للعلوم والتقنية

[11] رقم البراءة: ٥١١٥
[45] تاريخ المنح: ١٤٣٨/٠١/٢٩ هـ
الموافـــق: ٢٠١٦/١٠/٣٠ م

[12] براءة اختراع

[72] اسم المخترع: ماهويا باغوي، يوغيش بوباتراو باتيل، فيرالكومار باتيل، كريشنا رينغاناث سارما، راكش فاير جاسرا، آجيت بيهاري ماثيور، سوكيتو فاكيل

[73] مالك البراءة: ريليانس اندستريز ليمتد
عنوانه: ماكر تشامبرز آي في، ناريمان بوينت، مومباي، ٤٠٠٠٢١ ماهاراشترا، الهند
جنسيته: هندية

[74] الوكيل: سعود محمدالشواف للمحاماة والإستشارات القانونية

[21] رقم الطلب: ٥١٥٣٧٠٠٠٨

[22] تاريخ دخول المرحلة الوطنية: ١٤٣٧/٠١/٠٢ هـ
الموافق: ٢٠١٥/١٠/١٥ م
تاريخ الإيداع للطلب الدولي: ٢٠١٤/٠٤/١٥ م

[86] رقم الطلب الدولي: PCT/IN2014/000234
[87] رقم النشر الدولي: WO/2014/170913
تاريخ النشر الدولي: ٢٠١٤/١٠/٢٣ م

[30] بيانات الأسبقية:

IN	٢٠١٣/١٤٤٠	٢٠١٣/٠٤/١٧ م

[51] التصنيف الدولي (IPC^8):
C07C 211/54, C07F 15/02

[56] المراجع:

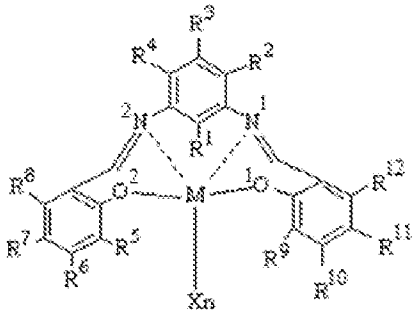
US	٥٦٣٧٧٣٩	١٩٩٧/٠٦/١٠ م
US	١٠١٦٥٩٦٢٨	٢٠١٠/٠٣/٠٣ م
CN	١٠٢٩٣٦٣٠١	٢٠١٣/٠٢/٢٠ م

اسم الفاحص: عذاري بنت عبدالله النصار

[54] اسم الاختراع: حفاز أولي جديد أساسه فلز انتقالي وعملية لتحضيره

A novel transition metal based pro-catalyst and a process for its preparation

[57] الملخص: يتعلق الاختراع الحالي بحفاز أولي pro-catalyst أساسه فلز انتقالي transition metal يتم تمثيله بالصيغة I:



الصيغة I

حيث، يكون للبدائل المعاني المحددة في المواصفة. ويتعلق الاختراع الحالي أيضاً بعملية لتحضير الحفاز الأولي الذي أساسه فلز انتقالي الممثل بالصيغة I وتركيب الحفاز الناتج منه. ويتعلق الاختراع الحالي أيضاً بعملية لبلمرة الأولفينات olefins عن طريق استخدام تركيب الحفاز المشتمل على الحفاز الأولي الذي أساسه فلز انتقالي الممثل بالصيغة I.

عدد عناصر الحماية (١٩)، عدد الأشكال (٧)

حفاز أولي جديد أساسه فلز انتقالي وعملية لتحضيره

A novel transition metal based pro-catalyst and a process for its preparation

الوصف الكامل

خلفية الاختراع

يتعلق الاختراع الحالي بحفاز أولي pro-catalyst وعملية لتحضيره. كما يتعلق الاختراع الحالي كذلك باستخدام الحفاز الأولي المذكور في تفاعلات البلمرة polymerization reactions.

تمتلك متعددات الأولفين مرتفعة الوزن الجزيئي high molecular weight polyolefins خواص فيزيائية physical properties مثل مقاومة سحج abrasion resistance مرتفعة، مقاومة صدم impact strength مرتفعة ومعامل احتكاك coefficient of friction منخفض. ولذلك فإن متعددات الأولفين polyolefins مرتفعة الوزن الجزيئي الموجودة بأشكال مختلفة مثل الألياف fibre، الصفائح sheet، المواد الحيوية bio-material، الأسلاك wire والكابلات cable عليها طلب كبير. وقد شهدت متعددات الأولفين polyolefins التي لها وزن جزيئي أعلى من ١ مليون غم/مول، والتي عادةً ما يشار إليها بـ متعددات أولفين ذات وزن جزيئي مرتفع للغاية ultra-high molecular weight polyolefins إقبالاً في تطبيقات متعددة في مجالات مختلفة تتفاوت ما بين المواد الطبية الحيوية bio-medicals والمواد القذائفية ballistic materials. وتظهر متعددات الأولفين polyolefins ذات الوزن الجزيئي المرتفع للغاية التي تكون السلاسل البوليمرية polymer chains فيها بأقل تشابك least entangled (أقصى فك تشابك disentanglement للسلاسل) بنية مسامية porous morphology، تبلورية crystallinity مرتفعة وتطبيقات ملفتة في حالة الصلابة عند درجة حرارة أقل من درجة حرارة الانصهار melt temperature، مما يجعلها ملائمة للتطبيقات الطبية الحيوية biomedical applications مثل الدعامات البوليمرية polymeric supports المستخدمة في عملية تجديد واستبدال الأنسجة ثلاثي الأبعاد three-dimensional regeneration and substitution of tissues بواسطة زرع الأعضاء الاصطناعية artificial prosthesis، إلى جانب تطبيقات في الدفاع defence والتي تتطلب مقاومة صدم مرتفعة.

ومن المعروف أن متعددات الأولفين polyolefins يتم تصنيعها باستخدام تقنية البلمرة المحفزة بفلز انتقالي transition metal-catalysed polymerization technology. وعادة ما تكون الحفازات catalysts المستخدمة في تصنيع متعددات الأولفين polyolefins عبارة عن حفازات زيغلر-ناتا Ziegler–Natta catalysts غير متجانسة heterogeneous متعددة المواقع multi-site. ومع التقدم في تقنية البلمرة، تم استخدام الحفازات أحادية الموقع single-site catalysts أو حفازات المتالوسين metallocene catalysts التي تحتوي على فلز من المجموعة (IV) بشكل متزايد لتصنيع متعددات الأولفين polyolefins. ويتم تصميم حفازات أحادية الموقع وحفازات متالوسين metallocene على نحو متواصل لمواءمة متطلبات عملية التصنيع الحيوية vital manufacturing process. ويتم إجراء تحسين في الحفاز للحصول على توسيخ fouling معدوم أو معدوم تقريباً للمعدات equipment المستخدمة والحفاظ على فعالية الحفاز catalyst activity. ويتطلب تطوير مثل هذا الحفاز بقدرة مركبة composite capability لإضفاء خواص مرغوبة متنوعة على المنتج النهائي final product اختيار دقيق لمتراكب الحفاز catalyst complex. وعلاوة على ذلك، يتم اختيار ربيطة ligand ملائمة لتتراكب مع المكون الفلزي metal component للحفاز بحيث تُضفي الخواص المطلوبة على المنتج النهائي.

على سبيل المثال، يشمل تفاعل بلمرة الإثيلين ethylene المحفز بواسطة حفاز متجانس homogeneous أحادي الموقع تبادل الإلكترونات electron exchange بين ربيطة وفلز. ولقد ورد في النشرات العلمية أن بنية الربيطة ligand structure تلعب دوراً في تحديد فعالية الحفازات إلى جانب نوعيتها الفراغية stereo-specificity. وتكون الربيطات بطبيعتها مرنة إلكترونياً electronically flexible وبالتالي تفي بمتطلبات إضفاء الفعالية المرتفعة لمتراكب الحفاز الناتج إلى جانب تكييف الحفاز للحصول على خواص مرغوبة من الوزن الجزيئي molecular weight، المسامية porosity، البنية morphology، الكثافة الحجمية bulk density والتبلورية المرتفعة للبوليمر الناتج.

وقد أدّى البحث المتواصل إلى اكتشاف عدد من الحفازات الفعّالة بدرجة عالية highly active catalysts لبلمرة الإثيلين ethylene، تشمل متراكبات من فلز انتقالي بدائي early transition metal وربيطة فنوكسي-إيمين phenoxy-imine (حفازات FI)، متراكبات من فلز انتقالي من المجموعة IV وربيطة بيروليد-إيمين pyrrolide-imine (حفازات PI)، متراكبات من Ti

وربيطة إندوليد-إيمين indolide-imine (حفازات II)، متراكبات من فلز انتقالي من المجموعة (IV) وربيطة فنوكسي-إيمين phenoxy-imine (حفازات IF)، متراكبات من Ti وربيطة فنوكسي-إيثر phenoxy-ether (حفازات FE)، متراكبات من فلز انتقالي لاحق late transition metal وربيطة إيمين-بيريدين imine-pyridine (حفازات IP) ومتراكبات من Ta وربيطة بورات ثلاثي (بيرازوليل) tris(pyrazolyl) borate (حفازات PB). وتُوصف أدناه بعض من التقنيات السابقة.

تكشف براءة الاختراع الكندية رقم ١٠١٢٨٠٠٣١ عن عملية لتحضير نظام حفاز catalyst system يشتمل على ربيطة ٥، ٥-أيزوبروبيليدين-ثنائي (٣-ثث-بيوتيل-هيدروكسي بنزالدهيد) إيمين 5,5-isopropylidene - bis (3-tert-butyl-hydroxybenzaldehyde) imine متراكبة مع فلز انتقالي. ويتم تحضير نظام الحفاز عن طريق مفاعلة ربيطة ٥، ٥-أيزوبروبيليدين-ثنائي (٣-ثث-بيوتيل-هيدروكسي بنزالدهيد) 5,5-isopropylidene - bis (3 - tert- butyl – hydroxybenzaldehyde) مع أحادي أمين mono-amine للحصول على ربيطة يتم مراكبتها لاحقاً مع مركب من فلز انتقالي transition metal compound.

وتكشف براءة الاختراع الكندية رقم ١٠١٠٨٩٠٠٦ عن مركب من نوع كربوثنائي إيميد carbodiimide ثنائي النواة binuclear مرتبط جسرياً مع ساليسيلالدهيد salicylaldehyde أساسه النيكل nickel. وينتج عن الحفاز الذي أساسه النيكل nickel الذي تم الكشف عنه في براءة الاختراع الكندية رقم ١٠١٠٨٩٠٠٦ عند استخدامه في تفاعل البلمرة أوليغمرات من الإثيلين ethylene oligomers وبوليمر من الإثيلين ethylene بوزن جزيئي بمدى محدود يصل إلى ١٠٠٠٠٠ فقط.

وتكشف مقالة عنوانها " Arene-bridged salicylaldimine-based binuclear neutral Nickel(II) complexes: Synthesis and ethylene polymerization activities" منشورة في مجلة Organometallics 2007, 26, 617-625 عن حفاز أساسه نيكل nickel يحتوي على ربيطة من نوع [O, N].

وتكشف مقالة أخرى عنوانها " Ethylene and propylene polymerization behaviour of a series of bis(phenoxy–imine)titanium complexes" باسم المؤلف ريكو فورویاما Rieko Furuyama ومعاونيه، المنشورة في مجلة Molecular Catalysis A: Chemical 200 (2003) 31–42، عن حفازات أساسها تيتانيوم titanium based catalysts تستخدم لبلمرة الإثيلين ethylene

والبروبيلين propylene. ويتم مراكبة الربيطة الناتجة بواسطة مفاعلة ٣-ثث-بيوتيل ساليسيألدهيد 3-t-butyl salicyaldehyde/ ٣، ٥-ثنائي-ثث-بيوتيل ساليسيألدهيد 3, 5-di-t-butyl salicyaldehyde وأحادي-أمين mono-amine مع هاليد التيتانيوم titanium halide لتحضير الحفاز.

وتكشف مقالة أخرى أيضاً بعنوان " Transition Metal Complexes of Tetradentate and Bidentate Schiff bases as Catalysts for Ethylene Polymerization: Effect of Transition Metal and Cocatalyst."، باسم المؤلف مارزينا بيالك Marzena Białek ومعاونيه، والمنشورة في مجلة Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, Vol. 47, 565–575 (2009) عن حفاز أساسه فلزات انتقالية مثل الفاناديوم vanadium، التيتانيوم titanium والزركونيوم zirconium. ويتم تحضير متراكب ربيطة الحفاز عن طريق مفاعلة أورثو-فنيلين ثنائي أمين ortho-phenylene diamine و ساليسيألدهيد salicyaldehyde الذي يتم مراكبته لاحقاً مع الفلز الانتقالي للحصول على الحفاز.

ويكشف طلب براءة الاختراع الدولي رقم ٢٠١٣١١٨١٤٠ عن حفاز بلمرة غير متجانس heterogeneous polymerization catalyst ثابت كيميائياً chemically immobilized يحتوي على ربيطة ساليسيألدهيد إيمين salicyaldehyde imine متراكبة مع مركب الفلز الانتقالي الذي يُحمل بواسطة مادة حاملة غير عضوية تحمل مجموعات وظيفية functionalized inorganic support.

وتكشف المقالة التي عنوانها "A Novel Catalyst for Olefin Polymerization " باسم الأستاذ الدكتور إبراهيم إم. النجار، المنشورة في المؤتمر السعودي الدولي لتقنيات البتروكيماويات The Saudi International Petrochemical Technologies Conference، ٢٠١١ عن حفاز أساسه فلز انتقالي يستخدم بارا-فنيلين ثنائي أمين para-phenylene diamine لتحضير متراكب الربيطة.

وتم أيضاً الكشف عن حفازات FI في مقالة بعنوان FI Catalysts for Olefin Oligomerization and Polymerization Principles and Practice باسم المؤلف تيرونوري فوجيتا Terunori Fujita.

إن بعضاً من الحفازات وفقاً للتقنية السابقة تعتبر أقل فعالية في بلمرة الأولفينات olefins للحصول على بوليمرات ذات وزن جزيئي في مدى الـ ١ مليون غم/مول. وعلاوة على ذلك، لقد شكّلت جانبية حركيات التفاعل السريعة rapid reaction kinetics profile التي أظهرتها الحفازات

المعروفة في التقنية السابقة تحت درجة الحرارة المحيطة ambient temperature و ضغط مرتفع high pressure بالاقتران مع الطبيعة النشطة لبعض الحفازات تحدياً فيما يتعلق بتنظيم الوزن الجزيئي للبوليمر. وتتفاقم مشكلة تنظيم الوزن الجزيئي بشكل إضافي عند الحصول على بوليمرات ذات وزن جزيئي منخفض في المدى من ١ مليون غم/مول إلى ٦ مليون غم/مول بسبب حركيات التفاعل التي يتعذر التحكم بها uncontrollable reaction kinetics. وتؤدي عموماً إلى زيادة درجة حرارة التفاعل إلى قيمة أعلى بكثير من ٦٥°م والذي إن لم يتم معالجته بشكل فعال فسوف يؤدي إلى تشكيل قطع من البوليمر polymer lumps في كتلة التفاعل reaction mass. ويُؤدي هذا في النهاية إلى توسيخ وحدة البلمرة polymerization unit. وبالتالي، فإن استخدام الحفازات المعروفة في التقنية السابقة يؤدي في النهاية إلى زيادة التكلفة التشغيلية operational cost لعملية البلمرة بسبب الحاجة لإجراء الصيانة بشكل متكرر frequent maintenance.

