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

[10] رقم البراءة: ٦٨٧
[43] تاريخ المنح: ١٤٢٧/٠٣/٠٦هـ
الموافق: ٢٠٠٦/٠٤/٠٤م

[12] براءة اختراع

[72] **اسم المخترع:** جون اتش. اوسكام، تيموثي آر. لين، فينسنت بي. موريسون
[73] **مالك البراءة:** يونيفيشن تكنولوجيز، ال ال سي
عنوانه: ٥٥٥٥ سان فيليب، سويت ١٩٥٠، هيوستن، تكساس ٧٧٠٥٦، امريكا
[74] **الوكيل:** سعود محمد علي الشواف

[21] **رقم الطلب:** ٠٠٢١٠٢٥٩
[22] **تاريخ الإيداع :** ١٤٢١/٠٤/٢٣هـ
الموافق : ٢٠٠٠/٠٧/٢٥م

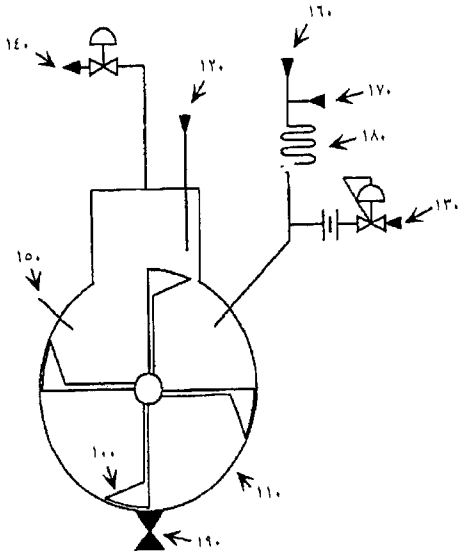
[30] **بيانات الأسبقية:**
١٩٩٩/١٢/١٦م امريكا [US] ٩٩٤٦٤١١٤
[51] **التصنيف الدولي[7] :**
Int. Cl.[7]: C08F 4/16
[56] **المراجع:**
براءة امريكية ٥٦٧٢٦٦٩ ١٩٩٧/٠٩/٣٠م
براءة امريكية ٥٦٧٤٧٩٥ ١٩٩٧/١٠/٠٧م

اسم الفاحص: محمد بن ناصر الذروي

[54] **اسم الاختراع:** طريقة بلمرة polymerization

[57] **الملخص:** يتعلق هذا الاختراع بعملية بلمرة polymerization process تشمل دمج أولفين olefin في طور غازي gas phase أو طور ردغي slurry phase مع حفاز مجفف بالرش spray dried catalyst يشتمل على منشط activator، مادة مالئة دقائقية particulate filler ومركب حفاز فلزي metal catalyst compound.

٣٦ عنصر حماية، شكل واحد



شكل (١)

طريقة بلمرة POLYMERIZATION

الوصف الكامل

خلفية الاختراع

يتعلق هذا الاختراع بحفازات بلمرة أولفين مجففة بالرش spray dried olefin polymerization catalysts واستخدامها في طور غازي gas phase أو طور ردغي slurry phase لإنتاج متعددات أولفين polyolefins.

أدى الاستخدام المكثف لحفازات إنتاج متعدد أولفين polyolefin catalysts من نوع متالوسين metallocene (يمثل المتالوسين metallocene مركبات حفاز فلزي انتقالي أساسها بنتاداييئيل حلقي cyclopentadienyl based transition metal catalyst compounds) على نطاق تجاري إلى اهتمام واسع الانتشار بتصميم حفازات متجانسة من نوع غير المتالوسين non-metallocene, homogenous catalysts، وبصفة خاصة لاستخدامها في عمليات تجرى في طور غازي وطور ردغي على نطاق اقتصادي. وعلاوة على كون هذا المجال موضوعاً أكاديمياً لافتاً للنظر بصفته جديد، قد تزود الحفازات من نوع غير المتالوسين في طور غازي أو طور ردغي طريقة أسهل ومجدية من الناحية الاقتصادية بدرجة أكبر للحصول على المنتجات المتوفرة في الوقت الراهن وقد تزود كذلك فرص للحصول على منتج وعملية فوق قدرة حفازات المتالوسين metallocene catalysts في الطور الغازي أو الطور الردغي.

بيد أن الحفازات الجديدة لا يمكن استخدامها صورة ذاتية في الطور الغازي حيث أن بعض الحفازات تعتبر نشيطة جداً وتوسخ المفاعل reactor. ولا يمكن حمل الحفازات الأخرى وبذلك لا يمكن ادخالها إلى المفاعل بكيفية بحيث لا يحدث التوسيخ fouling. وهكذا

ثمة حاجة في التقنية لطريقة لتزويد حفازات إلى مفاعل ذي طور غازي أو طـور ردغـي، وبصفة خاصة حفازات يصعب أو من المستحيل حملها.

ولقد وصف شروك Schrock ومعاونوه في براءة الاختراع الأمريكية رقم ٥,٨٨٩,١٢٨ عملية لاستدامة بلمرة أولفينات olefins في محلول باستخدام مركبات بادئة initiators تشتمل على ذرة فلز metal atom وربيطة ligand تحتوي على ذرتين من المجموعة ١٥ وذرة من المجموعة ١٦ أو ثلاث ذرات من المجموعة ١٥. وعلى وجه التحديد، وصفت عملية بلمرة تـجرى في محلول solution polymerization للإثـيلين ethylene باستخدام {[NON] ZrMe} $[Me(C_6F_5)_3]$ أو {[NON]ZrMe $(PhNMe_2)$]} $[B(C_6F_5)_4]$ في المثالين ٩ و ١٠.

وتصف براءة الاختراع الأوروبية رقم A1 ٤٥٤ ٨٩٣ مركبات أميد غير محمولة تحتوي على فلز انتقالي unsupported transition metal amide compounds مستخدمة في توليفة مع منشطات activators لبلمرة أولفينات olefins في طور المحلول.

وتصف براءة الاختراع الأوروبية رقم A1 ٤٥٤ ٨٩٣ ٠ لشركة ميتسوي كيميكالز، انك Mitsui Chemicals, Inc مركبات أميد amides تحتوي على فلز انتقالي مدموجة مع منشطات لبلمرة أولفينات olefins.

وتصف براءة الاختراع الأوروبية رقم A1 ٠٠٥ ٨٧٤ ٠ مـركبات فنوكسيد phenoxide compounds تحتوي على بديل من إيمين imine لاستخدامها كحفاز بلمرة.

وتصف براءة الاختراع الأوروبية رقم A1 ٤٥٤ ٨٩٣ مركبات أميد amide غير محمولة تحتوي على فلز انتقالي مستخدمة في توليفة مع منشطات لبلمرة أولفينات olefins في طور المحلول.

ويصف طلب براءة الاختراع الأمريكي برقم متسلسل ٠٩/٣١٢,٨٧٨ المودع في ١٧ مايو، ١٩٩٩م عملية بلمرة تجرى في طور غازي أو طور ردغي باستخدام حفاز ثنائي أميد محمول supported bisamide catalyst.

ويصف ملخص براءة الاختراع اليابانية رقم ١٠٣٣٠٤١٦A حفازات أميد amide تحتوي على فلز انتقالي في توليفة مع حفازات زيغلر-ناطا Ziegler-Natta catalysts. ويصف ملخص براءة الاختراع اليابانيـة رقم ١٠٣٣٠٤١٢A حفازات أميد amide تحتوي على فلز

انتقالي في توليفة مع حفازات بنتاداييينيل حلقي cyclopentadienyl تحتوي على فلز انتقالي من المجموعة ٤.

واستخدم ثنائي كلوريد إثيلين ثنائي (ساليسيليدين سيميناتو) زركونيوم ehtylenbis(salicylidenciminato) zirconium dichloride مدموج مع مثيل ألوموكسان methyl alumoxane مترسب على أشكال محمولة وغير محمولة لبلمرة إثيلين ethylene من قبل ريبو Repo ومعاونيه في مجلة Macromolecules، المجلد ٣٠، ص: ١٧١-١٧٥، ١٩٩٧م.

وتصف براءتا الاختراع الأمريكيتان رقم ٥,٦٧٢,٦٦٩ و ٥,٦٧٤,٧٩٥ وبراءة الاختراع الأوروبية رقم B1 ٢٩٥ ٦٦٨ ٠ تراكيب حفاز من نوع متالوسين مجففة بالرش وتحتوي على مادة مالئة spray dried filled metallocene catalyst composition لاستخدامها في عمليات بلمرة تجرى في طور غازي.

الوصف العام للاختراع

يتعلق هذا الاختراع بجزيء حفزي catalytic molecule، ونظام حفاز مجفف بالرش يشتمل على مادة مالئة دقائقية particulate filler، منشط، ومركب حفاز فلزي.

وفي أحد الأوجه، قد تكون المادة المالئة الدقائقية أية مادة مالئة دقائقية معروفة تشتمل على أسود الكربون carbon black، طلق talc؛ أكاسيد غير عضوية inorganic oxides مثل السليكا silica؛ كلوريد المغنيسيوم magnesium chloride، ألومينا alumina، سليكا-ألومينا silica-alumina؛ مواد بوليمرية polymeric materials مثل متعدد إثيلين polyethylene، متعدد بروبيلين polypropylene، متعدد ستيرين polystyrene، متعدد ستيرين متقاطع الروابط cross linked polystyrene؛ وما شابه.

وتشتمل المنشطات المفضلة على حفازات إسهامية تقليدية conventional-co-catalysts مركبات ألكيل ألومنيوم alkyl aluminum (مثل كلوريد ثنائي إثيل ألومنيوم diethylaluminum chloride)، مركبات ألوموكسان alumoxanes، مركبات ألوموكسان معدلة modified alumoxanes، أنيونات غير تناسقية non-coordinating anions وأنيونات غير تناسقية فلزية أو شبه فلزية من المجموعة ١٣ non-coordinating group 13 metal or metalloid anions، مركبات بوران boranes، مركبات بورات borates، وما شابه. ويعتبر استخدام ألوموكسان

alumoxane أو ألوموكسان معدل modified alumoxane كمنشط ضمن نطاق هذا الاختراع، و/أو استخدام كذلك منشطات مؤينة ionizing activators، متعادلة neutral أو أيونية ionic، مثل ثلاثي (عـ-بيوتيل) أمونيوم رباعي (خماسي فلوروفنيل) بورون tri(n-butyl)ammonium tetrakis (pentafluorophenyl)boron أو مصدر شبه فلزي من ثلاثي بيرفلوروفنيل بورون trisperfluorophenyl boron metalloid precursor يؤين مركب المتالوسين المتعادل neutral metallocene. وتشتمل المركبات المفيدة الأخرى على ثلاثي فنيل بورون triphenyl boron، ثلاثي إثيل بورون triethyl boron، رباعي إثيل بورات ثلاثي-عـ-بيوتيل أمونيوم tri-n-butyl ammonium tetraethyl borate، ثلاثي أريل بوران triaryl borane وما شابه. وتشمل المركبات المفيدة الأخرى أملاح الألومينات aluminate salts كذلك.

وتشمل بعض مركبات الحفاز الفلزي العديدة التي يمكن استخدامها في هذا البيان مركب فلزي يحتوي على فلز من المجموعة ١٥ كما سيوصف أدناه و/أو حفازات أساسها فنوكسيد phenoxide كما سيوصف أدناه.

شرح مختصر للرسوم

الشكل ١ : يوضح نظام مفاعل مخلط أفقي horizontally mixed reactor system مستخدم في مثال المقارنة ٩ والأمثلة من ٢٢ إلى ٢٨.

الوصف التفصيلي للاختراع

يتعلق الاختراع الراهن بنظام حفاز مجفف بالرش يشتمل على مادة مالئة دقائقية، منشط، ومركب حفاز فلزي واحد أو أكثر. وتظهر مركبات الحفاز الفلزي قدرة مدهشة لتثبت باستخدام مادة مالئة، تنشط عن طريق منشط، ومتانة بنية وفعالية حفزية catalytic activity مدهشتين.

وفي تجسيد مفضل في هذا البيان تكون المادة المالئة الدقائقية عبارة عن سليكا مدخنة furned silica. ويفضل أن تكون المادة المالئة عبارة عن كابوسيل تي اس-٦١٠ Cabosoil TS-610، متوفر من شركة كابوت كوربوريشن Cabot Corporation، وهو عبارة عن سليكا silica مدخنة يتراوح حجم جسيماتها من ٧ إلى ٣٠ نانومتر ومعالجة بثنائي كلوريد ثنائي مثيل سليل dimethylsilyldichloride بحيث تغطى أغلبية مجموعات

الهيدروكسيل hydroxyl. وتغذى عادة الجسيمات المجففة بالرش إلى مفاعل البلمرة في صورة ردغة زيتية معدنية. وتتراوح تراكيز المواد الصلبة في الزيت بين حوالي ١٠ إلى ١٥٪ بالوزن، ويفضل بين ١١ و١٤٪ بالوزن. وفي بعض التجسيدات، يقل حجم الجسيمات المجففة بالرش عن ١٠ ميكرومتر تقريباً من مجفف الرش بوتشي Buchi spray-dryer على نطاق مخبري، في حين قد تنتج مذرات دوارة rotary atomizers مكبَّرة المقياس جسيمات يبلغ حجمها ٢٥ ميكرومتر تقريباً، بالمقارنة مع حفازات محمولة تقليدية يبلغ حجم جسيماتها ٥٠ ميكرومتر تقريباً. وفي تجسيد مفضل، يكون للمادة المالئة الدقائقية متوسط حجم جسيمات يتراوح بين ٠,٠٠١ و ١ ميكرون، ويفضل بين ٠,٠٠١ و ٠,١ ميكرون.