ولذلك، ثمة حاجة لتطوير حفاز لاستخدامه في تفاعلات بلمرة له خواص محسنة من حيث التحكم بحركيات التفاعل reaction kinetic control، أقل تكلفة تشغيلية least operational cost وتنظيم الوزن الجزيئي molecular weight regulation.

الأهداف:

سيتم أدناه وصف بعض أهداف الاختراع الحالي.

يتمثل هدف الاختراع الحالي في تخفيف مشكلة واحدة أو أكثر من مشكلات التقنية السابقة أو على الأقل توفير بديل مفيد.

ويتمثل هدف آخر للاختراع الحالي في توفير حفاز أولي أساسه فلز انتقالي.

ويتمثل هدف آخر كذلك للاختراع الحالي في توفير حفاز أولي أساسه فلز انتقالي يتم استخدامه لبلمرة الأولفينات olefins لإنتاج متعددات أولفين polyolefins ذات وزن جزيئي مرتفع للغاية.

ويتمثل هدف آخر كذلك للاختراع الحالي في توفير حفاز أولي أساسه فلز انتقالي بتحكم محسَّن في حركيات التفاعل مما يؤدي لوزن جزيئي متحكم به للبوليمر.

ويتمثل هدف آخر كذلك للاختراع الحالي في توفير حفاز أولي أساسه فلز انتقالي بتحكم محسَّن في حركيات التفاعل لتفادي توسيخ وحدة البلمرة.

ويتمثل هدف آخر كذلك للاختراع الحالي في توفير عملية لتحضير حفاز أولي أساسه فلز انتقالي تكون بسيطة simple واقتصادية economic.

ويتمثل هدف آخر كذلك للاختراع الحالي في توفير عملية لبلمرة الأولفينات olefins تستخدم حفاز أولي أساسه فلز انتقالي.

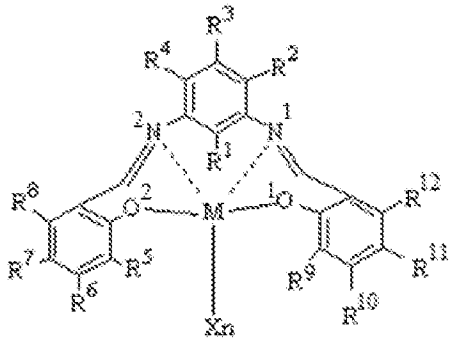
ويتمثل هدف آخر كذلك للاختراع الحالي في توفير حفاز أولي ملائم لكل من عمليات البلمرة المتجانسة وغير المتجانسة.

ويتمثل هدف آخر للاختراع الحالي في توفير تركيب حفاز catalyst composition يشتمل على الحفاز الأولي.

وستتضح أهداف ومزايا أخرى للاختراع الحالي من الوصف التالي الذي لا يقصد منه تحديد نطاق الاختراع الحالي.

الوصف العام للاختراع

في أحد جوانب الاختراع الحالي، يتم تزويد حفاز أولي أساسه فلز انتقالي يتم تمثيله بالصيغة I:



أ.

ب. الصيغة I

حيث تكون المجموعات R^1، R^2، R^4، R^6، R^8، R^{10} و R^{12} متماثلة أو مختلفة، وتُختار كل على حدة من المجموعة المكونة من هيدروجين hydrogen، أريل aryl، أريل غير متجانس hetero-aryl وهاليد halide؛

R^5 و R^9 يمثلان مجموعات ألكيل ثالثي tertiary alkyl؛

R^7 و R^{11} متماثلان أو مختلفان ويختاران كل على حدة من المجموعة المكونة من

هيدروجين hydrogen ومجموعة ألكيل ثالثي tertiary alkyl؛

R^3 يختار على حدة من المجموعة المكونة من هيدروجين hydrogen، هالوجين halogen، ألكوكسي alkoxy، أريلوكسي aryloxy، مجموعة كربوكسيلية carboxylic ومجموعة كبريتونية sulphonic؛

M يمثل فلزاً انتقالياً يختار من المجموعة المكونة من هفنيوم Hafnium (Hf)، منغنيز Manganese (Mn)، حديد Iron (Fe)، رينيوم Rhenium (Re)، تنغستن Tungsten (W)، نيوبيوم Niobium (Nb)، تنتالوم Tantalum (Ta)، فاناديوم (V)، وتيتانيوم Titanium (Ti)؛

X يمثل هاليد halide يختار من المجموعة المكونة من Cl، Br و I؛ و

n يمثل عدداً صحيحاً يبلغ ٢.

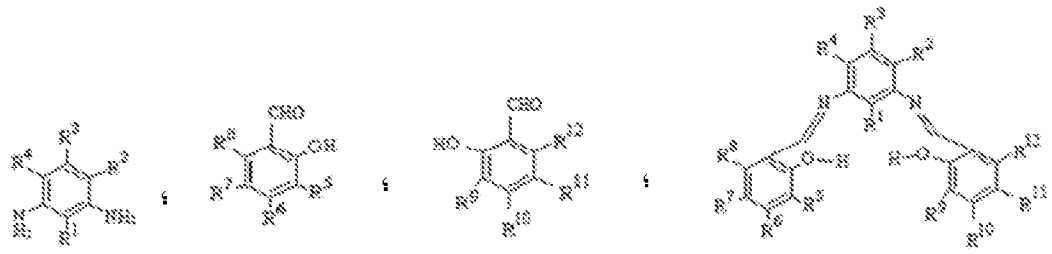
وعادة، يتكون الحفاز الأولي المذكور من مجموعة من البدائل substituents تختار من المجموعة المكونة من:

i. R^1، R^2، R^3، R^4، R^6، R^7، R^8، R^{10}، R^{11} و R^{12} التي تكون عبارة عن هيدروجين hydrogen؛ R^5 و R^9 اللذان يكونان عبارة عن مجموعات بيوتيل ثالثي tertiary butyl؛ M الذي يكون عبارة عن تيتانيوم Titanium (Ti)؛ X الذي يمثل Cl و n الذي يمثل عدداً صحيحاً يبلغ ٢؛ و

ii. R^1، R^2، R^3، R^4، R^6، R^8، R^{10} و R^{12} التي تكون عبارة عن هيدروجين hydrogen؛ R^5، R^9، R^7 و R^{11} التي تكون عبارة عن مجموعات بيوتيل ثالثي tertiary butyl؛ M الذي يكون عبارة عن تيتانيوم Titanium (Ti)؛ X الذي يمثل Cl و n الذي يمثل عدداً صحيحاً يبلغ ٢.

ووفقاً لجانب آخر للاختراع الحالي، يتم توفير عملية لتحضير الحفاز الأولي الذي أساسه فلز انتقالي، حيث تشمل العملية المذكورة:

i. مفاعلة ثنائي أمين عطري aromatic diamine بالصيغة (II) وساليسيلالدهيد salicylaldehyde يحمل بدائل واحد على الأقل بالصيغة (IIIb/IIIa) للحصول على ربيطة إيمين imine التي تمثل قاعدة شيف Schiff base بالصيغة (IV)،



الصيغة (II) الصيغة (IIIa) الصيغة (IIIb) الصيغة (IV)

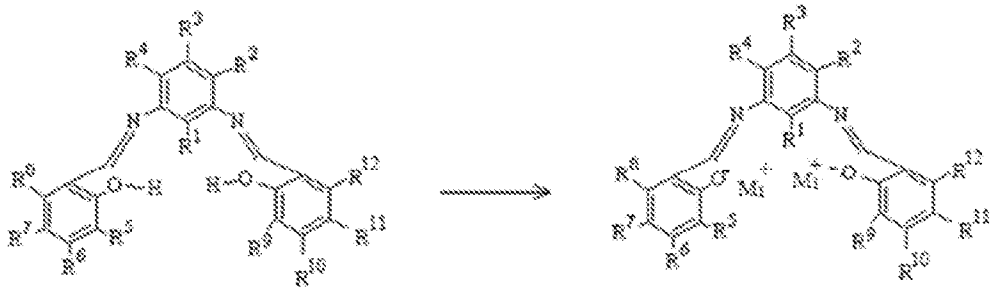
حيث تكون المجموعات R^1، R^2، R^4، R^6، R^8، R^{10} و R^{12} متماثلة أو مختلفة، وتُختار كل على حدة من المجموعة المكونة من هيدروجين hydrogen، أريل aryl، أريل غير متجانس hetero-aryl وهاليد halide؛

R^5 و R^9 يمثلان مجموعات ألكيل ثالثي tertiary alkyl؛

R^7 و R^{11} متماثلان أو مختلفان ويختاران كل على حدة من المجموعة المكونة من هيدروجين hydrogen ومجموعة ألكيل ثالثي tertiary alkyl؛

R^3 يختار على حدة من المجموعة المكونة من هيدروجين hydrogen، هالوجين halogen، ألكوكسي alkoxy، أريلوكسي aryloxy، مجموعة كربوكسيلية carboxylic ومجموعة كبريتونية sulphonic، و

ii. بشكل اختياري، إدخال أيون فلز قلوي alkali metal ion في ربيطة الإيمين imine التي تمثل قاعدة شيف Schiff base بالصيغة (IV) باستخدام عامل إدخال أيون فلز قلوي alkali metal ion introducing agent للحصول على ملح فلز قلوي alkali metal salt من ربيطة الإيمين imine التي تمثل قاعدة شيف Schiff base بالصيغة (V)، و



الصيغة (IV) الصيغة (V)

حيث تكون المجموعات R^1، R^2، R^4، R^6، R^8، R^{10} و R^{12} متماثلة أو مختلفة، وتُختار كل على حدة من المجموعة المكونة من هيدروجين hydrogen، أريل aryl، أريل غير متجانس hetero-aryl وهاليد halide؛

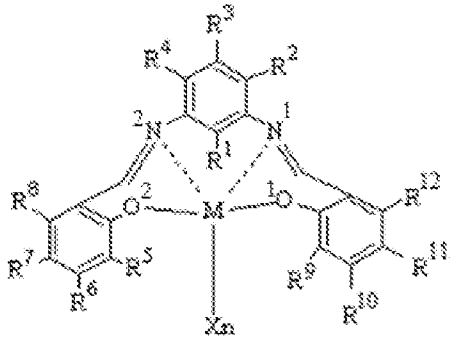
R^5 و R^9 يمثلان مجموعات ألكيل ثالثي tertiary alkyl؛

R^7 و R^{11} متماثلان أو مختلفان ويختاران كل على حدة من المجموعة المكونة من هيدروجين hydrogen ومجموعة ألكيل ثالثي tertiary alkyl؛

R^3 يختار على حدة من المجموعة المكونة من هيدروجين hydrogen، هالوجين halogen، ألكوكسي alkoxy، أريلوكسي aryloxy، مجموعة كربوكسيلية carboxylic ومجموعة كبريتونية sulphonic؛ و

M_1 يمثل أيون فلز قلوي لعامل إدخال أيون الفلز القلوي، و

iii. استخلاب chelating ربيطة الإيمين imine التي تمثل قاعدة شيف Schiff base بالصيغة IV أو ملح فلز قلوي لربيطة الإيمين imine التي تمثل قاعدة شيف Schiff base بالصيغة (V) مع هاليد الفلز الانتقالي transition metal halide للحصول على الحفاز الأولي الذي أساسه فلز انتقالي الممثل بالصيغة I:



الصيغة I

حيث تكون المجموعات R^1، R^2، R^4، R^6، R^8، R^{10} و R^{12} متماثلة أو مختلفة، وتُختار كل على حدة من المجموعة المكونة من هيدروجين hydrogen، أريل aryl، أريل غير متجانس hetero-aryl وهاليد halide؛

R^5 و R^9 يمثلان مجموعات ألكيل ثالثي tertiary alkyl؛

R^7 و R^{11} متماثلان أو مختلفان ويختاران كل على حدة من المجموعة المكونة من هيدروجين hydrogen ومجموعة ألكيل ثالثي tertiary alkyl؛

R^3 يختار على حدة من المجموعة المكونة من هيدروجين hydrogen، هالوجين halogen، ألكوكسي alkoxy، أريلوكسي aryloxy، مجموعة كربوكسيلية carboxylic ومجموعة كبريتونية sulphonic؛

M يمثل فلزاً انتقالياً يختار من المجموعة المكونة من هفنيوم Hafnium (Hf)، منغنيز Manganese (Mn)، حديد Iron (Fe)، رينيوم Rhenium (Re)، تنغستن Tungsten (W)، نيوبيوم Niobium (Nb)، تنتالوم Tantalum (Ta)، فاناديوم (V)، وتيتانيوم Titanium (Ti)؛

X يمثل هاليد halide يختار من المجموعة المكونة من Cl، Br و I؛ و

n يمثل عدداً صحيحاً يبلغ ٢.

وعادة تكون نسبة ربيطة الإيمين imine التي تمثل قاعدة شيف Schiff base بالصيغة IV أو ملح الفلز القلوي لربيطة الإيمين imine التي تمثل قاعدة شيف Schiff base بالصيغة (V) إلى هاليد الفلز الانتقالي transition metal halide ١:١.

وعادة، يتم إجراء الخطوة (i) في وجود مركب واحد على الأقل يختار من المجموعة المكونة من حمض بارا-تولوين كبريتونيك p-toluene sulfonic acid وحمض كبريتيك sulphuric acid في وسط سائل liquid medium واحد على الأقل يختار من المجموعة المكونة من تولوين toluene، زيلين xylene، هكسان hexane، ميثانول methanol وإيثانول ethanol عند درجة حرارة تتراوح من ٤٠°م إلى درجة غليان boiling point الوسط السائل.

وعادة، يكون الساليسيلالدهيد الذي يحمل بدائل substituted salicylaldehyde عبارة عن مركب واحد على الأقل يختار من المجموعة المكونة من ٣-ثث-بيوتيل-ساليسيلالدهيد 3-tert-butyl salicylaldehyde و ٣، ٥-ثنائي-ثث-بيوتيل ساليسيلالدهيد 3,5-di-tert-butyl salicylaldehyde.

وعادة، يكون الساليسيلالدهيد الذي يحمل بدائل substituted salicylaldehyde بالصيغة (IIIa) و الساليسيلالدهيد الذي يحمل بدائل substituted salicylaldehyde بالصيغة (IIIb) متماثلين أو مختلفين.

وعادة، يتكون الحفاز الأولي المذكور من مجموعة من البدائل تُختار من المجموعة المكونة من:

R^1، R^2، R^3، R^4، R^6، R^7، R^8، R^{10}، R^{11} و R^{12} التي تكون عبارة عن هيدروجين hydrogen؛ R^5 و R^9 اللذان يكونان عبارة عن مجموعات بيوتيل ثالثي tertiary butyl؛ M الذي يكون عبارة عن تيتانيوم Titanium (Ti)؛ X الذي يمثل Cl و n الذي يمثل عدداً

صحيحاً يبلغ ٢؛ و

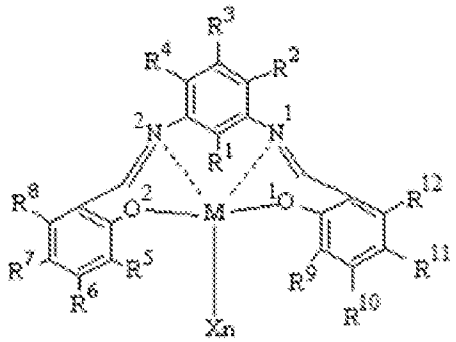
R^1، R^2، R^3، R^4، R^6، R^8، R^{10} و R^{12} التي تكون عبارة عن هيدروجين hydrogen؛

R^5، R^9، R^7 و R^{11} التي تكون عبارة عن مجموعات بيوتيل ثالثي tertiary butyl؛ M الذي يكون عبارة عن تيتانيوم Titanium (Ti)؛ X الذي يمثل Cl و n الذي يمثل عدداً صحيحاً يبلغ ٢.