وفي تجسيد مفضل يشتمل مركب الحفاز الفلزي على حفاز واحد أو أكثر من الحفازات التالية:

الحفازات

تشمل الحفازات أو أنظمة الحفازات المفضلة التي يمكن استخدامها في هذا البيان مركب فلزي يحتوي على عنصر من المجموعة ١٥ و/أو حفازات فنوكسيد phenoxide كما سيوصف أدناه. وتشتمل الحفازات الأخرى التي يمكن استخدامها في توليفة مع مركب فلزي يحتوي على عنصر من المجموعة ١٥ و/أو مركبات الفنوكسيد phenoxides حفازات من نوع المتالوسين تحتوي على ربيطة ضخمة bulky ligand metallocene type catalysts مع منشط اختياري.

وبمجرد أن تجفف الحفازات الموصوفة في هذا البيان بالرش يمكن أن تدمج مع حفاز تقليدي واحد أو أكثر ويتم ادخالها إلى المفاعل. فعلى سبيل المثال يمكن دمج حفاز مجفف بالرش أو خليط من الحفازات مع حفازات فلزية انتقالية من نوع تقليدي (مثل حفاز زيغلر-ناطا Ziegler-Natta واحد أو أكثر، حفازات فاناديوم vanadium و/أو حفازات كروم chromium) في زيت معدني ويتم ادخال الخليط الناتج إلى المفاعل في صورة ردغة.

وللحصول على مزيد من المعلومات عن حفازات فلزية انتقالية من نوع تقليدي انظر بحث Ziegler-Natta Catalysts and Polymerization، باسم جون بور John Boor، اصدار شركة

أكاديميك بريس Academic press، ولاية نيويورك NewYork، ١٩٧٩م. وتوصف كذلك أمثلة حفازات فلزية انتقالية من نوع تقليدي في براءات الاختراع الأمريكية أرقام ٤,١١٥,٦٣٩، ٤,٠٧٧,٩٠٤، ٤,٤٨٢,٦٨٧، ٤,٥٦٤,٦٠٥، ٤,٧٢١,٧٦٣، ٤,٨٧٩,٣٥٩، ٤,٩٦٠,٧٤١، ٤,٣٠٢,٥٦٥، ٤,٣٠٢,٥٦٦، ٥,٣١٧,٠٣٦، ٣,٧٠٩,٨٥٣، ٣,٧٠٩,٩٥٤، ٣,٢٣١,٥٥٠، ٣,٢٤٢,٠٩٩، ٤,٠٧٧,٩٠٤، ٤,١٢٤,٥٣٢، ٤,٣٠٢,٥٦٥، ٤,٣٠٢,٥٦٦، ٤,٣٧٦,٠٦٢، ٤,٣٧٩,٧٥٨، ٥,٠٦٦,٧٣٧، ٥,٧٦٣,٧٢٣، ٥,٨٤٩,٦٥٥، ٥,٨٥٢,١٤٤، ٥,٨٥٤,١٦٤، ٥,٨٦٩,٥٨٥، ٣,٤٨٧,١١٢، ٤,٤٧٢,٥٥٩، ٤,١٨٢,٨١٤ و ٤,٦٨٩,٤٣٧ وطلب براءة الاختراع الأوروبي المنشور رقم ٨١٥ ٤١٦ ٠ A2 وطلب براءة الاختراع الأوروبي رقم ٤٣٦ ٤٢٠ ٠ A1 وطلب براءة الاختراع البريطاني رقم ٢,١٠٥,٣٥٥.

ولتحقيق أغراض هذا الاختراع تعرّف مجموعة البنتاداينيل الحلقي cyclopentadienyl لتشتمل على مركبات إندينيل indenyls ومركبات فلورينيل fluorenyls.

مركب فلزي يحتوي على عنصر من المجموعة ١٥

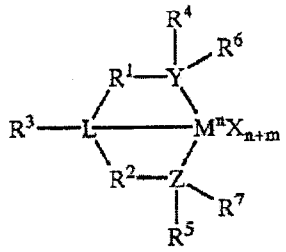
يشتمل تركيب الحفاز المخلط mixed catalyst وفقاً للاختراع الراهن على مركب فلزي يحتوي على عنصر من المجموعة ١٥. ويشتمل المركب الذي يحتوي على عنصر من المجموعة ١٥ عادة على ذرة فلز metal atom من المجموعة ٣ إلى المجموعة ١٤، ويفضل من المجموعة ٣ إلى المجموعة ٧، الأفضل من المجموعة ٤ إلى المجموعة ٦، الأفضل على الإطلاق ذرة فلز من المجموعة ٤، مرتبطة بمجموعة سهلة الإزالة leaving group واحدة على الأقل ومرتبطة كذلك بذرتين على الأقل من المجموعة ١٥، وترتبط ذرة واحدة منهما على الأقل كذلك بذرة من المجموعة ١٥ أو ١٦ من خلال مجموعة أخرى.

وفي تجسيد مفضل، ترتبط كذلك ذرة واحدة على الأقل من المجموعة ١٥ بذرة من المجموعة ١٥ أو ١٦ من خلال مجموعة أخرى قد تكون مجموعة هيدروكربونية hydrocarbon group بها من ذرة واحدة إلى ٢٠ ذرة كربون carbon، مجموعة تحتوي على ذرة مغايرة heteroatom، سليكون silicon، جرمانيوم germanium، قصدير tin، رصاص lead أو فوسفور phosphorus، حيث لا ترتبط كذلك ذرة المجموعة ١٥ أو ١٦ بذرة أخرى أو قد ترتبط

بهيدروجين hydrogen، أو مجموعة تحتوي على ذرة من المجموعة ١٤، هالوجين halogen، أو مجموعة تحتوي على ذرة مغايرة، وحيث ترتبط كذلك كل ذرة من ذرتي المجموعة ١٥ بمجموعة حلقية cyclic group وقد ترتبط كل منهما اختيارياً بهيدروجين hydrogen، هالوجين halogen، ذرة مغايرة أو مجموعة هيدروكربيل hydrocarbyl group، أو مجموعة تحتوي على ذرة مغايرة.

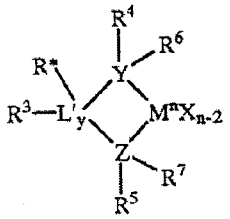
وفي تجسيد مفضل، قد يمثل المركب الفلزي الذي يحتوي على عنصر من المجموعة ١٥ وفقاً للاختراع الراهن بالصيغتين التاليتين:

الصيغة I



أو

الصيغة II



حيث

M يمثل فلزاً انتقالياً من المجموعة ٣ إلى المجموعة ١٢ أو فلزاً من الفلزات الرئيسية للمجموعة ١٣ أو ١٤، ويفضل فلزاً من المجموعة ٤، ٥ أو ٦، والأفضل فلزاً من المجموعة ٤، والأكثر تفضيلاً زركونيوم zirconium، تيتانيوم titanium أو هفنيوم hafnium،

يمثل كل X على حدة مجموعة سهلة الإزالة، ويفضل مجموعة سهلة الإزالة أنيونية anionic leaving group، والأفضل هيدروجين hydrogen، مجموعة هيدروكربيل hydrocarbyl group، ذرة مغايرة أو هالوجين halogen، والأكثر تفضيلاً ألكيل alkyl،

y يمثل قيمة تبلغ صفر أو ١ (عندما يبلغ y صفر تكون المجموعة L′ غير موجودة)،

n يمثل حالة التأكسد oxidation state لـ M، ويفضل +٣، +٤، أو +٥، والأفضل +٤،

m يمثل الشحنة الشكلية formal charge للربيطة YZL أو YZL′، ويفضل صفر، -١، -٢ أو -٣، والأفضل -٢،

L يمثل عنصراً من المجموعة ١٥ أو ١٦، ويفضل نتروجين nitrogen،

L′ يمثل عنصراً من المجموعة ١٥ أو ١٦ أو مجموعة تحتوي على عنصر من المجموعة ١٤، ويفضل كربون carbon، سليكون silicon أو جرمانيوم germanium،

Y يمثل عنصراً من المجموعة ١٥، ويفضل نتروجين nitrogen، أو فوسفور phosphorus، والأفضل نتروجين nitrogen،

Z يمثل عنصراً من المجموعة ١٥، ويفضل نتروجين nitrogen أو فوسفور phosphorus، والأفضل نتروجين nitrogen،

R^1 وR^2 يمثل كل منهما على حدة مجموعة هيدروكربونية hydrocarbon group بها من ذرة إلى ٢٠ ذرة كربون carbon، مجموعة تحتوي على ذرة مغايرة تشتمل على ما لا يزيد عن ٢٠ ذرة كربون carbon، سليكون silicon، جرمانيوم germanium، قصدير tin، رصاص lead أو فوسفور phosphorus، ويفضل مجموعة ألكيل alkyl، أريل aryl أو أرالكيل aralkyl بها من ذرتين إلى ٢٠ ذرة كربون carbon، والأفضل مجموعة ألكيل alkyl بها من ذرتين إلى ٢٠ ذرة كربون carbon خطية linear، متفرعة branched، أو حلقية cyclic، والأكثر تفضيلاً مجموعة هيدروكربونية hydrocarbon group بها من ذرتين إلى ٦ ذرات كربون carbon. وقد يرتبط R^1 و R^2 كذلك مع بعضهما البعض.

R^3 غير موجود أو يمثل مجموعة هيدروكربونية hydrocarbon group، هيدروجين hydrogen، هالوجين halogen، مجموعة تحتوي على ذرة مغايرة، ويفضل مجموعة ألكيل alkyl خطية، حلقية أو متفرعة بها من ذرة واحدة إلى ٢٠ ذرة كربون carbon، والأفضل أن يكون R^3 غير

موجود، أو يمثل هيدروجين hydrogen أو مجموعة ألكيل alkyl، والأكثر تفضيلاً أن يمثل هيدروجين hydrogen،

R^4 وR^5 يمثل كل منهما على حدة مجموعة ألكيل alkyl، مجموعة أريل aryl، مجموعة أريل تحمل بدائل substituted aryl، مجموعة ألكيل alkyl حلقية، مجموعة ألكيل alkyl حلقية تحمل بدائل، مجموعة أرالكيل aralkyl حلقية، مجموعة أرالكيل aralkyl حلقية تحمل بدائل أو نظام متعدد الحلقات multiple ring system، ويفضل مجموعة تشتمل على ما لا يزيد عن ٢٠ ذرة كربون carbon، والأفضل أن تشتمل على ذرات كربون carbon يتراوح عددها بين ٣ و١٠، والأفضل على الإطلاق مجموعة هيدروكربونية hydrocarbon group بها من ذرة واحدة إلى ٢٠ ذرة كربون carbon، مجموعة أريل aryl بها من ذرة واحدة إلى ٢٠ ذرة كربون carbon أو مجموعة أرالكيل aralkyl بها من ذرة واحدة إلى ٢٠ ذرة كربون carbon، أو مجموعة تحتوي على ذرة مغايرة، على سبيل المثال PR_3، حيث R يمثل مجموعة ألكيل alkyl، وقد يرتبط R^1 وR^2 مع بعضهما البعض، و/أو قد يرتبط R^4 وR^5 مع بعضهما البعض،

R^6 وR^7 قد يكونا غير موجودين، أو يمثل كل منهما على حدة هيدروجين hydrogen، مجموعة ألكيل alkyl، هالوجين halogen، ذرة مغايرة أو مجموعة هيدروكربيل hydrocarbyl، ويفضل مجموعة ألكيل alkyl خطية، حلقية أو متفرعة بها من ذرة واحدة إلى ٢٠ ذرة كربون carbon، والأفضل أن يكونا غير موجودين، و

*R غير موجود، أو يمثل هيدروجين hydrogen، مجموعة تحتوي على ذرة من المجموعة ١٤، هالوجين halogen، مجموعة تحتوي على ذرة مغايرة.

ويقصد "بالشحنة الشكلية للربيطة YZL أو 'YZL"، شحنة الربيطة الكلية في عدم وجود الفلز والمجموعات سهلة الإزالة X.

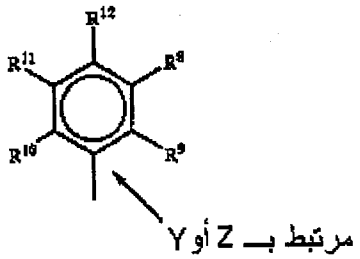
ويقصد بالعبارة "R^1 وR^2 قد يرتبطان كذلك مع بعضهما البعض" أن R^1 وR^2 قد يرتبطان مباشرة مع بعضهما البعض أو قد يرتبطان مع بعضهما البعض من خلال مجموعات أخرى. ويقصد بالعبارة "R^4 وR^5 قد يرتبطان كذلك مع بعضهما البعض" أن R^4 وR^5 قد

يرتبطان مباشرة مع بعضهما البعض أو قد يرتبطان مع بعضهما البعض من خلال مجموعات أخرى.

وقد تكون مجموعة الألكيل alkyl عبارة عن شقات ألكيل alkyl radicals خطية أو متفرعة أو شقات ألكينيل alkenyl خطية أو متفرعة، شقات ألكاينيل alkynyl، شقات ألكيل حلقي cycloalkyl، شقات أريل aryl، شقات أسيل acyl، شقات أرويل aroyl، شقات ألكوكسي alkoxy، شقات أريلوكسي aryloxy، شقات ألكيل ثيو alkylthio، شقات ثنائي ألكيل أمينو dialkylamino، شقات ألكوكسي كربونيل alkoxycarbonyl، شقات أريلوكسي كربونيل aryloxycarbonyl، شقات كربوموبل carbomoyl، شقات ألكيل- alkyl- أو ثنائي ألكيل-كربامويل dialkyl-carbamoyl، شقات أريلوكسي aryloxy، شقات أسيلوكسي acyloxy، شقات أسيل أمينو acylamino، شقات أرويل أمينو aroylamino، شقات ألكيلين alkylene خطية، متفرعة أو حلقية، أو توليفة منها. وتعرَّف مجموعة الأرالكيل aralkyl بحيث تكون عبارة عن مجموعة أريل aryl تحمل بدائل.