وعادة، يكون عامل إدخال أيون الفلز القلوي alkali metal ion عبارة عن مركب واحد على الأقل يختار من المجموعة المكونة من عـ-بيوتيل ليثيوم n-butyl lithium، هيدريد صوديوم sodium hydride، أمينوألكوكسيد الليثيوم lithium aminoalkoxide وثنائي أيزوبروبيل أميد الليثيوم lithium diisopropylamide.

ووفقاً لوجه آخر أيضاً للاختراع الحالي يزوَّد تركيب حفاز يشتمل على:

أ. حفاز أولي أساسه فلز انتقالي ممثل بالصيغة I؛



الصيغة I

حيث،

R^1، R^2، R^4، R^6 R^8، R^{10} و R^{12} متماثلة أو مختلفة، وتختار كل على حدة من المجموعة المكونة من هيدروجين hydrogen، أريل aryl، أريل غير متجانس hetero-aryl وهاليد halide؛

R^5 و R^9 تمثل مجموعات ألكيل alkyl ثالثية؛

R^7 و R^{11} متماثلة أو مختلفة، وتختار كل على حدة من المجموعة المكونة من هيدروجين hydrogen ومجموعة ألكيل alkyl ثالثية؛

R^3 يمثل ويختار كل على حدة من المجموعة المكونة من هيدروجين hydrogen، هالوجين halogen، ألكوكسي alkoxy، أريلوكسي aryloxy، كربوكسيليك carboxylic و كبريتونيك sulphonic؛

M يمثل فلز انتقالي يختار من المجموعة المكونة من هفنيوم Hafnium (Hf)، منغنيز Manganese (Mn)، حديد Iron (Fe)، رينيوم Rhenium (Re)، تنغستن Tungsten (W)، نيوبيوم Niobium (Nb)، تنتالوم Tantalum (Ta)، فاناديوم Vanadium (V) و تيتانيوم Titanium (Ti)؛

X يمثل هاليد يختار من المجموعة المكونة من Cl، Br و I؛ و

n يمثل عدد صحيح يبلغ ٢،

ب. حفاز إسهامي من ألكيل ألومنيوم alkyl aluminium واحد على الأقل؛ و

جـ. وسط سائل هيدروكربوني خامل واحد على الأقل.

وعادة، يمثل حفاز إسهامي من ألكيل ألومنيوم alkyl aluminium واحد على الأقل مركب يختار من المجموعة المكونة من مثيل ألومينوكسان methylaluminoxane، متعدد مثيل ألومينوكسان poly-methylaluminoxane، ثلاثي إثيل ألومنيوم triethyl aluminium، أيزو برينيل ألومنيوم isoprenyl aluminium، واحد ونصف كلوريد ألومنيوم aluminium sesquichloride، ثلاثي -ه-أوكتيل ألومنيوم tri-n-octyl aluminium وثلاثي أيزو بيوتيل ألومنيوم triisobutyl aluminium.

وفي أحد تجسيدات الاختراع الحالي يكون الحفاز الإسهامي عبارة عن متعدد مثيل ألومينوكسان polymethyl aluminoxane.

وعادة، تكون نسبة الألومنيوم aluminium العنصري إلى التيتانيوم titanium العنصري (Ti/Al) في المدى من ٥٠: ١ إلى ١٠٠٠: ١.

وعادة، يختار وسط سائل هيدروكربوني خامل واحد على الأقل من المجموعة المكونة من بنتان pentane، هكسان hexane، هكسان حلقي cyclohexane، مثيل هكسان حلقي methyl cyclohexane، هبتان heptane، أوكتان octane، ديكان decane، تولوين toluene، أيزو بنتان isopentane وفارسول varsol.

وفي أحد تجسيدات الاختراع الحالي تكون نسبة الألومنيوم aluminium العنصري إلى التيتانيوم titanium العنصري (Ti/Al) في المدى من ٢٠٠:١ إلى ٣٠٠:١ ويكون الوسط السائل الهيدروكربوني الخامل هو فارسول varsol.

ووفقاً لوجه آخر أيضاً للاختراع الحالي تزوَّد عملية لبلمرة الأولفين، تتضمن:

i. خلط حفاز أولي أساسه فلز انتقالي وفقاً لعنصر الحماية ١ و حفاز إسهامي واحد على الأقل بنسبة حيث تتراوح نسبة الألومنيوم aluminium العنصري إلى التيتانيوم titanium العنصري من ٥٠ :١ إلى ١٠٠٠: ١، في وجود وسط سائل هيدروكربوني خامل واحد على الأقل عند درجة حرارة تتراوح من ١٠^{0}م إلى ٣٠^{0}م للحصول على تركيب حفاز منشَّط،

ii. إضافة مونمر أولفيني واحد على الأقل لتركيب الحفاز المنشط للحصول على خليط التفاعل، و

iii. إخضاع خليط التفاعل لبلمرة عند درجة حرارة تتراوح من -٥ ^{0}م إلى ٧٠ ^{0}م، وضغط يتراوح من ٠,١ إلى ١١ بار لفترة زمنية تتراوح من ١ ساعة إلى ١٠ ساعات للحصول على أولفين مبلمر.

ووفقاً لوجه آخر أيضاً للاختراع يزوّد الاختراع الحالي متعدد أولفين حصل عليه بواسطة العملية الموصوفة أعلاه، حيث يكون متعدد الأولفين المذكور مرتفع الوزن الجزيئي للغاية وغير متشابك ويتميز بواحدة على الأقل من الخواص التالية:

i. كثافة حجمية bulk density في المدى من ٠,٠٥ إلى ٠,١ غم/سم^3؛

ii. وزن جزيئي molecular weight في المدى من ١ مليون غم/مول إلى ٦ مليون غم/مول؛

iii. تبلرية crystallinity في المدى من ٩٠ إلى ٩٩٪؛

iv. لزوجة فعلية intrinsic viscosity في المدى من ١٠ إلى ٣٢ ديسيلتر/غم؛ و

v. شكل ليفي ومسامي.

وعادة، يختار وسط سائل هيدروكربوني خامل واحد على الأقل من المجموعة المكونة من بنتان pentane، هكسان hexane، هكسان حلقي cyclohexane، مثيل هكسان حلقي methyl cyclohexane، هبتان heptane، أوكتان octane، ديكان decane، تولوين toluene، أيزو بنتان isopentane وفارسول varsol.

وفي أحد تجسيدات الاختراع الحالي يكون المونمر الأولفيني عبارة عن إثيلين ويكون الوسط السائل الهيدروكربوني الخامل عبارة عن فارسول varsol.

<u>شرح مختصر للرسومات</u>

الشكل ١ : يوضح الجانبية الحركية المقارنة لتفاعل البلمرة باستخدام حفاز أولي أساسه فلز انتقالي (A) مع ذلك باستخدام الحفاز وفقاً للتقنية السابقة؛

الشكل ٢ : يوضح تأثير نسبة حفاز إسهامي/الحفاز (Ti/Al) على جانبية البلمرة باستخدام حفاز أولي أساسه فلز انتقالي (A) والحفاز وفقاً للتقنية السابقة؛

الشكل ٣ : يوضح طيف كتلة mass spectrum أخذ في نمط EI (تأين إلكتروني electron ionization) لحفاز الأولي (A)؛

الشكل ٤ : يوضح طيف كتلة أخذ في نمط CI (تأين كيميائي) لحفاز الأولي (A)؛

الشكل ٥ : يوضح طيف كتلة أخذ في نمط EI (تأين إلكتروني) لحفاز الأولي (B)؛

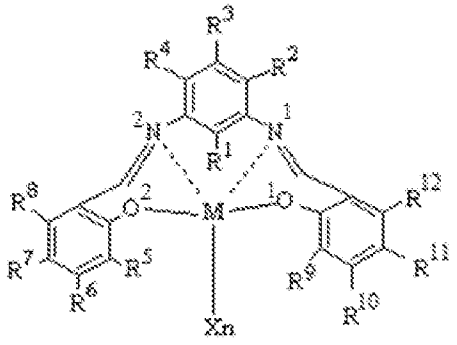
الشكل ٦ : يوضح صورة SEM لأحد البوليمرات التمثيلية التي حصل عليها باستخدام حفاز أولي للاختراع الحالي؛ و

الشكل ٧ : يوضح XRD لأحد البوليمرات التمثيلية الذي حصل عليه باستخدام حفاز أولي للاختراع الحالي.

الوصف التفصيلي:

ووفقاً لأحد أوجه الاختراع الحالي يزوَّد حفاز أولي أساسه فلز انتقالي يمكن استخدامه لبلمرة أولفينات لتحضير متعددات أولفين غير متشابكة مرتفعة الوزن الجزيئي للغاية.

ويمثل الحفاز الأولي الذي أساسه فلز انتقالي وفقاً للاختراع الحالي بالصيغة I:



الصيغة I

R^1، R^2، R^4، R^6، R^8، R^{10} و R^{12} التي تمثل البدائل في الصيغة I هي متماثلة أو مختلفة، وتختار كل على حدة من المجموعة المكونة من هيدروجين hydrogen، أريل aryl، أريل غير متجانس hetero-aryl وهاليد halide. البدائل R^5 و R^7 in الصيغة I تمثل مجموعات ألكيل alkyl

ثالثية، بينما R^7 و R^{11} متماثلة أو مختلفة، وتختار كل على حدة من المجموعة المكونة من هيدروجين hydrogen ومجموعة ألكيل alkyl ثالثية.

R^3، أيضاً، يختار من المجموعة المكونة من هيدروجين hydrogen، هالوجين halogen، ألكوكسي alkoxy، أريلوكسي aryloxy، كربوكسيليك carboxylic وكبريتونيك sulphonic.

M"" في الصيغة I يمثل فلز انتقالي يختار من المجموعة المكونة من هفنيوم Hafnium (Hf)، منغنيز Manganese (Mn)، حديد Iron (Fe)، رينيوم Rhenium (Re)، تنغستن Tungsten (W)، نيوبيوم Niobium (Nb)، تنتالوم Tantalum (Ta)، فاناديوم Vanadium (V) وتيتانيوم Titanium (Ti) بينما X يمثل هاليد يختار من المجموعة المكونة من Cl، Br و I.

n في الصيغة I يمثل عدد X من الأيونات التي تحقق تكافؤ أيون الفلز الانتقالي ويمثل ٢.

وفي أحد تجسيدات تكون البدائل في الصيغة (I) كالآتي:

R^1، R^2، R^3، R^4، R^6، R^7، R^8، R^{10} and R^{11} R^{12} تمثل هيدروجين hydrogen؛ R^5 و R^9 تمثل مجموعات بيوتيل butyl ثالثية؛ M يمثل تيتانيوم Titanium (Ti)؛ X يمثل Cl و n يمثل عدد صحيح يبلغ ٢.

وفي تجسيد آخر تعرَّف البدائل في الصيغة (I) كالآتي:

R^1، R^2، R^3، R^4، R^6، R^8، R^{10} و R^{12} يمثل هيدروجين hydrogen؛ R^5، R^9، R^7 و R^{11} يمثل مجموعات بيوتيل butyl ثالثية؛ M يمثل تيتانيوم (Ti)؛ X يمثل Cl و n يمثل عدد صحيح يبلغ ٢.

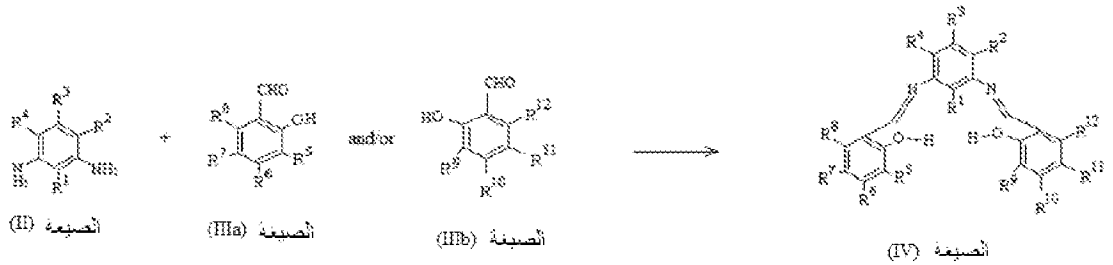
ووفقاً لوجه آخر للاختراع الحالي تزوَّد عملية لتحضير حفاز أولي أساسه فلز انتقالي بالصيغة (I).

وتوصف عملية تحضير حفاز أولي أساسه فلز انتقالي وفقاً للاختراع الحالي فيما يلي.

وفي الخطوة الأولى، تتم مفاعلة ثنائي أمين diamine عطري بالصيغة (II) وسالسيلالدهيد salicylaldehyde يحمل بدائل واحد على الأقل بالصيغة (IIIb/IIIa) للحصول على ربيطة إيمين imine تمثل قاعدة شيف بالصيغة (IV). ويجرى التفاعل في وجود مركب واحد على الأقل يختار من المجموعة المكونة من حمض بارا-تولوين كبريتونيك p-toluene sulfonic acid وحمض كبريتونيك sulphuric acid في وسط سائل واحد على الأقل يختار من المجموعة المكونة من

تولوين toluene، زيلين xylene، هكسان hexane، ميثانول methanol وإيثانول ethanol عند درجة حرارة تتراوح من ٤٠°م إلى درجة غليان الوسط السائل.

ويمثل التفاعل تخطيطياً كما هو مبين أدناه.

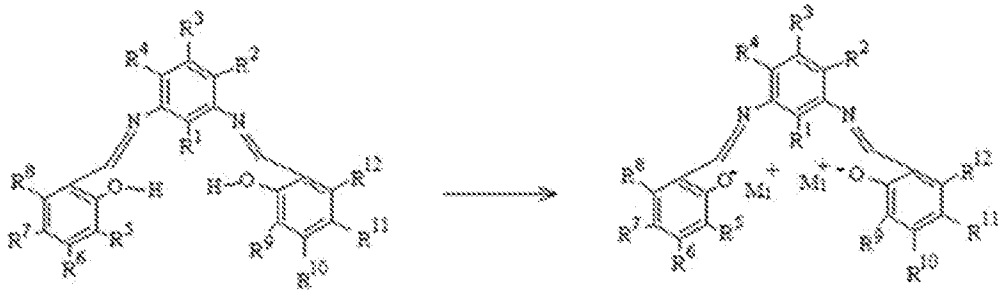


وتعرف البدائل في الصيغ II، IIIa، IIIb و IV في الصورة:

R^1، R^2، R^4، R^6 ،R^8 R^{10} و R^{12} هي متماثلة أو مختلفة، وتختار كل على حدة من المجموعة المكونة من هيدروجين hydrogen، أريل aryl، أريل غير متجانس hetero-aryl وهاليد halide؛ R^5 و R^9 تمثل مجموعات ألكيل alkyl ثالثية؛ R^7 و R^{11} متماثلة أو مختلفة، وتختار كل على حدة من المجموعة المكونة من هيدروجين hydrogen ومجموعة ألكيل alkyl ثالثية؛ و R^3 يمثل ويختار كل على حدة من المجموعة المكونة من هيدروجين hydrogen، هالوجين halogen، ألكوكسي alkoxy، أريلوكسي aryloxy، كربوكسيليك carboxylic وكبريتونيك sulphonic.