وفي تجسيد مفضل يمثل R^4 وR^5 كل منهما على حدة مجموعة بالصيغة التالية:

الصيغة ١



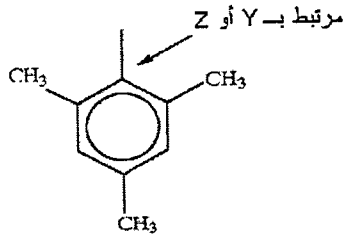
حيث

يمثل R^8 إلى R^{12} كل على حدة هيدروجين hydrogen، مجموعة ألكيل alkyl بها من ذرة واحدة إلى ٤٠ ذرة كربون carbon، هاليد halide، ذرة مغايرة، مجموعة تحتوي على ذرة مغايرة تشتمل على ما لا يزيد عن ٤٠ ذرة كربون carbon، ويفضل مجموعة ألكيل alkyl خطية أو متفرعة بها من ذرة واحدة إلى ٢٠ ذرة كربون carbon، ويفضل مجموعة مثيل methyl، إثيل ethyl، بروبيل propyl أو بيوتيل butyl، وقد تشكل أي مجموعتان من مجموعات

R مجموعة حلقية و/أو مجموعة حلقية مخلطة heterocyclic. وقد تكون المجموعات الحلقية عطرية aromatic. وفي تجسيد مفضل، يمثل R^9، R^{10} وR^{12} كل على حدة مجموعة مثيل methyl، إثيل ethyl، بروبيل propyl أو بيوتيل butyl (بما في ذلك كل الزمراء isomers)، وفي تجسيد مفضل يمثل R^9، R^{10} وR^{12} مجموعات مثيل methyl، ويمثل R^8 وR^{11} هيدروجين hydrogen.

وفي تجسيد مفضل بصفة خاصة يمثل كل من R^4 وR^5 مجموعة ممثلة بالصيغة التالية:

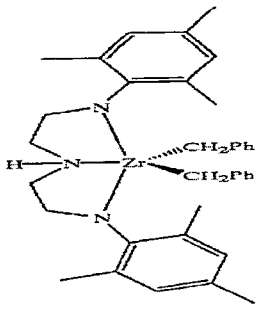
الصيغة ٢



وفي هذا التجسيد، M يمثل فلزاً من المجموعة ٤، يفضل زركونيوم zirconium، تيتانيوم titanium أو هفنيوم hafnium، والأفضل على الإطلاق زركونيوم zirconium؛ ويمثل كل من L، Y وZ نتروجين nitrogen؛ ويمثل كل من R^1 وR^2 الشق $-CH_2-CH_2-$؛ ويمثل R^3 هيدروجين hydrogen؛ وR^6 وR^7 غير موجودين.

وفي تجسيد مفضل بصفة خاصة، يمثل المركب الفلزي الذي يحتوي على عنصر من المجموعة ١٥ بالصيغة التالية:

المركب I



وفي المركب I، يشير Ph إلى فنيل phenyl.

وتحضر المركبات الفلزية التي تحتوي على عناصر من المجموعة ١٥ وفقاً للاختراع باستخدام طرق معروفة في التقنية، مثل تلك الطرق الموصوفة في براءة الاختراع الأوروبية رقم A1 ٤٥٤ ٨٩٣ ٠؛ براءة الاختراع الأمريكية رقم ٥,٨٨٩,١٢٨ والمراجع المذكورة في براءة الاختراع الأمريكية رقم ٥,٨٨٩,١٢٨ والتي ذكرت جميعها في هذا البيان للإحالة إليها كمرجع. ويصف طلب براءة الاختراع الأمريكي برقم متسلسل ٠٩/٣١٢,٨٧٨، المودع في ١٧ مايو، ١٩٩٩م، عملية بلمرة تجرى في طور غازي أو طور ردغي باستخدام حفاز من ثنائي أميد bisamide محمول، والذي ذكر كذلك في هذا البيان للإحالة إليه كمرجع.

وتشمل طريقة تخليق مباشرة مفضلة لهذه المركبات تفاعل الربيطة المتعادلة neutral ligand، (انظر على سبيل المثال الربيطة YZL أو YZL′ للصيغة ١ أو ٢) مع M^nX_n (M يمثل فلزاً من المجموعة ٣ إلى المجموعة ١٤، n يمثل حالة التأكسد لـ M، كل X يمثل مجموعة أنيونية، مثل هاليد halide)، في مذيب غير تناسقي non-coordinating solvent أو تناسقي بشكل ضعيف weakly coordinating، مثل إيثر ether، تولوين toluene، زيلين xylene، بنزين benzene، كلوريد المثيلين methylene chloride، و/أو هكسان hexane أو مذيب آخر له درجة غليان boiling point تزيد عن ٦٠°م (درجة مئوية)، عند درجة حرارة تتراوح من حوالي ٢٠ إلى حوالي ١٥٠°م (ويفضل من ٢٠ إلى ١٠٠°م)، ويفضل لمدة ٢٤ ساعة أو أكثر، ثم معالجة المزيج بمقدار فائض (مثلاً أربعة مكافئات equivalents أو أكثر) من عامل ألكلة alkylating agent، مثل بروميد مثيل مغنيسيوم methyl magnesium bromide في إيثر ether. وتزال أملاح المغنيسيوم magnesium salts بالترشيح filtration، ويفصل المتراكب الفلزي metal complex باستخدام تقنيات قياسية standard techniques.

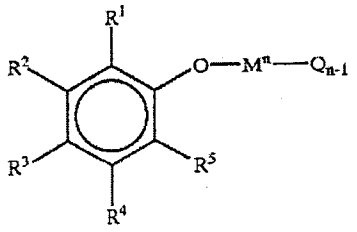
وفي تجسيد، يحضر المركب الفلزي الذي يحتوي على عنصر من المجموعة ١٥ باستخدام طريقة تشتمل على تفاعل الربيطة المتعادلة، (انظر على سبيل المثال الربيطة YZL أو YZL′ للصيغة ١ أو ٢) مع مركب ممثل بالصيغة M^nX_n (حيث M يمثل فلزاً من المجموعة ٣ إلى المجموعة ١٤، n يمثل حالة التأكسد لـ M، كل X يمثل مجموعة سهلة الإزالة أنيونية) في مذيب غير تناسقي أو تناسقي بشكل ضعيف، عند درجة حرارة تبغ

حوالي ٢٠°م أو أعلى، ويفضل عند حوالي ١٠٠°م، ثم معالجة المزيج بمقدار فائض من عامل ألكلة، ثم استخلاص المتراكب الفلزي metal complex. وفي تجسيد مفضل يكون للمذيب درجة غليان تزيد عن ٦٠°م، مثل تولوين toluene، زيلين xylene، و/أو هكسان hexane. وفي تجسيد آخر يشتمل المذيب على إيثر ether و/أو كلوريد المثيلين methylene chloride، ويفضل إيثر ether.