وفي الخطوة النهائية، يتم استخلاب ربيطة إيمين imine تمثل قاعدة شيف بالصيغة IV التي حصل عليها في الخطوة الأولى باستخدام هاليد فلز انتقالي للحصول على حفاز أولي أساسه فلز انتقالي وفقاً للاختراع الحالي ممثل بالصيغة I.

وفي تجسيد آخر، تتضمن عملية تحضير حفاز أولي أساسه فلز انتقالي وفقاً للاختراع الحالي خطوة تتم فيها مفاعلة ربيطة إيمين imine تمثل قاعدة شيف بالصيغة (IV) مع عامل يشتمل على أيون فلز قلوي للحصول على ملح فلز قلوي لربيطة إيمين imine تمثل قاعدة شيف بالصيغة (V). ويمثل تفاعل تشكيل ملح الفلز القلوي تخطيطياً أدناه:



الصيغة (V) (الصيغة IV)

حيث، البدائل R^1، R^2، R^4، R^6 R^8، R^{10}، R^{12} R^5 و R^9، R^7، R^{11} و R^3 لها الدلائل المعرفة أعلاه و M_1 يمثل أيون فلز قلوي لعامل يشتمل على فلز قلوي.

ويتم بعد ذلك استخلاب ملح فلز قلوي ربيطة إيمين imine تمثل قاعدة شيف بالصيغة V باستخدام هاليد فلز انتقالي للحصول على حفاز أولي أساسه فلز انتقالي وفقاً للاختراع الحالي ممثل بالصيغة I.

ووجد مخترعو الاختراع الحالي خلال إجراء التجارب أن أن نسبة ربيطة إيمين imine تمثل قاعدة شيف بالصيغة IV أو ملح الفلز القلوي لربيطة إيمين imine تمثل قاعدة شيف بالصيغة (V) إلى هاليد الفلز الانتقالي تلعب دوراً هاماً في تحديد نوع الحفاز الأولي. على سبيل المثال، وإذا بلغت نسبة ربيطة الإيمين imine التي تمثل قاعدة شيف بالصيغة IV أو ملح فلز قلوي لربيطة إيمين imine تمثل قاعدة شيف بالصيغة (V) إلى هاليد الفلز الانتقالي ١: ١ يكون المنتج الذي حصل عليه عبارة عن حفاز أولي أحادي المجموعة الخلابية ممثل بالصيغة (I).

ويشير المصطلح "تشكيل ملح فلز قلوي alkali metal salt formation " أو "إضافة أيون فلز قلوي alkali metal ion introducing " أو "ملح فلز قلوي لـ alkali metal salt of " في سياق الاختراع الحالي إلى تفاعل كيميائي يتصل فيه أيون فلز قلوي بجزيء عضوي في موقع ارتباط الأكسجين oxygen والهيدروكسيل hydroxyl باستبدال أيون هيدروجين hydrogen إلى مجموعة الهيدروكسيل hydroxyl.

وبالإضافة إلى ذلك، إذا كانت نسبة ربيطة الإيمين imine التي تمثل قاعدة شيف بالصيغة IV أو الصيغة V إلى هاليد الفلز الانتقالي هي ٢: ١ يكون المنتج الذي حصل عليه عبارة عن حفاز أولي يشتمل على ربيطة ثنائية المجموعات الخلابية.

وأيضاً، إذا كان ينبغي تحضير حفاز أولي يشتمل على ربيطة ثلاثية المجموعات الخلابية ينبغي الحفاظ على نسبة ربيطة الإيمين imine التي تمثل قاعدة شيف بالصيغة IV أو الصيغة V إلى هاليد الفلز الانتقالي عند ٣: ١.

يشمل عامل إضافة أيون الفلز القلوي الذي يختار لتشكيل ملح ربيطة إيمين imine تمثل قاعدة شيف بالصيغة (IV) على سبيل المثال لا الحصر ع-بيوتيل ليثيوم n-butyllithium، هيدريد

الصوديوم sodium hydride، أمينو ألكوكسيد الليثيوم lithium aminoalkoxide، ثنائي أيزو بروبيل أميد الليثيوم Lithium diisopropylamide وتوليفات منها.

وفي أحد التجسيدات، يكون السالسيلالدهيد salicylaldehyde الذي يحمل بدائل بالصيغة (IIIa) والسالسيلالدهيد الذي يحمل بدائل بالصيغة (IIIb) المستخدمين للحصول على ربيطة إيمين imine تمثل قاعدة شيف بالصيغة (IV) متماثلين.

وفي تجسيد آخر، يكون السالسيلالدهيد salicylaldehyde الذي يحمل بدائل بالصيغة (IIIa) والسالسيلالدهيد salicylaldehyde الذي يحمل بدائل بالصيغة (IIIb) المستخدم للحصول على ربيطة إيمين imine تمثل قاعدة شيف بالصيغة (IV) مختلفين.

ويشمل هاليد الفلز الانتقالي المستخدم في العملية وفقاً للاختراع الحالي على سبيل المثال لا الحصر هاليد هفنيوم (Hf) Hafnium (Hf) halide، هاليد منغنيز (Mn) Manganese (Mn) halide، هاليد حديد (Fe) Iron (Fe) halide، هاليد رينيوم (Re) Rhenium (Re) halide، هاليد تنغستن (W) Tungsten (W) halide، هاليد نيوبيوم (Nb) Niobium (Nb) halide، هاليد تنتالوم (Ta) Tantalum (Ta) halide، هاليد فاناديوم (V) Vanadium (V) halide، هاليد تيتانيوم (Ti) Titanium (Ti) halide وتوليفات منها ويختار الهاليد من المجموعة المكونة من كلوريد chloride، بروميد bromide و يوديد iodide. ويفضل استخدام رباعي كلوريد التيتانيوم Titanium tetrachloride في صورة هاليد فلز انتقالي لأغراض الاختراع الحالي.

وفي أحد التجسيدات يمكن استخدام الحفاز الأولي الذي أساسه فلز انتقالي وفقاً للاختراع الحالي في صورة حفاز أولي متجانس لبلمرة الأولفينات.

وقد يتم تحويل الحفاز الأولي الذي أساسه فلز انتقالي وفقاً للاختراع الحالي إلى حفاز متجانس باستخدام تقنيات تثبيت معروفة مختلفة تتضمن استخدام أكاسيد غير عضوية، مواد حاملة عضوية، مواد حاملة غير عضوية أخرى، مواد كبيرة الجزيئات أخرى ومواد حاملة بوليمرية مثلاً دندريمرات وما شابه. وقد يرتبط الحفاز الأولي الذي أساسه فلز انتقالي وفقاً للاختراع الحالي والمادة الحاملة مع بعضهما البعض من خلال رابطة تشمل على سبيل المثال لا الحصر رابطة تساهمية، رابطة هيدروجين، رابطة تناسقية، رابطة تساهمية تناسقية ورابطة فيزيائية.

ووفقاً لوجه آخر أيضاً للاختراع يزوَّد الاختراع الحالي تركيب حفاز. ويشتمل تركيب الحفاز على حفاز أولي أساسه فلز انتقالي ممثل بالصيغة I، حفاز إسهامي واحد على الأقل من ألكيل

ألومنيوم، ووسط سائل هيدروكربوني خامل واحد على الأقل. ولتحضير تركيب الحفاز يوضع الحفاز الأولي والحفاز إسهامي معاً في وسط هيدروكربوني خامل. ومع ذلك، نتيجة طبيعة الربيطة العضوية للحفاز الأولي، لا يمكن إذابة الحفاز الأولي في وسط سائل هيدروكربوني خامل مباشرة. وعليه، تتم إذابة الحفاز الأولي في مذيبات مثل التولوين تتم ملامستها لاحقاً ع معلق من وسط سائل هيدروكربوني خامل يحتوي على حفاز إسهامي من ألكيل ألومنيوم alkyl aluminium.

والحفاز الإسهامي المفيد لغرض تحضير تركيب الحفاز هو مركب ألكيل ألومنيوم alkyl aluminium يختار من المجموعة المكونة من مثيل ألومينوكسان methylaluminoxane، متعدد مثيل ألومينوكسان poly-methylaluminoxane، ثلاثي الإثيل ألومنيوم triethyl aluminium، أيزو برينيل ألومنيوم isoprenyl aluminium، ألومنيوم واحد ونصف كلوريد aluminium sesquichloride، ثلاثي -ع-أوكتيل ألومنيوم tri-n-octyl aluminium، ثلاثي أيزو بيوتيل ألومنيوم triisobutyl aluminium و توليفات منها. وتحديداً، يستخدم متعدد مثيل ألومينوكسان polymethyl aluminoxane كحفاز إسهامي.

وتعتبر نسبة الألومنيوم aluminium العنصري إلى التيتانيوم titanium العنصري (Ti/Al) حرجة لتفاعل البلمرة. ووفقاً لذلك، تتراوح نسبة الألومنيوم aluminium العنصري إلى التيتانيوم titanium العنصري (Ti/Al) من ٥٠ :١ إلى ١٠٠٠: ١، وتحديداً، تكون النسبة في المدى من ٢٠٠ :١ إلى ٣٠٠: ١.

وتشمل أمثلة الوسط السائل الهيدروكربوني الخامل المفيد لغرض الاختراع الحالي على سبيل المثال لا الحصر بنتان pentane، هكسان hexane، هكسان حلقي cyclohexane، مثيل هكسان حلقي methyl cyclohexane، هبتان heptane، أوكتان octane، ديكان decane، تولوين toluene، أيزو بنتان isopentane وفارسول varsol. وبعد سلسلة من التجارب وجد مخترعو الاختراع الراهن أن فارسول varsol هو الوسط السائل الهيدروكربوني الخامل الأنسب.

ووفقاً لوجه آخر أيضاً للاختراع يزوَّد الاختراع الحالي عملية لبلمرة الأولفين باستخدام حفاز أولي أساسه فلز انتقالي وفقاً للاختراع الحالي ممثل بالصيغة I للحصول على متعدد أولفين غير متشابك مرتفع الوزن الجزيئي للغاية.

ويمكن استخدام الحفاز الأولي الذي أساسه فلز انتقالي وفقاً للاختراع الحالي لتنفيذ بلمرة الأولفينات سواء في نمط بلمرة متجانسة أو بلمرة إسهامية بشكل اختياري في وجود عوامل مساعدة

دقيقة الجسيمات ملائمة مثلاً أنابيب كربونية دقيقة carbon nano tubes (وحيدة، متعددة الجدران وما شابه ذلك)، سليكا silica وغرافيم grapheme بما في ذلك كافة هذه المواد الدقيقة الجديدة.

وتتم بلمرة الأولفينات في ظروف الجو المحيط من درجة حرارة وضغط في وجود وسط سائل ذي درجة غليان مرتفعة، حفاز أولي وفقاً للاختراع الحالي، ومركبات ألكيل ألومنيوم aluminium alkyls ملائمة في صورة العامل المنشط.

وفقاً للاختراع الحالي, في الخطوة الأولى, يتم تفعيل الحفاز الاولي الذي أساسه فلز انتقالي عن طريق معالجته بحفاز اسهامي co-catalyst من مركب ألكيل الالومنيوم alkyl aluminum واحد على الأقل تحت ظروف مناسبة. ويتضمن مركب ألكيل الألومنيوم alkyl aluminium, على سبيل المثال لا الحصر, مثيل ألومينوكسان methylaluminoxane, متعدد-مثيل ألومينوكسان poly-methylaluminoxane, ألومنيوم ثلاثي إثيل triethyl aluminium, ألومنيوم أيزوبرينيل isoprenyl aluminium, أحادي ونصف كلوريد ألومنيوم aluminium sesquichloride, ألومنيوم ثلاثي-ن-أكتيل tri-n-octyl aluminium, ألومنيوم ثلاثي أيزوبيوتيل triisobutyl aluminium وتوليفات منها. ووفقاً لتجسيد تمثيلي للاختراع الحالي, يكون مركب ألومنيوم الألكيل عبارة عن متعدد مثيل ألومينوكسان polymethylaluminoxane. ولتفعيل على نحو كافٍ الحفاز الاولي الذي أساسه فلز انتقالي يتم الحفاظ على نسبة الألومنيوم aluminium إلى التيتانيوم titanium في المدى من ٥٠: ١ و ١٠٠٠: ١. ويتم تحقيق التفعيل للحفاز الأولي عن طريق إضافة الحفاز الاسهامي معلق في وسط سائل من هيدروكربون خامل inert hydrocarbon liquid media إلى حفاز أولي مذاب في التولوين toluene في وحدة بلمرة polymerization unit مباشرةً قبل بدء عملية البلمرة. ويختار الهيدروكربون الخامل المستخدم كوسط سائل أثناء تفعيل الحفاز من المجموعة التي تتضمن على سبيل المثال لا الحصر, البنتان pentane, الهكسان hexane, الهكسان الحلقي cyclohexane, مثيل هكسان حلقي methyl cyclohexane, هبتان heptane, أكتان octane, ديكان decane, تولوين toluene, أيزوبنتان isopentane, فارسول varsol ومخاليط منها.

ونموذجياً, يكون الهيدروكربون الخامل المستخدم كوسط سائل أثناء تفعيل الحفاز عبارة عن فارسول varsol.

ويتم إجراء خطوة العملية المستخدمة لتفعيل الحفاز عند درجة حرارة تتراوح من ١٠°م إلى ٣٠°م وفي جو خامل.

وفي الخطوة الثانية, يُضاف مونمر أولفيني olefin monomer به ذرات كربون carbon في المدى من ٢ إلى ١٨ ذرة كربون carbon إلى الحفاز المُفعَّل للحصول على خليط التفاعل. ومن ثم, يتم تعريض خليط التفاعل لعملية بلمرة عند درجة حرارة في المدى من -٥°م إلى ٧٠°م وضغط يتراوح من ٠,١ إلى ١١ بار bars لفترة زمنية تتراوح من ١ ساعة إلى ١٠ ساعات للحصول على متعدد أولفين له وزن جزيئي مرتفع للغاية غير المتشابك disentangled ultra-high molecular weight polyolefin. ويتراوح الوزن الجزيئي molecular weight لمتعدد الاولفين polyolefin الذي تم الحصول عليه من ١ مليون غرام/مول إلى ٦ مليون غرام/مول. وعن طريق تفاوت على نحو مناسب ظروف العملية أثناء عملية البلمرة, كما هو معروف للأشخاص المتمرسين جيداً في التقنية المتعلقة ببلمرة الأولفين, قد يكون من الممكن على نحو إضافي زيادة الوزن الجزيئي للبوليمر الناتج باستخدام تركيب الحفاز. وتقترن الطبيعة غير المتشابكة بدرجة عالية لمتعدد الاولفين polyolefin المحضر باستخدام تركيب الحفاز وفقاً للاختراع الحالي بالبنية structure وطبيعة الربيطة ligand الموجودة في الحفاز الأولي. وتتحكم الربيطة التي أساسها ثنائي أمين عطري aromatic diamine وسلسيل ألدهيد يحمل بدائل substituted salicylaldehyde للتحكم بالبيئة الكهربائية والهندسية electronic and geometric environment حول التيتانيوم titanium المركزي في الحفاز بالطريقة التي تؤدي إلى إنتاج متعدد الأولفين الذي له وزن جزيئي مرتفع للغاية غير المتشابك. ويساهم الحفاز الأولي وفقاً للاختراع الحالي أيضاً في التحكم بحركيات البلمرة polymerization kinetics. وبالإضافة إلى ذلك, تم ملاحظة أن الحفاز الاسهامي يتفاعل مع الحفاز الأولي وفقاً للاختراع الحالي لتشكيل متراكب كاتيوني cationic complex الذي ينظم الوزن الجزيئي لمتعدد الأولفين الناتج وإنهاء تفاعل البلمرة عند المرحلة المطلوبة.

وفي تجسيد تمثيلي وفقاً للاختراع الحالي, تم إجراء بلمرة للإثيلين ethylene باستخدام حفاز أولي أساسه فلز انتقالي وفقاً للاختراع الحالي. ويكون متعدد الإثيلين polyethylene الناتج غير متشابك بدرجة عالية. وتمت ملاحظة عدم التشابك عن طريق إجراء اختبارات مثلاً تشكيل صفيحة sheet formation عند درجة حرارة أدنى من الصهارة وتحت ضغط. وتم إيجاد أنه يمكن سحب الصفيحة إلى أغشية films, أشرطة tapes وألياف fibres ذات مقاومة عالية للغاية تزيد عن ١ جيجا باسكال GPa. وتم كذلك تشكيل بالقولبة متعدد الإثيلين polyethylene الذي تم الحصول عليه إلى أشكال مختلفة لها مقاومة أعلى.

ويُظهر متعدد الإثيلين polyethylene الذي تم الحصول عليه باستخدام حفاز أساسه فلز انتقالي بالصيغة (I) الخصائص التالية:

- كثافة حجمية bulk density في المدى من ٠,٠٥ إلى ٠,١ غم/سم^{٣},
- درجة تبلور crystallinity كما تم تحديدها باستخدام القياس الحراري بالمسح التفاضلي DSC (Differential Scanning Calorimetry) وحيود الأشعة السينية XRD (X-ray Diffraction analysis) مقدارها ٩٠٪ إلى ٩٩٪,
- وزن جزيئي في المدى من ١ مليون غم/مول إلى ٦ مليون غم/مول, و
- لزوجة ذاتية intrinsic viscosity في المدى من ١٠ ديسي لتر/غم إلى ٣٢ ديسي لتر/غم,
- بنية شكلية ليفية fibrous ومسامية porous.

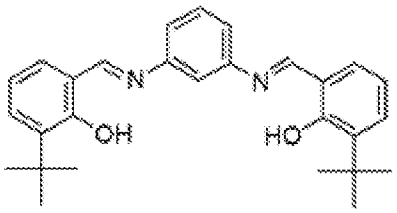
وسيتم وصف الاختراع مع المثال/الامثلة غير المحددة التالية:

الأمثلـة

المثال ١:

الخطوة أ: تحضير ربيطة إيمين (C) لقاعدة شيف Schiff base imine ligand

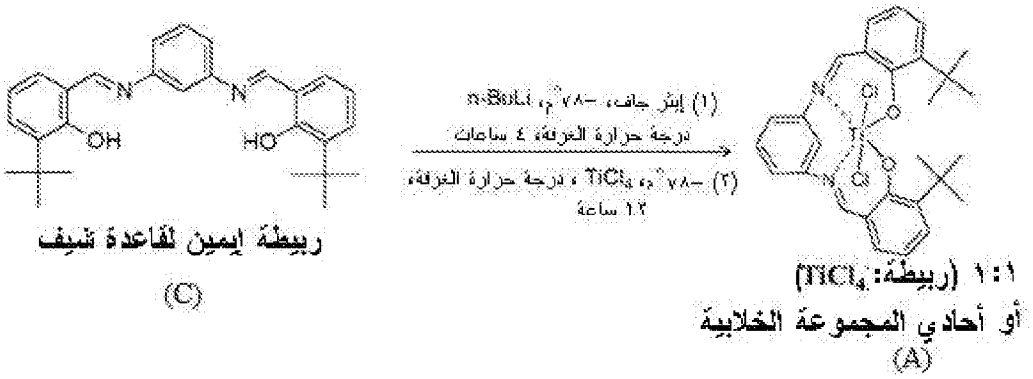
أجريت جميع العمليات التشغيلية في جو من النتروجين nitrogen atmosphere. واذيب ميتا-فنيلين ثنائي أمين m-phenylene diamine (١,٠٨ غم, ١٠ ملي مول), ٣-ثث-بيوتيل سليسيل ألدهيد 3-tert butyl salicylaldehyde (٣,٤٢ مل, ٢٠ ملي مول) و حمض بارا-تولوين كبريتونيك p-toluene sulfonic acid (١٠ غم) في تولوين لا مائي anhydrous toluene (٥٠ مل) وقلِّب الخليط عند ١١٠°م في جو من النتروجين nitrogen لمدة ٥ ساعات. ورُكِّز الخليط الناتج في خواء للحصول على ربيطة إيمين لقاعدة شيف (C) خام في صورة مادة صلبة بلون بني داكن. ونُقيَّت ربيطة إيمين لقاعدة شيف (C) الخام بواسطة تقنية الاستشراب العمودي column chromatography على هلام السليكا silica gel باستخدام هـ-هكسان n-hexane/أسيتات الإثيل ethyl acetate (١٠٠: ١) كماة تصويل eluent فحصل على منتج نقي, من ربيطة إيمين لقاعدة شيف (C) في صورة مادة صلبة بلون برتقالي فاتح (٣,٦ غم, معدل إنتاج ٨٥٪).



ربيطة إيمين لقاعدة شيف

(C)

الخطوة ب: إضافة الليثيوم Lithiation إلى ربيطة الإيمين لقاعدة شيف يليها استخلاب chelation مع رباعي كلوريد التيتانيوم titanium tetrachloride



أجريت جميع العمليات التشغيلية في جو من النتروجين nitrogen atmosphere. واذيبت ربيطة إيمين لقاعدة شيف (C) (١,٠ غم, ٢,٣٣ ملي مول) في ثنائي إثيل إيثر جاف (١٠٠ مل) مع رجّ خفيف وبُرِّد الخليط الناتج إلى -٧٨°م باستخدام الثلج جاف, حمام من الأسيتونacetone . وأضيف الخليط, ١,٥٢ جزيئي من محلول ع-بيوتيل ليثيوم n-butyllithium/ع-هكسان n-hexane (٣,٢ مل, ٤,٩٤ ملي مول) نقطة نقطة طوال فترة من الزمن تراوحت بين ١٠-١٥ دقيقة. وسُمح للخليط بأن يدفأ إلى درجة حرارة الغرفة وقُلِّب لمدة ٣ ساعات لإكمال تفاعل إضافة الليثيوم lithiation. وبُرِّد خليط التفاعل الناتج مرة أخرى إلى -٧٨°م وأضيف $TiCl_4$ (٠,٢٥ مل, ٢,٣٢ ملي مول) إليه نقطة نقطة. وسمح للخليط بأن يدفأ إلى درجة حرارة الغرفة وقُلِّب لمدة ١٥ إلى ١٨ ساعة للحصول على محلول بني محمر داكن. وركِّز المحلول في خواء للحصول على مادة خام (A) في صورة مادة صلبة بلون بني داكن. وأضيف جزء مقداره ٥٠,٠ مل من ثنائي كلورو ميثان إلى المادة الخام (A) وقلب لمدة ٥ دقائق, ومن ثم رشح خلال قمع تلبيد G-2 ذو مسامية متوسطة medium porosity G-2 sinter funnel. وأعيدت هذه الخطوة مرتين (٥٠ مل من ثنائي كلور

ميثان-في كل مرة) لإزالة كل الشوائب الصلبة من المادة الخام (A). ومزج ناتج الترشيح العضوي (خلاصة DCM) وجففت في خواء للحصول على مواد صلبة بنية اللون. ومن ثم غُسلت المواد الصلبة بمحلول من ع-هكسان n-hexane/ثنائي إثيل إيثر diethyl ether (٩٥: ٥) (٣ مرات, كل مرة بمحلول حجمه ٢٠ مل), تلاها غسلها بـ ع-هكسان n-hexane (٢٠ مل) فحصل على (مركب أحادي المجموعة الخلابية) نقي (A) في صورة مادة صلبة حمراء مائلة للبني (١,٣ غم, معدل إنتاج ٩٧٪).

وبالمثل, يمكن أن تؤدي طريقة الإجراء التصنيعية أعلاه إلى مركب ثنائي المجموعة الخلابية bis chelate عندما تكون النسبة المولية للربيطة: $TiCl_4$ ٢: ١ ومركب ثلاثي المجموعة الخلابية عندما تكون النسبة المولية للربيطة: $TiCl_4$ ٣: ١.

بيانات تحديد الخصائص

أ- للصيغة I حيث تكون البدائل كما يلي (A):

تمثل R^1, R^2, R^3, R^4, R^6, R^7, R^8, R^{10}, R^{11} و R^{12} الهيدروجين hydrogen؛ ويمثل R^5 و R^9 مجموعات ثلاثي بيوتيل tertiary butyl groups, M يمثل تيتانيوم Titanium (Ti)؛ X يمثل Cl و n يمثل عدداً صحيحاً مساوياً لـ ٢.

تمثل الصيغة الجزيئية للحفاز الأولي: $C_{28}H_{30}Cl_2N_2O_2Ti$

التحليل العنصري Elemental analysis: C: ٦١,٣٥٪ (القيمة النظرية: ٦١,٦٧٪), H: ٥,٣١٪ (القيمة النظرية: ٥,٥٤٪), Cl: ١٣,٥٢٪ (القيمة النظرية: ١٣,٠٠٪), N: ٥,٠٩٪ (القيمة النظرية ٥,١٤٪), Ti: ٨,٥٤٪ (القيمة النظرية: ٨,٧٨٪).

ويبين الطيف الكتلي mass spectrum (في الشكل ٣) المأخوذ في نمط EI (تأين إلكتروني electron ionization) ذروة peak عند m/z ٦١٧,٥٣ التي تقابل ناتج إضافي adduct للأيون الجزيئي molecular ion (كتلته ٥٤٥,٤٦) مع بنتان pentane (كتلته ٧٢). ويستخدم غاز البنتان Pentane gas لتحليل الطيف الكتلي في نمط EI. وفي نمط CI (تأين كيميائي chemical ionization) للتحليل (في الشكل ٤), تظهر فقط ذروة الربيطة عند m/z ٤٢٨,٥٦ كما في نمط CI حيث ينقسم الحفاز إلى جزء الربيطة المستقر منه.

ويعد هذا النوع من الحفاز معروف جيداً لتشكيل متراكبات كاتيونية مع أحماض لويس Lewis acids. وبذلك يكون الحصول على الطيف الكتلي الصحيح للحفازات الحساسة المذكورة صعباً جداً باستخدام نمط EI و CI. ويمكن حتى لمقدار ضئيل من الرطوبة توليد HCl من المركبات الاستخلابية Ti لتشكيل نواتج إضافية مع جزء مقابل كاتيوني cationic counterpart لشق الحفاز catalyst moiety. ومع ذلك, تكون الأدلة غير المباشرة لوجود Ti و Cl من التحليل العنصري, إلى جانب اللون البني الأحمر الداكن, كافية للتوصل إلى الصيغة الجزيئية/التجريبية المقترحة.

ب- للصيغة I حيث تكون البدائل كما يلي (B):

تمثل R^1, R^2, R^3, R^4, R^6, R^8, R^{10} و R^{12} الهيدروجين hydrogen؛ ويمثل R^5, R^9, R^7 و R^{11} مجموعات ثلاثي بيوتيل tertiary butyl groups, M يمثل تيتانيوم Titanium (Ti)؛ X يمثل Cl و n يمثل عدداً صحيحاً مساوياً لـ ٢.

تمثل الصيغة الجزيئية للحفاز الأولي: $C_{36}H_{46}Cl_2N_2O_2Ti$

التحليل العنصري Elemental analysis: C: ٦٥,٥٤٪ (القيمة النظرية: ٦٥,٧٦٪), H: ٧,١١٪ (القيمة النظرية: ٧,٠٥٪), Cl: ١١,١٢٪ (القيمة النظرية: ١٠,٧٨٪), N: ٤,١٥٪ (القيمة النظرية ٤,٢٦٪), Ti: ٧,١٥٪ (القيمة النظرية: ٧,٢٨٪).

ويبين الطيف الكتلي mass spectrum (في الشكل ٥) المأخوذ في نمط EI (تأين إلكتروني electron ionization) ذروة peak عند m/z ٥٤١,٤٨ التي تقابل جزء الربيطة (الكتلة ٥٤٠,١) للحفاز المطالب بحمايته. وأثناء التحليل في نمط EI يحدث انقسام للحفاز إلى جزء الربيطة المستقر منه. وتجسد البيانات التحليلية الاخرى ذات الصلة بمحتوى Ti و Cl الصيغة الجزيئية المقترحة للحفاز المذكور. ويعمل الحفاز الأولي المذكور أيضاً على بلمرة الإثيلين ethylene على نحو فعال, التي لن يكون عليه الحال عند وجود الربيطة فقط.

جـ- مقارنة الحفاز المشتمل على حفاز أولي (A) مع حفاز التقنية السابقة من حيث التكلفة, السمية, جانبية حركية التفاعل reaction kinetic profile, توسيخ المفاعل reactor fouling,

خصائص البوليمر, إلخ. لتظهر أن الحفاز المشتمل على حفاز أولي (A) أكثر فعالية من الحفازات وفقاً للتقنية السابقة

يحتوي حفاز التقنية السابقة الذي قد ينتج على نحو فعال متعدد إثيلين polyethylene له وزن جزيئي مرتفع للغاية غير متشابك على شق خماسي فلورو أنيلين pentafluoro aniline moiety في جزء الربيطة منه. وبعكس حفاز التقنية السابقة, لا يحتوي الحفاز الذي أساسه فلز انتقالي مشتمل على الحفاز الأولي (A) على أي شق خماسي فلورو أنيلين pentafluoro aniline الذي يجعل هذا الحفاز الأولي صديق للبيئة مقارنة بحفاز التقنية السابقة المتاح.

ويعد الحفاز الذي أساسه الفلز الانتقالي المشتمل على الفلز الاولي (A) اقتصادي جداً مقارنة بحفاز التقنية السابقة بسبب غياب شق خماسي فلورو أنيلين pentafluoro aniline عالي التكلفة.

ويبين حفاز التقنية السابقة جانبية حركية تفاعل سريعة (كما هو مبين في الرسم البياني في الشكل ١) حيث تزداد درجة حرارة تفاعل البلمرة من درجة حرارة الغرفة إلى ٥٥°م من تلقاء نفسها خلال ٤-٥ دقائق ويمكن أن يؤدي ذلك إلى توسيخ مفاعل البلمرة, إذا لم يتم تصريف الحرارة على نحو مناسب باستخدام الكريوستات cryostat. ومن ناحية أخرى, في ظروف بلمرة مماثلة, يظهر حفاز الفلز الانتقالي المشتمل على حفاز أولي (A) حركية تفاعل أكثر اعتدالاً (كما هو مبين في الرسم البياني أدناه) حيث تزداد درجة حرارة تفاعل البلمرة ببطء من درجة حرارة الغرفة إلى درجة الحرارة القصوى خلال الفترة الزمنية من ٣٥ إلى ٤٠ دقيقة. وبما أن الحفاز المشتمل على الحفاز الاولي (A) يبين حركية تفاعل متحكم بها, يمنع ذلك من توسيخ المفاعل حتى عند درجات الحرارة حول ٦٠°م بسبب أن تشكيل البوليمر البطيء, الثابت والمنتظم يؤدي إلى منع التكتل agglomeration حتى بغياب الكريوستات.