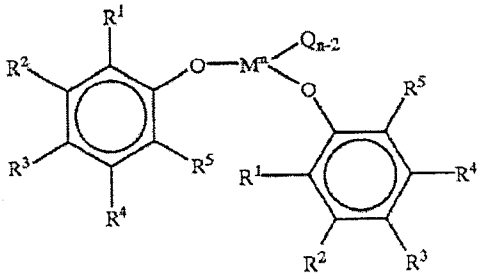
وللحصول على معلومات إضافية عن المركبات الفلزية التي تحتوي على عنصر من المجموعة ١٥، انظر براءة الاختراع الأوروبية رقم A1 ٤٥٤ ٨٩٣ ٠ لشركة ميتسوي كيميكالز، إنك Mitsui Chemicals, Inc التي تصف أميدات فلزات انتقالية transition metal amides مدموجة مع منشطات لبلمرة أولفينات olefins.

حفازات الفنوكسيد Phenoxide Catalysts

تشمل مجموعة أخرى من الحفازات التي يمكن استخدامها في عملية هذا الاختراع حفازاً واحداً أو أكثر ممثل بالصيغتين التاليتين:



أو



حيث R^1 يمثل هيدروجين hydrogen أو مجموعة بها من ٤ ذرات إلى ١٠٠ ذرة كربون carbon، ويفضل مجموعة ألكيل ثالثي tertiary alkyl، ويفضل مجموعة ألكيل alkyl بها من ٤ ذرات إلى ٢٠ ذرة كربون carbon، ويفضل مجموعة ألكيل ثالثي tertiary alkyl بها من ٤ ذرات إلى ٢٠ ذرة كربون carbon، ويفضل مجموعة متعادلة بها من ٤ ذرات إلى ١٠٠ ذرة كربون carbon وقد يرتبط أو لا يرتبط بـ M، ويمثل شق واحد على الأقل من R^2 إلى R^5 مجموعة تحتوي على ذرة مغايرة، وتمثل بقية الشقات من R^2 إلى R^5 كل منها على حدة هيدروجين hydrogen أو مجموعة بها من ذرة واحدة إلى ١٠٠ ذرة كربون carbon، ويفضل مجموعة ألكيل alkyl بها من ٤ ذرات إلى ٢٠ ذرة كربون carbon (يفضل بيوتيل butyl، أيزوبيوتيل isobutyl، بنتيل هكسيل pentyl hexyl، هبتيل heptyl، أيزوهكسيل isohexyl، أوكتيل octyl، أيزوأوكتيل isooctyl، ديسيل decyl، نونيل nonyl، دوديسيل dodecyl) وقد يرتبط أي شق من الشقات R^2 إلى R^5 كذلك بـ M أو قد لا يرتبط بـ M، ويشير O إلى أكسجين oxygen، ويمثل M فلزاً انتقالياً من المجموعة ٣ إلى المجموعة ١٠ أو فلز اللنثانيد lanthanide، ويفضل فلزاً من المجموعة ٤، ويفضل Ti، Zr أو Hf؛ ويمثل n حالة التكافؤ valence state للفلز M، ويفضل ٢، ٣، ٤ أو ٥، ويمثل Q مجموعة ألكيل alkyl، هالوجين halogen، بنزيل benzyl، أميد amide، كربوكسيلات carboxylate، كربامات carbamate، ثيولات thiolate، هيدريد hydride أو ألكوكسيد alkoxide، أو رابطة لمجموعة R تحتوي على ذرة مغايرة قد تكون أي من الشقات من R^1 إلى R^5. وقد تكون المجموعة التي تحتوي على ذرة مغايرة أية ذرة مغايرة أو ذرة مغايرة مرتبطة بكربون سليكا carbon silica أو ذرة مغايرة أخرى. وتشتمل الذرات المغايرة المفضلة على بورون boron، ألومنيوم aluminum، سليكون silicon، نتروجين nitrogen، فوسفور phosphorus، زرنيخ arsenic، قصدير tin، رصاص lead، أنتيمون antimony، أكسجين oxygen، سلنيوم selenium، تلوريوم tellurium. وتشتمل الذرات المغايرة المفضلة بصفة خاصة على نتروجين nitrogen، أكسجين oxygen، فوسفور phosphorus وكبريت sulfur. وتشتمل الذرات المغايرة الأفضل على الإطلاق بصفة خاصة على الأكسجين oxygen والنتروجين nitrogen. وقد ترتبط الذرة المغايرة بحد ذاتها مباشرة بحلقة الفنوكسيد phenoxide أو قد ترتبط بذرة أو ذرات أخرى مرتبطة بحلقة الفنوكسيد phenoxide. وقد تشتمل

المجموعة التي تحتوي على ذرة مغايرة على ذرة واحدة أو أكثر من ذرات مغايرة متماثلة أو مختلفة. وتشمل مجموعات الذرات المغايرة المفضلة إيمينات imines، أمينات amines، أكاسيد oxides، فوسفينات phosphines، إيثرات ethers، كيتينات ketenes، أكسوأزولينات حلقية مخلطة oxoazolines heterocyclics، أكسازولينات oxazolines، ثيوإيثرات thioethers وما شابه ذلك. وتشمل مجموعات الذرات المغايرة المفضلة بصفة خاصة إيمينات imines. وقد تشكل أي مجموعتين متجاورتين من مجموعات R بنية حلقية، ويفضل حلقة خماسية أو سداسية الأعضاء. وبالمثل قد تشكل مجموعات R بنيات متعددة الحلقة multi-ring structures. وفي تجسيد لا تشكل أي مجموعتين أو أكثر من مجموعات R حلقة خماسية الأعضاء.

وقد تنشط حفازات الفنوكسيد phenoxide هذه باستخدام منشطات تشمل مركبات ألكيل ألومنيوم alkyl aluminum (مثل كلوريد ثنائي إثيل ألومنيوم diethylaluminum chloride) ومركبات ألوموكسان alumoxanes، مركبات ألوموكسان معدلة modified alumoxanes، أنيونات غير تناسقية non-coordinating anions، أنيونات فلزات المجموعة ١٣ غير تناسقية أو أنيونات شبه فلزية metalliod anions غير تناسقية، مركبات بوران boranes، مركبات بورات borates وما شابه. وللحصول على مزيد من المعلومات عن المنشطات انظر بند المنشطات أدناه.

ويمكن تطبيق هذا الاختراع كذلك باستخدام الحفازات الموصوفة في براءة الاختراع الأوروبية رقم A1 ٠٠٥ ٨٧٤ ٠، التي ذكرت في هذا البيان للإحالة إليها كمرجع.