وبالإضافة إلى وجود جانبية حركية سريعة, يظهر حفاز التقنية السابقة أيضاً طبيعة بلمرة للإثيلين نشطة حيث يزداد الوزن الجزيئي للبوليمر سريعاً مع مرور الوقت. وكنتيجة لذلك, يظهر ذلك صعوبة في التحكم بالوزن الجزيئي للبوليمر إلى جانب معدل الإنتاج المرغوب به للبوليمر, خاصة في مدى وزن جزيئي منخفض من ١ إلى ٦ مليون غم/مول. ويظهر حفاز الفلز الانتقالي المشتمل على الحفاز الأولي (A) حركية تفاعل أكثر اعتدالاً ومتحكم بها, التي يكون لها فائدة للتحكم بشكل أفضل بالعملية, على نحو خاص للحصول على وزن جزيئي منخفض في المدى من

١ إلى ٦ مليون غم/مول مع معدل إنتاج محسن للبوليمر. ويعد MW الذي يتراوح من ١ إلى ٦مليون غم/مول مثالياً لسهولة معالجة البوليمر وبذلك يكون حفاز الفلز الانتقالي المشتمل على حفاز أولي (A) فعالاً من حيث الإنتاجية والعملية المستخدمة للحصول على الاوزان الجزيئية المرغوبة.

ويوضح الرسم البياني الممثل في الشكل ٢ تأثير نسبة الحفاز الاسهامي/الحفاز (Ti/Al) على جانبيات البلمرة لكلا الحفازين. وتؤدي زيادة نسبة Ti/Al لحفاز الفلز الانتقالي المشتمل على حفاز أولي (A) إلى تخفيض الوزن الجزيئي بما أن الحفاز الاسهامي يؤدي وظائفه أيضاً كعامل إنهاء سلسلة لتنظيم الوزن الجزيئي, إلى جانب تفعيل الحفاز. وفي حالة حفاز التقنية السابقة يزداد MW مع نسبة Ti/Al وكذلك نتيجة لطبيعته النشطة. ولهذا السبب يظهر حفاز الفلز الانتقالي المشتمل على حفاز أولي (A) تحكم أفضل بـ MW في الحدود من ١ إلى ٦ مليون غم/مول.

ويكون حفاز الفلز الانتقالي المشتمل على الحفاز الأولي (A) قادراً على تحقيق الوزن الجزيئي المرغوب في المدى من ١ إلى ٦ مليون غم/مول مع إنتاجية محسنة, مقارنة بحفاز التقنية السابقة. انظر الجدول ١ أدناه:

الجدول ١: مقارنة أداء الحفاز الذي أساسه فلز انتقالي المشتمل على حفاز أولي A في تحضير متعدد إثيلين polyethylene ذو وزن جزيئي مرتفع للغاية غير متشابك مع حفاز التقنية السابقة.

الحفاز	Ti/*Al	معدل الإنتاج (غم)	معدل الإنتاج (غم/غم من الحفاز)	الزمن (بالدقائق)	MW في مليون (غم/مول) على مقياسASTM
حفاز مشتمل على حفاز أولي A	٢٢٢	٣٤٠	٨٥٠	١٨٠	٢
حفاز مشتمل على حفاز أولي A	٢٢٢	٤٤٠	١١٠٠	١٨٠	١,٩
حفاز مشتمل على حفاز أولي A	٢٠٨	٤٦٠	١٠٥٠	١٨٠	٢,٧٢
حفاز التقنية السابقة	٢٢٠	٤٣٠	٨٤٣	٤٥	٦,٨
حفاز التقنية السابقة	٢٢٠	٣٣٠	٦٤٧	٤٥	٦,٩
حفاز التقنية	٢٥٧	٤٤٠	٨٦٣	٤٥	٧,١

السابقة					

*Al يتم الحصول عليه من PMAO المستخدم كحفاز اسهامي. وتحدث البلمرة في فارسول varsol كوسط مع ضغط إثيلين ethylene مقداره ٢,٥ بار مع رج مقداره ٥٠٠ دورة في الدقيقة. ويكون المفاعل من نوع فلز SS316 وسعته ١٩ لتر.

وتبين خصائص أداء الحفاز الذي أساسه فلز انتقالي المشتمل على الحفاز الأولي A (خلال طرق إضافة الليثيوم وطرق غير إضافة الليثيوم) في تحضير متعدد إثيلين polyethylene له وزن جزيئي مرتفع للغاية غير متشابك في ظل ظروف عملية مختلفة في (الجدول ٢) أدناه- الذي يجسد النتائج. وأجري تفاعل بلمرة نموذجي في مفاعل زجاجي من نوع Buchi Polyclave حجمه ١ لتر باستخدام ٥٠٠ مل من وسط البلمرة المخلوط مع PMAO كحفاز اسهامي؛ يليها إضافة الحفاز والإثيلين ethylene عند درجة الحرارة المحيطة (٢٦-٢٨°م). وتم الرج عند ~٥٠٠ دورة في الدقيقة.

الجدول ٢:

الحفاز	الحفاز (ملغم)	ضغط C2 (بار)	Ti/Al	الزمن (بالدقائق)	معدل الإنتاج (غم/غم من الحفاز)	MW في مليون (غم/مول) على مقياس ASTM	وسط البلمرة
حفاز مشتمل على حفاز أولي A محضر بطريقة إضافة الليثيوم	١٨	٢,٥	٨٤	٦٠	٥٤٣	٤,٥	فارسول
	١٨	٢,٥	١٤١	٦٠	١٣١٥	٣,٥	
	١٨	٢,٥	١٤١	١٨٠	١٣٢٧	٥,٩	
	١٨	٢,٥	٢٤٨	٤٥	١٥٥٤	١,٣	
	١٨	٢,٥	٢٤٨	٦٠	١٧٦٨	١,٨	
	١٨	٢,٥	٢٤٨	١٢٠	٢٠٧١	٢,٩	
حفاز مشتمل على حفاز أولي A محضر بطريقة إضافة الليثيوم	١٦,٥	٢,٥	٢١٥	١٢٠	٤٢٠٠	٣,٩	فارسول
	١٦,٠	٢,٥	٢١٥	١٢٠	٤٤٠٠	٣,٨	
	١٧,٣	٢,٥	٢١٥	١٢٠	٤٣٠٠	٤,٠	
	١٨,٠	٢,٥	٢١٥	١٢٠	٤٤٠٠	٣,٩	
	٨,٠	٢,٥	٢١٥	١٢٠	٣٩٠٠	٥,٧	

	٧,٥	٢,٥	٢١٥	١٢٠	٤١٠٠	٥,٥	
حفاز مشتمل على حفاز أولي A محضر بطريقة إضافة الليثيوم	١٨	٢,٥	٢١٥	١٨٠	٥٠٠٠	٤,٢	فارسول
	١٨	٥,٠	٢١٥	١٨٠	٥٧٠٠	٤,٢	
	١٤	٥,٠	٢١٥	١٨٠	٦٧٠٠	٥,٣	
	١٢	٥,٠	٢١٥	١٨٠	٥٤٠٠	٥,٥	
	١٠	٧,٠	٢١٥	١٨٠	٥٤٠٠	٥,٨	
	١٨	١,٠-٠,٥	٢١٥	٣٦٠	٥٣٠٠	٧,١ (أجريت البلمرة عند ١٥°م)	
	١٨	١,٠-٠,٥	٢١٥	١٨٠	٥٢٠٠	٦,٢ (أجريت البلمرة عند ١٥°م)	
حفاز مشتمل على حفاز أولي A محضر بطريقة إضافة الليثيوم	١٨	٢,٥	٢١٥	١٨٠	٤٢٠٠	٤,٨	تولوين
حفاز مشتمل على حفاز أولي A محضر بطريقة إضافة الليثيوم	١٨	٢,٥	٢١٥	١٨٠	٤٤٠٠	٤,٧ (الهكسان كوسط بلمرة)	هكسان
حفاز مشتمل على حفاز أولي A محضر بطريقة غير إضافة الليثيوم	١٦,٥	٢,٥	٢١٥	١٨٠	٤٣٠٠	٤,١	فارسول
	١٦,٠	٢,٥	٢١٥	١٨٠	٤١٠٠	٤,٠	
	١٧,٥	٢,٥	٢١٥	١٨٠	٤٤٠٠	٤,٥	
	١٨,٥	٢,٥	٢١٥	١٨٠	٤٦٠٠	٤,٦	
حفاز مشتمل على حفاز أولي B محضر بطريقة إضافة الليثيوم	٢٠,٤	٢,٥	٢١٥	١٨٠	٣٨٠٠	٣,٩	فارسول
	١٦,٠	٢,٥	٢١٥	١٨٠	٣٧٠٠	٤,٠	

حفاز مشتمل على حفاز أولي B محضر بطريقة غير إضافة الليثيوم	٢٠,٧	٢,٥	٢١٥	١٨٠	٣٨٥٠	٣,٥	فارسول
	١٨	٢,٥	٢١٥	١٨٠	٣٥٠٠	٣,٧	

تظهر معظم تفاعلات البلمرة جانبية حركية متحكم بها جداً وبتم تأديتها عند درجة حرارة في المدى من ٤٥-٤٨°م.

واحتوى متعدد الإثيلين polyethylene الذي تم الحصول عليه على بنية شكلية ليفية ومسامية, كثافة حجمية في المدى من ٠,٠٥-٠,١ غم/سم^3 مع درجة تبلور مرتفعة (التي تم الحصول عليها من DSC و XRD).

وتبين صورة للمجهر الكتروني ماسح (SEM) لعينة بوليمر تمثيلية واحدة التي تظهر بنية شكلية ليفية ومسامية في الشكل ٦.

وتبين الـ XRD لعينة بوليمر تمثيلي واحدة التي تصور طبيعة بلورية مرتفعة في الشكل ٧.

ويكون DUHMPE الذي تم الحصول عليه باستخدام حفاز فلز انتقالي مشتمل على حفاز أولي (A) متماثل في جميع الجوانب (كثافة حجمية منخفضة من ٠,٠٥ إلى ٠,١٠ غم/سم^3؛ درجة تبلورية محسنة (٩٥-٩٩٪) كما هو مبين من XRD, القدرة على المطّ stretch عند درجة حرارة أدنى من درجة حرارة الصهارة وبنية شكلية ليفية/مسامية) كما في DUHMWPE الذي تم الحصول عليه بواسطة حفاز التقنية السابقة.

الفوائد التقنية والاهمية الاقتصادية

يتحكم الحفاز الأولي الذي أساسه فلز انتقالي الجديد وفقاً للاختراع الحالي على نحو فعال بحركية تفاعل البلمرة وبتنظيم الوزن الجزيئي على نحو أكثر فعالية, مما يجعل ذلك عملية البلمرة مجدية اقتصادياً وصديقة للبيئة.

ويحدّ استخدام الحفاز الأولي الذي أساسه فلز انتقالي وفقاً للاختراع الحالي من توسيخ وحدة البلورة على العكس من عمليات البلمرة التي تستخدم حفاز/حفازات التقنية السابقة.

وفي هذه المواصفة, يفهم من أن الكلمة "يشتمل", أو الأشكال المغايرة منها مثل "تشتمل" أو "مشتمل على", تعني تضمين عنصر, مقوم أو خطوة محددة أو مجموعة محددة من العناصر, المقومات أو الخطوات, وليس أي عنصر, مقوم أو خطوة أخرى, أو مجموعة أخرى من العناصر, المقومات أو الخطوات.

ويقترح استخدام التعبير "على الأقل" أو "واحد على الأقل" استخدام واحد أو أكثر من العناصر أو المقومات أو المقادير, وذلك لأن الاستخدام قد يكون, وفقاً لتجسيد الاختراع, لتحقيق هدف أو نتيجة مرغوبة واحدة أو أكثر.

وتكون أي مناقشة لوثائق, أعمال, مواد, أدوات, لوازم أو ما شابه ذلك التي تم تضمينها في هذه المواصفة هي لغرض تزويد سياق للاختراع. ولا ينبغي أن تؤخذ على أنها اعتراف بأن أي أو جميع هذه المسائل تشكل جزء من قاعدة التقنية السابقة أو أنها معرفة عامة شائعة في المجال المتعلق بالاختراع وذلك لوجودها قبل تاريخ أسبقية هذا الطلب.

وتمثل القيم العددية المذكورة للمتغيرات، الأبعاد أو الكميات الفيزيائية المختلفة قيم تقريبية فقط ومن الممكن أن تقع القيم الأعلى/الأقل من القيم العددية المنسوبة للمتغيرات، الأبعاد أو الكميات ضمن نطاق الاختراع، ما لم يشار في المواصفة إلى خلاف ذلك.

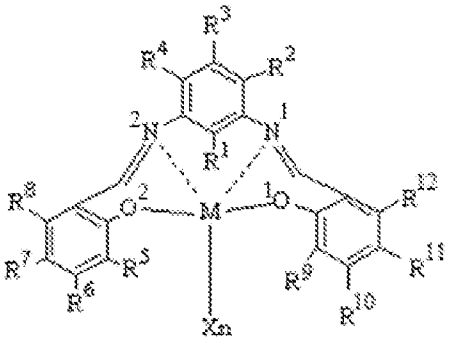
وبينما ثمة تركيز كبير في هذه المواصفة على سمات محددة لهذا الاختراع، ينبغي فهم أنه يمكن إجراء العديد من التعديلات, وأنه يمكن إجراء العديد من التغييرات في التجسيدات المفضلة دون الحيود عن مبدأ الاختراع. وستتضح هذه التعديلات وغيرها في التجسيدات المفضلة بالإضافة إلى التجسيدات الأخرى للاختراع لأولئك المتمرسين في التقنية من الاختراع الوارد في هذه المواصفة، وبذلك ينبغي أن يكون مفهوماً بشكل واضح أن الوصف السابق هو فقط لغرض توضيح الاختراع ولا يُراد منه تحديده.

سيكشف الوصف السابق للتجسيدات المحددة بالكامل عن الطبيعة العامة للتجسيدات المذكورة هنا التي تمكِّن الآخرين، من خلال تطبيق المعارف الحالية، من تعديل و/أو تكييف بسهولة مثل هذه التجسيدات المحددة لتطبيقات مختلفة دون الخروج عن المفهوم العام، وبالتالي، يراد من ذلك أن تكون هذه التعديلات والتكييفات مشمولة ضمن معنى ومدى مكافئات التجسيدات المكشوف عنها. ومن المفهوم أن العبارات أو المصطلحات المستخدمة هنا هي لغرض الوصف وليس التحديد. ولذلك، في حين أن التجسيدات هنا قد وصفت بدلالة التجسيدات المفضلة، إلا أن

أولئك المتمرسين في التقنية سيدركون أنه يمكن تطبيق التجسيدات المذكورة هنا مع إجراء تعديل في إطار ونطاق التجسيدات كما هو موضح هنا.

عناصر الحماية

١- حفاز أولي أساسه فلز انتقالي transition metal based pro-catalyst يتم تمثيله بالصيغة I:



الصيغة I

حيث، تكون المجموعات R^1، R^2، R^4، R^6، R^8، R^{10} و R^{12} متماثلة أو مختلفة، وتختار كل على حدة من المجموعة المكونة من هيدروجين hydrogen، أريل aryl، أريل غير متجانس hetero-aryl وهاليد halide؛

R^5 و R^9 يمثلان مجموعات ألكيل ثالثي tertiary alkyl؛

R^7 و R^{11} متماثلان أو مختلفان ويختاران كل على حدة من المجموعة المكونة من هيدروجين hydrogen ومجموعة ألكيل ثالثي tertiary alkyl؛

R^3 يختار على حدة من المجموعة المكونة من هيدروجين hydrogen، هالوجين halogen، ألكوكسي alkoxy، أريلوكسي aryloxy، مجموعة كربوكسيلية carboxylic ومجموعة كبريتونية sulphonic؛

M يمثل فلزاً انتقالياً يختار من المجموعة المكونة من هفنيوم Hafnium (Hf)، منغنيز Manganese (Mn)، حديد Iron (Fe)، رينيوم Rhenium (Re)، تنغستن Tungsten (W)، نيوبيوم Niobium (Nb)، تنتالوم Tantalum (Ta)، فاناديوم (V)، وتيتانيوم Titanium (Ti)؛

X يمثل هاليد halide يختار من المجموعة المكونة من Cl، Br و I؛ و

n يمثل عدداً صحيحاً يبلغ ٢,

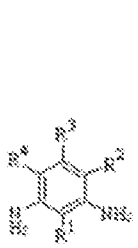
٢- الحفاز الأولي الذي أساسه فلز انتقالي transition metal based pro-catalyst وفقاً لعنصر الحماية ١، حيث يتكون الحفاز الأولي المذكور من مجموعة من البدائل substituents تختار من المجموعة المكونة من:

i. R^1، R^2، R^3، R^4، R^6، R^7، R^8، R^{10}، R^{11} و R^{12} التي تكون عبارة عن هيدروجين hydrogen؛ R^5 و R^9 اللذان يكونان عبارة عن مجموعات بيوتيل ثالثي tertiary butyl؛ M الذي يكون عبارة عن تيتانيوم Titanium (Ti)؛ X الذي يمثل Cl و n الذي يمثل عدداً صحيحاً يبلغ ٢؛ و

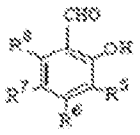
ii. R^1، R^2، R^3، R^4، R^6، R^8، R^{10} و R^{12} التي تكون عبارة عن هيدروجين hydrogen؛ R^5، R^9، R^7 و R^{11} التي تكون عبارة عن مجموعات بيوتيل ثالثي tertiary butyl؛ M الذي يكون عبارة عن تيتانيوم Titanium (Ti)؛ X الذي يمثل Cl و n الذي يمثل عدداً صحيحاً يبلغ ٢.

٣- عملية لتحضير الحفاز الأولي الذي أساسه فلز انتقالي transition metal based pro-catalyst وفقاً لعنصر الحماية ١، حيث تشمل العملية المذكورة:

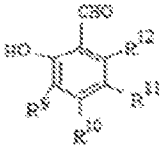
i. مفاعلة ثنائي أمين عطري diamine aromatic بالصيغة (II) وساليسيلالدهيد salicylaldehyde يحمل بدائل واحد على الأقل بالصيغة (IIIb/IIIa) للحصول على ربيطة إيمين imine تمثل قاعدة شيف Schiff base بالصيغة (IV)،


الصيغة (II)

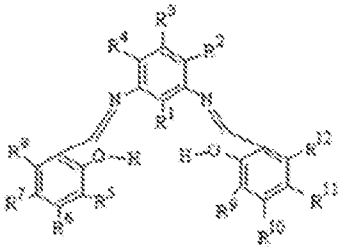
؛


الصيغة (IIIa)

؛


الصيغة (IIIb)

؛


الصيغة (IV)

حيث، تكون المجموعات R^1، R^2، R^4، R^6، R^8، R^{10} و R^{12} متماثلة أو مختلفة، وتُختار كل على حدة من المجموعة المكونة من هيدروجين hydrogen، أريل aryl، أريل غير متجانس hetero-aryl وهاليد halide؛

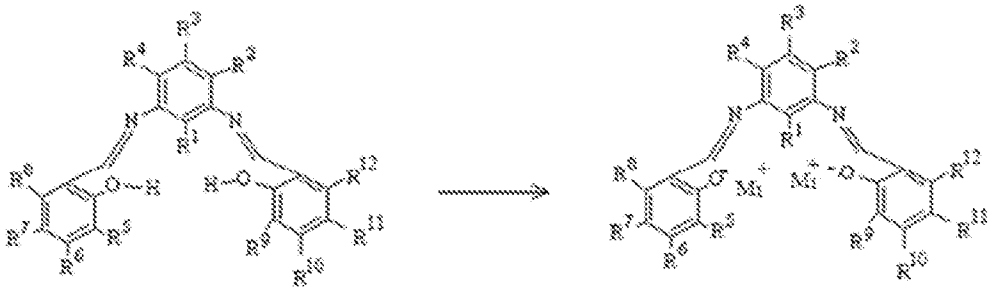
R^5 و R^9 يمثلان مجموعات ألكيل ثالثي tertiary alkyl؛

R^7 و R^{11} متماثلان أو مختلفان ويختاران كل على حدة من المجموعة المكونة من هيدروجين hydrogen ومجموعة ألكيل ثالثي tertiary alkyl؛

R^3 يختار على حدة من المجموعة المكونة من هيدروجين hydrogen، هالوجين halogen، ألكوكسي alkoxy، أريلوكسي aryloxy، مجموعة كربوكسيلية carboxylic

ومجموعة كبريتونية sulphonic، و

ii. بشكل اختياري، إدخال أيون فلز قلوي alkali metal ion في ربيطة الإيمين imine التي تمثل قاعدة شيف Schiff base بالصيغة (IV) باستخدام عامل إدخال أيون فلز قلوي alkali metal ion introducing agent للحصول على ملح فلز قلوي alkali metal salt من ربيطة الإيمين imine التي تمثل قاعدة شيف Schiff base بالصيغة (V)، و



الصيغة (IV) الصيغة (V)

حيث، تكون المجموعات R^1، R^2، R^4، R^6، R^8، R^{10} و R^{12} متماثلة أو مختلفة، وتُختار كل على حدة من المجموعة المكونة من هيدروجين hydrogen، أريل aryl، أريل غير متجانس hetero-aryl وهاليد halide؛

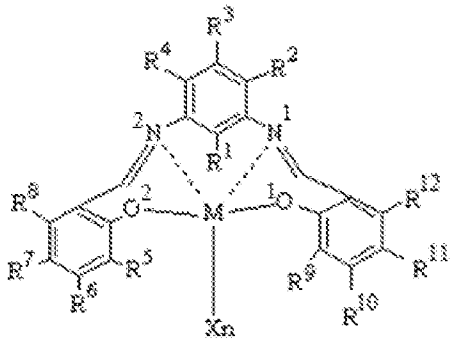
R^5 و R^9 يمثلان مجموعات ألكيل ثالثي tertiary alkyl؛

R^7 و R^{11} متماثلان أو مختلفان ويختاران كل على حدة من المجموعة المكونة من هيدروجين hydrogen ومجموعة ألكيل ثالثي tertiary alkyl؛

R^3 يختار على حدة من المجموعة المكونة من هيدروجين hydrogen، هالوجين halogen، ألكوكسي alkoxy، أريلوكسي aryloxy، مجموعة كربوكسيلية carboxylic ومجموعة كبريتونية sulphonic؛ و

M_1 يمثل أيون فلز قلوي لعامل إدخال أيون الفلز القلوي، و

iii. استخلاب chelating ربيطة الإيمين imine التي تمثل قاعدة شيف Schiff base بالصيغة IV أو ملح فلز قلوي لربيطة الإيمين imine التي تمثل قاعدة شيف Schiff base بالصيغة (V) مع هاليد الفلز الانتقالي transition metal halide للحصول على الحفاز الأولي الذي أساسه فلز انتقالي الممثل بالصيغة I:



الصيغة I

حيث، تكون المجموعات R^1، R^2، R^4، R^6، R^8، R^{10} و R^{12} متماثلة أو مختلفة، وتختار كل على حدة من المجموعة المكونة من هيدروجين hydrogen، أريل aryl، أريل غير متجانس hetero-aryl وهاليد halide؛

R^5 و R^9 يمثلان مجموعات ألكيل ثالثي tertiary alkyl؛

R^7 و R^{11} متماثلان أو مختلفان ويختاران كل على حدة من المجموعة المكونة من هيدروجين hydrogen ومجموعة ألكيل ثالثي tertiary alkyl؛

R^3 يختار على حدة من المجموعة المكونة من هيدروجين hydrogen، هالوجين halogen، ألكوكسي alkoxy، أريلوكسي aryloxy، مجموعة كربوكسيلية carboxylic ومجموعة كبريتونية sulphonic؛

M يمثل فلزاً انتقالياً يختار من المجموعة المكونة من هفنيوم Hafnium (Hf)، منغنيز Manganese (Mn)، حديد Iron (Fe)، رينيوم Rhenium (Re)، تنغستن Tungsten (W)، نيوبيوم Niobium (Nb)، تنتالوم Tantalum (Ta)، فاناديوم (V)، وتيتانيوم Titanium (Ti)؛

X يمثل هاليد halide يختار من المجموعة المكونة من Cl، Br و I؛ و

n يمثل عدداً صحيحاً يبلغ ,٢

٤- العملية وفقاً لعنصر الحماية ٣، حيث تكون نسبة ربيطة الإيمين imine التي تمثل قاعدة شيف Schiff base بالصيغة IV أو ملح الفلز القلوي لربيطة الإيمين imine التي تمثل قاعدة شيف Schiff base بالصيغة (V) إلى هاليد الفلز الانتقالي transition metal halide ١:١.

٥- العملية وفقاً لعنصر الحماية ٣، حيث يتم إجراء الخطوة (i) في وجود مركب واحد على الأقل يختار من المجموعة المكونة من حمض بارا-تولوين كبريتونيك p-toluene sulfonic acid وحمض كبريتيك sulphuric acid في وسط سائل liquid medium واحد على الأقل يختار من المجموعة المكونة من تولوين toluene، زيلين xylene، هكسان hexane، ميثانول methanol وإيثانول ethanol عند درجة حرارة تتراوح من ٤٠°م إلى درجة غليان boiling point الوسط السائل.

٦- العملية وفقاً لعنصر الحماية ٣، حيث يكون الساليسيلالدهيد الذي يحمل بدائل substituted salicylaldehyde عبارة عن مركب واحد على الأقل يختار من المجموعة المكونة من ٣-ثث-بيوتيل-ساليسيلالدهيد 3-tert-butyl salicylaldehyde و ٣، ٥-ثنائي-ثث-بيوتيل ساليسيلالدهيد 3,5-di-tert-butyl salicylaldehyde.

٧- العملية وفقاً لعنصر الحماية ٣، حيث يكون الساليسيلالدهيد الذي يحمل بدائل substituted salicylaldehyde بالصيغة (IIIa) و الساليسيلالدهيد الذي يحمل بدائل substituted salicylaldehyde بالصيغة (IIIb) متماثلين أو مختلفين.

٨- العملية وفقاً لعنصر الحماية ٣، حيث يتكون الحفاز الأولي pro-catalyst المذكور من مجموعة من البدائل substituents تُختار من المجموعة المكونة من:

i. R^1، R^2، R^3، R^4، R^6، R^7، R^8، R^{10}، R^{11} و R^{12} التي تكون عبارة عن هيدروجين hydrogen؛ R^5 و R^9 اللذان يكونان عبارة عن مجموعات بيوتيل ثالثي tertiary butyl؛ M الذي يكون عبارة عن تيتانيوم Titanium (Ti)؛ X الذي يمثل Cl و n الذي يمثل عدداً صحيحاً يبلغ ٢؛ و

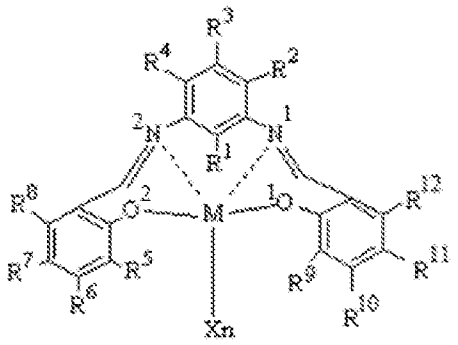
ii. R^1، R^2، R^3، R^4، R^6، R^8، R^{10} و R^{12} التي تكون عبارة عن هيدروجين hydrogen؛ R^5، R^9، R^7 و R^{11} التي تكون عبارة عن مجموعات بيوتيل ثالثي tertiary butyl؛ M الذي يكون عبارة عن تيتانيوم Titanium (Ti)؛ X الذي يمثل Cl و n الذي يمثل عدداً صحيحاً يبلغ ٢.

٩- العملية وفقاً لعنصر الحماية ٣، حيث يكون عامل إدخال أيون الفلز القلوي alkali metal ion introducing agent عبارة عن مركب واحد على الأقل يختار من المجموعة المكونة من ع-بيوتيل ليثيوم n-butyl lithium، هيدريد صوديوم sodium hydride، أمينوألكوكسيد

الليثيوم aminoalkoxide lithium وثنائي أيزوبروبيل أميد الليثيوم lithium diisopropylamide.

١٠- تركيب حفاز catalyst composition يشتمل على:

حفاز أولي أساسه فلز انتقالي transition metal based pro-catalyst ممثل بالصيغة I؛



الصيغة I

حيث،

R^1، R^2، R^4، R^6 R^8، R^{10} و R^{12} متماثلة أو مختلفة، وتختار كل على حدة من المجموعة المكونة من هيدروجين hydrogen، أريل aryl، أريل غير متجانس hetero-aryl وهاليد halide؛

R^5 و R^9 تمثل مجموعات ألكيل alkyl ثالثية؛

R^7 و R^{11} متماثلة أو مختلفة، وتختار كل على حدة من المجموعة المكونة من هيدروجين hydrogen ومجموعة ألكيل alkyl ثالثية؛

R^3 يمثل ويختار كل على حدة من المجموعة المكونة من هيدروجين hydrogen، هالوجين halogen، ألكوكسي alkoxy، أريلوكسي aryloxy، كربوكسيليك carboxylic و كبريتونيك sulphonic؛

M يمثل فلز انتقالي يختار من المجموعة المكونة من هفنيوم Hafnium (Hf)، منغنيز Manganese (Mn)، حديد Iron (Fe)، رينيوم Rhenium (Re)، تنغستن Tungsten (W)، نيوبيوم Niobium (Nb)، تنتالوم Tantalum (Ta)، فاناديوم Vanadium (V) و تيتانيوم Titanium (Ti)؛

X يمثل هاليد يختار من المجموعة المكونة من Cl، Br و I؛ و

n يمثل عدد صحيح يبلغ ٢،

ب. حفاز إسهامي من ألكيل ألومنيوم alkyl aluminium واحد على الأقل؛ و

جـ. وسط سائل هيدروكربوني خامل واحد على الأقل.

١١- تركيب الحفاز catalyst composition وفقاً لعنصر الحماية ١٠، يمثل حفاز إسهامي من ألكيل ألومنيوم alkyl aluminium واحد على الأقل مركب يختار من المجموعة المكونة من مثيل ألومينوكسان methylaluminoxane، متعدد مثيل ألومينوكسان poly-methylaluminoxane، ثلاثي إثيل ألومنيوم triethyl aluminium، أيزو برينيل ألومنيوم isoprenyl aluminium، واحد ونصف كلوريد ألومنيوم aluminium sesquichloride، ثلاثي – ٨–أوكتيل ألومنيوم tri-n-octyl aluminium وثلاثي أيزو بيوتيل ألومنيوم triisobutyl aluminium.