المنشطات

يفضل دمج الحفازات، التي يفضل أن تكون عبارة عن المركب الذي يحتوي على عنصر من المجموعة ١٥ و/أو حفازات الفنوكسيد phenoxide الموصوفة في هذا البيان، مع منشط واحد أو أكثر لتشكيل أنظمة حفازات لبلمرة الأولفين olefin. وتشمل المنشطات المفضلة مركبات ألكيل ألومنيوم alkyl aluminum (مثل كلوريد ثنائي إثيل ألومنيوم diethylaluminum chloride)، مركبات ألوموكسان alumoxanes، مركبات ألوموكسان alumoxanes معدلة، أنيونات anions غير تناسقية، أنيونات فلزات المجموعة ١٣ غير تناسقية أو أنيونات شبه فلزية metalliod anions غير تناسقية، مركبات بوران boranes، مركبات

بورات borates وما شابه. ويعتبر ضمن نطاق الاختراع الراهن استخدام الألوموكسان alumoxane أو الألوموكسان alumoxane المعدل كمنشط، و/أو استخدام كذلك منشطات مؤينة ionizing activators، متعادلة neutral أو أيونية ionic، مثل ثلاثي (عـ-بيوتيل) أمونيوم رباعي (خماسي فلوروفنيل) بورون tri (n-butyl) ammonium tetrakis (pentafluorophenyl) boron أو مصدر precursor شبه فلزي من ثلاثي بيرفلوروفنيل بورون trisperfluorophenyl boron يؤين مركب المتالوسين metallocene المتعادل. وتشمل المركبات المفيدة الأخرى ثلاثي فنيل بورون triphenyl boron، ثلاثي إثيل بورون triethyl boron، رباعي إثيل بورات ثلاثي-عـ-بيوتيل أمونيوم tri-n-butyl ammonium tetraethylborate، ثلاثي أريل بوران triaryl borane وما شابه. وتشمل مركبات مفيدة أخرى كذلك أملاح الألومينات aluminate salts.

وفي أحد التجسيدات تدمج مركبات الألوموكسان alumoxanes المعدلة مع الحفازات لتشكيل نظام حفاز. وفي تجسيد مفضل يدمج MMAO3A (مثيل ألوموكسان methyl alumoxane معدّل في هبتان heptane، متوفر تجارياً من شركة أكزو كيميكالز، إنك. Akzo Chemicals, Inc. بالاسم التجاري موديفايد مثيل ألوموكسان Modified Methylalumoxane من النوع 3A، والمحمي في براءة الاختراع الأمريكية رقم ٥,٠٤١,٥٨٤) مع المركب الفلزي الأول والثاني لتشكيل نظام حفاز. ويمكن كذلك استخدام MMAO-4 و MMAO-12.

وثمة طرق عديدة لتحضير ألوموكسان alumoxane ومركبات ألوموكسان alumoxanes معدّلة، وتوصف أمثلة على هذه الطرق على سبيل المثال لا الحصر في براءات الاختراع الأمريكية أرقام ٤,٦٦٥,٢٠٨، ٤,٩٥٢,٥٤٠، ٥,٠٩١,٣٥٢، ٥,٢٠٦,١٩٩، ٥,٢٠٤,٤١٩، ٤,٨٧٤,٧٣٤، ٤,٩٢٤,٠١٨، ٤,٩٠٨,٤٦٣، ٤,٩٦٨,٨٢٧، ٥,٣٠٨,٨١٥، ٥,٣٢٩,٠٣٢، ٥,٢٤٨,٨٠١، ٥,٢٣٥,٠٨١، ٥,١٥٧,١٣٧، ٥,١٠٣,٠٣١، ٥,٣٩١,٧٩٣، ٥,٣٩١,٥٢٩، ٥,٢٤٨,٨٠١، ٥,٢٣٥,٠٨١، ٥,١٥٧,١٣٧، ٥,١٠٣,٠٣١، ٥,٣٩١,٧٩٣، ٥,٣٩١,٥٢٩، ٥,٠٤١,٥٨٤، ٥,٦٩٣,٨٣٨، ٥,٧٣١,٢٥٣، ٥,٠٤١,٥٨٤ و ٥,٧٣١,٤٥١ ونشرات براءات الاختراع الأوروبية أرقام ٤٧٦ ٥٦١ ٠-A، ٥٨٦ ٢٧٩ ٠-B1

و ٢١٨ ٥٩٤ ٠-A وطلب براءة الاختراع الدولي وفقاً لمعاهدة التعاون في مجال براءات الاختراع رقم ٩٤/١٠١٨٠، وقد ذكرت جميعها في هذا لبيان بشكل كامل للإحالة إليها كمرجع.

وقد تحتوي المركبات المؤينة ionizing compounds على بروتون فعَّال active proton أو كاتيون cation آخر مقترن بالأيون المتبقي remaining ion في المركب المؤين ولكن غير مرتبط به تناسقياً أو مرتبط به تناسقياً بشكل رخو فقط. وتوصف مركبات من هذا القبيل وما شابه ذلك في نشرات براءات الاختراع الأوروبية أرقام ٩٨٢ ٥٧٠ ٠-A، ٧٣٢ ٥٢٠ ٠-A، ٣٧٥ ٤٩٥ ٠-A، ٦٣٧ ٤٢٦ ٠-A، ٩٤٤ ٥٠٠-A، ٠٠٣ ٢٧٧ ٠-A و٠٠٤ ٢٧٧ ٠-A، وبراءات الاختراع الأمريكية أرقام ٥,١٥٣,١٥٧، ٥,١٩٨,٤٠١، ٥,٠٦٦,٧٤١، ٥,٢٠٦,١٩٧، ٥,٢٤١,٠٢٥، ٥,٣٨٧,٥٦٨، ٥,٣٨٤,٢٩٩، ٥,٥٠٢,١٢٤ و ٥,٦٤٣,٨٤٧، وقد ذكرت جميعها في هذا البيان بشكل كامل للإحالة إليها كمرجع. وتشمل منشطات أخرى تلك المنشطات الموصوفة في نشرة براءة الاختراع الدولية وفقاً لمعاهدة التعاون في مجال براءات الاختراع رقم ٩٨/٠٧٥١٥ مثل فلوروألومينات ثلاثي (٢،٢'،٢"-نونا فلورو ثنائي فنيل) fluoroaluminate (tris (2,2',2"-nonafluorobiphenyl، والتي ذكرت في هذا البيان للإحالة إليها كمرجع. ويشتمل الاختراع كذلك على توليفات من المنشطات، على سبيل المثال، مركبات ألوموكسان alumoxanes ومنشطات مؤينة في توليفات، وانظر على سبيل المثال نشرات براءات الاختراع الدولية وفقاً لمعاهدة التعاون في مجال براءات الاختراع أرقام ٩٤/٠٧٩٢٨ و٩٥/١٤٠٤٤ وبراءتي الاختراع الأمريكيتين رقم ٥,١٥٣,١٥٧ ورقم ٥,٤٥٣,٤١٠ وقد ذكرت جميعها في هذا البيان بشكل كامل للإحالة إليها كمرجع. ولتحقيق أغراض هذا الاختراع، يمكن كذلك استخدام طرق تنشيط مثل استخدام الإشعاع radiation وما شابه بصفتها منشطات.