١٢- تركيب الحفاز وفقاً لعنصر الحماية ١٠، حيث يكون الحفاز الإسهامي عبارة عن متعدد مثيل ألومينوكسان polymethyl aluminoxane.

١٣- تركيب الحفاز catalyst composition وفقاً لعنصر الحماية ١٠، حيث تكون نسبة الألومنيوم aluminium العنصري إلى التيتانيوم titanium العنصري (Ti/Al) في المدى من ٥٠: ١ إلى ١٠٠٠: ١.

١٤- تركيب الحفاز catalyst composition وفقاً لعنصر الحماية ١٠، حيث يختار وسط سائل هيدروكربوني خامل واحد على الأقل من المجموعة المكونة من بنتان pentane، هكسان hexane، هكسان حلقي cyclohexane، مثيل هكسان حلقي methyl cyclohexane، هبتان heptane، أوكتان octane، ديكان decane، تولوين toluene، أيزو بنتان isopentane وفارسول varsol.

١٥- تركيب الحفاز catalyst composition وفقاً لعنصر الحماية ١٠، حيث تكون نسبة الألومنيوم aluminium العنصري إلى التيتانيوم titanium العنصري (Ti/Al) في المدى من ١:٢٠٠ إلى ١:٣٠٠ ويكون الوسط السائل الهيدروكربوني الخامل هو فارسول varsol.

١٦- عملية لبلمرة الأولفين process for polymerizing olefin، تتضمن:

i. خلط حفاز أولي أساسه فلز انتقالي وفقاً لعنصر الحماية ١ و حفاز إسهامي واحد على الأقل بنسبة حيث تتراوح نسبة الألومنيوم aluminium العنصري إلى التيتانيوم titanium العنصري من ٥٠ :١ إلى ١٠٠٠: ١، في وجود وسط سائل

هيدروكربوني خامل واحد على الأقل عند درجة حرارة تتراوح من ١٠٠م إلى ٣٠٠م للحصول على تركيب حفاز منشَّط،

ii. إضافة مونمر أولفيني واحد على الأقل لتركيب الحفاز المنشط للحصول على خليط التفاعل، و

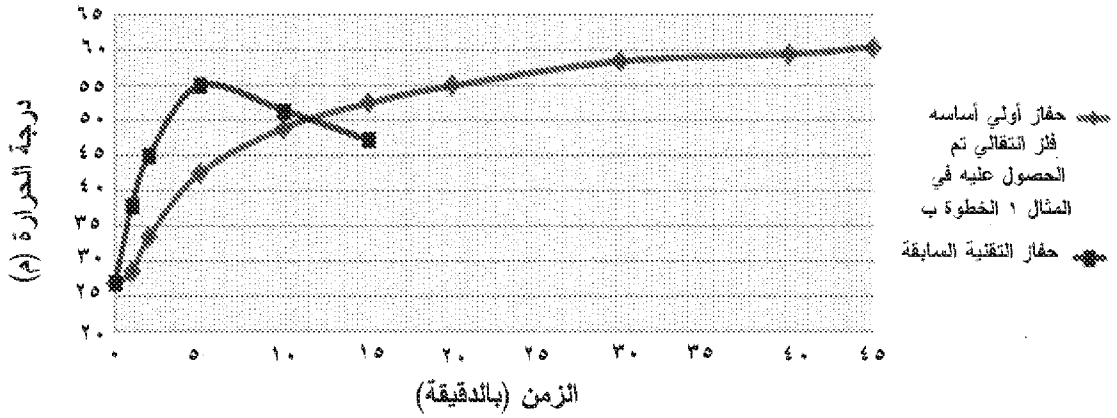
iii. إخضاع خليط التفاعل لبلمرة عند درجة حرارة تتراوح من -٥ °م إلى ٧٠ °م، وضغط يتراوح من ٠,١ إلى ١١ بار لفترة زمنية تتراوح من ١ ساعة إلى ١٠ ساعات للحصول على أولفين مبلمر.

١٧- متعدد أولفين polyolefin حصل عليه بواسطة العملية وفقاً لعنصر الحماية ١٦، حيث يكون متعدد الأولفين المذكور مرتفع الوزن الجزيئي للغاية dis-entangled ultra-high molecular weight وغير متشابك ويتميز بواحدة على الأقل من الخواص التالية:

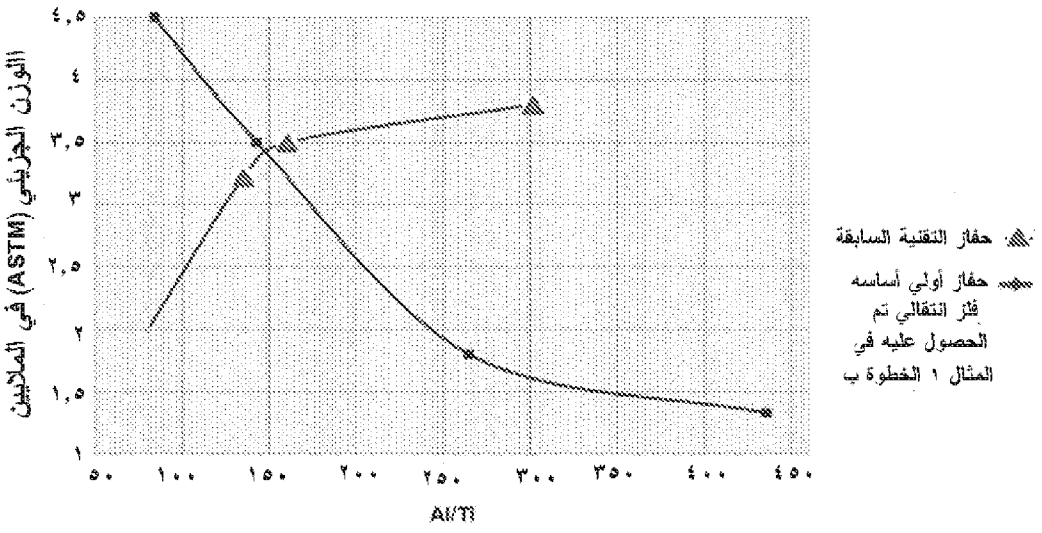
- كثافة حجمية bulk density في المدى من ٠,٠٥ إلى ٠,١ غم/سم٣؛
- وزن جزيئي molecular weight في المدى من ١ مليون غم/مول إلى ٦ مليون غم/مول؛
- تبلورية crystallinity في المدى من ٩٠ إلى ٩٩%؛
- لزوجة فعلية intrinsic viscosity في المدى من ١٠ إلى ٣٢ ديسيلتر/غم؛ و
- شكل ليفي ومسامي.

١٨- عملية بلمرة الأولفين olefin وفقاً لعنصر الحماية ١٦، حيث يختار وسط سائل هيدروكربوني خامل واحد على الأقل من المجموعة المكونة من بنتان pentane، هكسان hexane، هكسان حلقي cyclohexane، مثيل هكسان حلقي methyl cyclohexane، هبتان heptane، أوكتان octane، ديكان decane، تولوين toluene، أيزو بنتان isopentane وفارسول varsol.

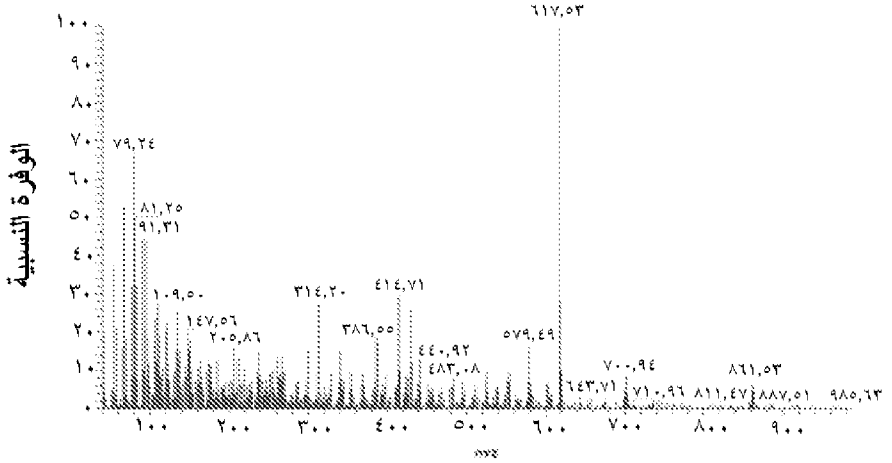
١٩- عملية بلمرة الأولفين olefin وفقاً لعنصر الحماية ١٦، حيث يكون المونمر الأولفيني olefin monomer عبارة عن إثيلين ethylene ويكون الوسط السائل الهيدروكربوني الخامل عبارة عن فارسول varsol.


درجة الحرارة (م)
٦٥
٦٠
٥٥
٥٠
٤٥
٤٠
٣٥
٣٠
٢٥
٢٠
٠
٥
١٠
١٥
٢٠
٢٥
٣٠
٣٥
٤٠
٤٥
الزمن (بالدقيقة)
حفاز أولي أساسه فلز انتقالي تم الحصول عليه في المثال ١ الخطوة ب
حفاز التقنية السابقة

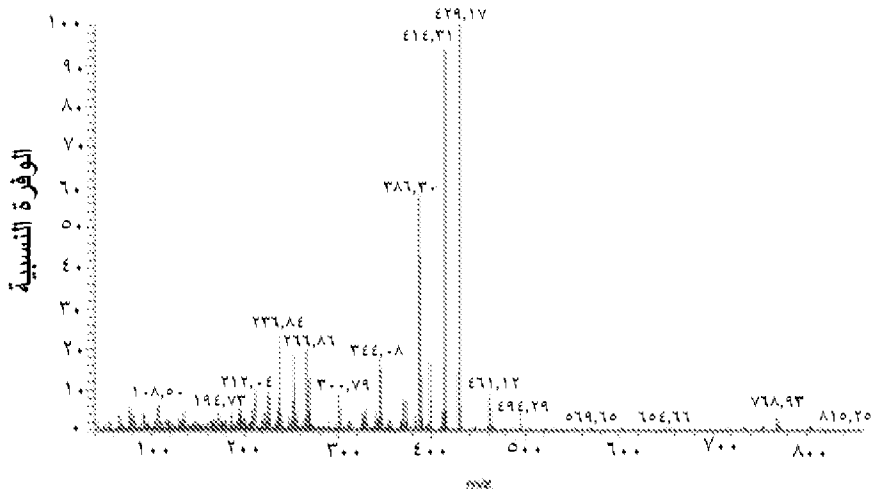
الشكل ١


الوزن الجزيئي (ASTM) في الملايين
٤,٥
٤
٣,٥
٣
٢,٥
٢
١,٥
١
٥٠
١٠٠
١٥٠
٢٠٠
٢٥٠
٣٠٠
٣٥٠
٤٠٠
٤٥٠
Al/Ti
حفاز التقنية السابقة
حفاز أولي أساسه فلز انتقالي تم الحصول عليه في المثال ١ الخطوة ب

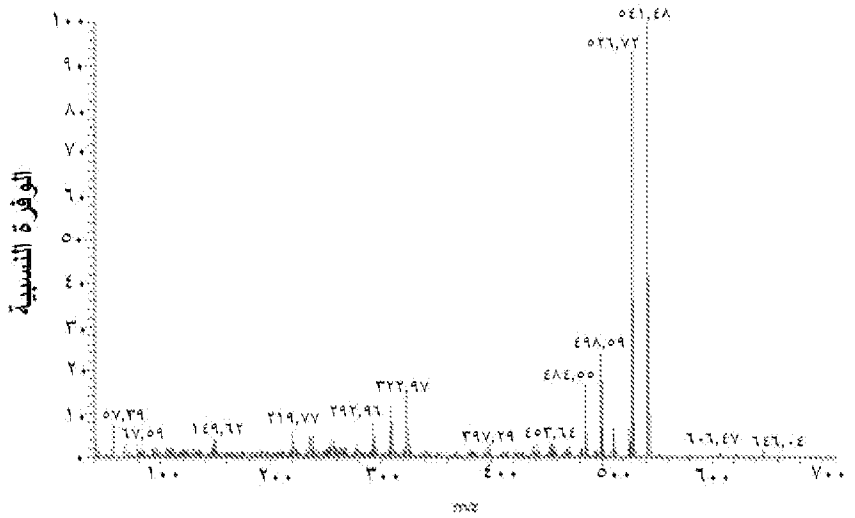
الشكل ٢



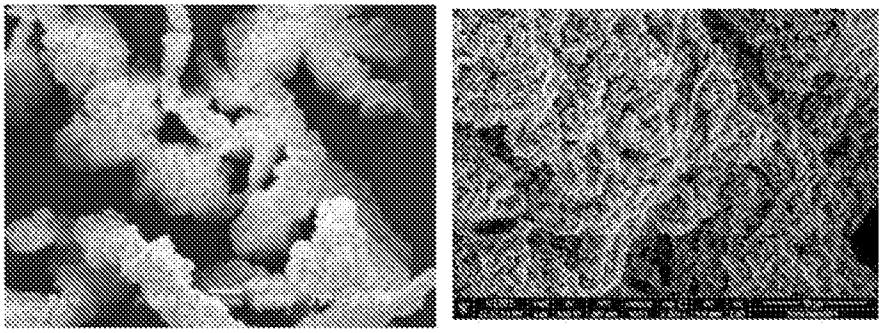
الشكل ٣



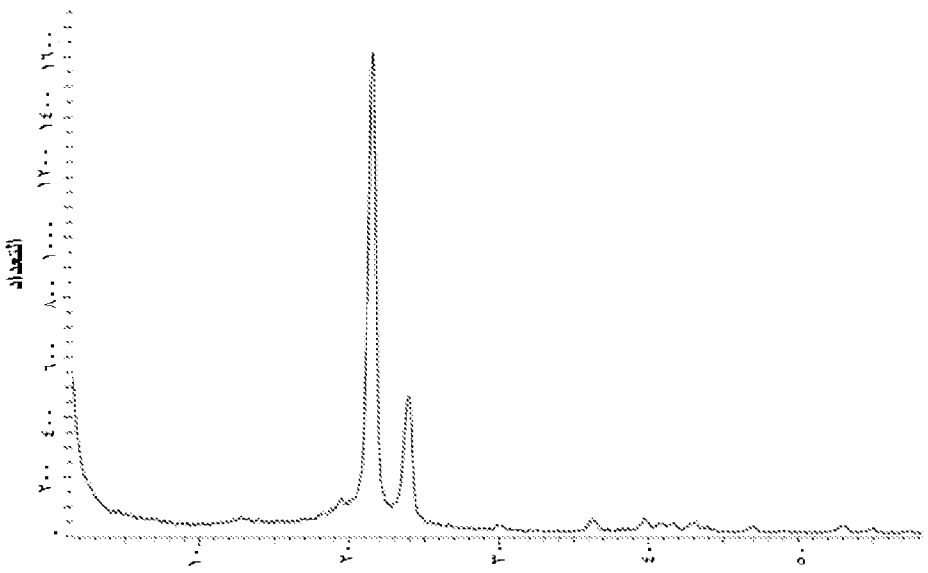
الشكل ٤



الشكل ٥



الشكل ٦



٢ ثيتا (اثنان ثيتا/ثيتا مقرون) طول الموجةWL: ١,٥٤٠٦٠

الشكل ٧

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 للدارات 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