وعندما يستخدم حفازان مختلفان، يمكن أن يدمج مركب الحفاز الأول ومركب الحفاز الثاني بنسب مولية molar ratios تتراوح من ١:١٠٠٠ إلى ١٠٠٠:١، ويفضل من ١:٩٩ إلى ٩٩:١، ويفضل من ١٠:٩٠ إلى ٩٠:١٠، والأفضل من ٢٠:٨٠ إلى ٨٠:٢٠، والأفضل من ٣٠:٧٠ إلى ٧٠:٣٠، والأفضل من ٤٠:٦٠ إلى ٦٠:٤٠. وتعتمد النسبة الخاصة المختارة

على المنتج النهائي المنشود و/أو طريقة التنشيط. وتتمثل طريقة عملية لتحديد أفضل نسبة للحصول على البوليمر المنشود في البدء بنسبة ١:١، وقياس الخاصية property المنشودة في المنتج المتشكل وضبط النسبة وفقا لذلك.

وفي بعض التجسيدات، يمكن استخدام مركب حفاز فلزي واحد أو أكثر من المركبات المذكورة أعلاه في توليفة مع مركب متالوسين يحتوي على ربيطة ضخمة bulky ligand metallocene compound (ينشط عن طريق المنشطات المذكورة أعلاه).

مركب من نوع متالوسين metallocene يحتوي على ربيطة ضخمة

يمكن كذلك استخدام مركب من نوع متالوسين metallocene يحتوي على ربيطة ضخمة (يشار إليه كذلك فيما يلي من هذا البيان بمركبات متالوسين metallocenes) في تطبيق هذا الاختراع.

وتشمل مركبات من نوع متالوسين metallocene تحتوي على ربيطة ضخمة عموماً مركبات شطيرية نصفية وكاملة half and full sandwich compounds تحتوي على ربيطة ضخمة واحدة أو أكثر مرتبطة بذرة فلز واحدة على الأقل. وعموماً وصفت مركبات نموذجية من نوع متالوسين metallocene تحتوي على ربيطة ضخمة بأنها تحتوي على ربيطة ضخمة واحدة أو أكثر ومجموعة سهلة الإزالة واحدة أو أكثر مرتبطة بذرة فلز واحدة على الأقل. وفي تجسيد مفضل، ترتبط ربيطة ضخمة واحدة على الأقل ارتباط إيتا η-bonded بذرة الفلز، والأكثر تفضيلاً أن ترتبط بذرة الفلز ارتباط إيتا في الموضع ٥ η^5-bonded.

وتمثل الربيطات الضخمة عادة بحلقة مفتوحة open، لاحلقية acyclic أو حلقة مدمجة fused واحدة أو أكثر أو نظام حلقة واحد أو أكثر أو توليفة منها. وتتكون الربيطات الضخمة هذه، التي يفضل أن تكون متمثلة في الحلقة (الحلقات) أو نظام (أنظمة) الحلقة، بشكل نموذجي من ذرات تختار من المجموعات ١٣ إلى ١٦ من الجدول الدوري للعناصر Periodic Table of Elements، ويفضل اختيار الذرات من المجموعة التي تتكون من كربون carbon، نتروجين nitrogen، أكسجين oxygen، سليكون silicon، كبريت sulfur، فوسفور phosphorus، جرمانيوم germanium، بورون boron وألومنيوم aluminum أو توليفة منها. والأكثر تفضيلاً أن تتكون الحلقة (الحلقات) أو نظام (أنظمة) الحلقة من ذرات كربون

carbon مثل، على سبيل المثال لا الحصر، ربيطات بنتاديينيل حلقي cyclopentadienyl أو بنيات ربيطات من نوع بنتاديينيل حلقي cyclopentadienyl أو بنية ربيطة وظيفية functioning ligand structure مماثلة أخرى مثل ربيطة بنتاديين pentadiene، أوكتاتترا إنديل حلقي cyclooctatetraendiyl أو إيميد imide. ويفضل أن تختار ذرة الفلز من المجموعات ٣ إلى ١٥ وسلسلة series اللنثانيد lanthanide أو الأكتينيد actinide من الجدول الدوري للعناصر. ويفضل أن يكون الفلز فلزاً انتقالياً يختار من المجموعات ٤ إلى ١٢، والأفضل من المجموعات ٤، ٥ و٦، والأكثر تفضيلاً أن يختار الفلز الانتقالي من المجموعة ٤.

وفي أحد التجسيدات، تمثل مركبات حفاز من نوع متالوسين metallocene تحتوي على ربيطة ضخمة بالصيغة:

$$L^A L^B M Q_n \qquad \text{(III)}$$

حيث M يمثل فلزاً يختار من الجدول الدوري للعناصر وقد يختار من المجموعات من ٣ إلى ١٢ أو من سلسلة اللنثانيد lanthanide أو الأكتينيد actinide من الجدول الدوري للعناصر، ويفضل أن يمثل M فلزاً انتقالياً من المجموعة ٤، ٥ أو ٦، والأفضل أن يمثل M فلزاً انتقالياً من المجموعة ٤، والأفضل على الإطلاق أن يمثل M زركونيوم zirconium، هفنيوم hafnium أو تيتانيوم titanium. وتمثل الربيطات الضخمة، LA وLB، حلقة (حلقات) أو نظام (أنظمة) حلقة مفتوحة، لاحلقية أو مدمجة وتمثل أي نظام ربيطة إضافية، بما في ذلك ربيطات بنتاديينيل حلقي cyclopentadienyl تحمل أو لا تحمل بدائل أو ربيطات من نوع بنتاديينيل حلقي cyclopentadienyl تحمل أو لا تحمل بدائل، ربيطات من نوع بنتاديينيل حلقي cyclopentadienyl تحمل بدائل من ذرة مغايرة و/أو تحتوي على ذرة مغايرة. وتشمل أمثلة الربيطات الضخمة على سبيل المثال لا الحصر ربيطات بنتاديينيل حلقي cyclopentadienyl وربيطات بنتافنانثرينيل حلقي cyclopentaphenanthreneyl، ربيطات إنديل indenyl، ربيطات بنزيندينيل benzindenyl، ربيطات فلورينيل fluorenyl، ربيطات ثماني هيدروفلورينيل octahydrofluorenyl، ربيطات أوكتاتترا إنديل حلقي cyclooctatetraendiyl، ربيطات دودسين حلقي خماسي الحلقة cyclopentacyclododecene، ربيطات أزينيل azenyl، ربيطات أزولين azulene، ربيطات بنتالين pentalene، ربيطات فوسفويل phosphoyl، ربيطات فوسفينيمين phosphinimine (انظر طلب

براءة الاختراع الدولي رقم ٩٩/٤٠١٢٥)، ربيطات بيروليل pyrrolyl، ربيطات بيروزوليل pyrozolyl، ربيطات كربازوليل carbazolyl، ربيطات بورابنزين borabenzene وما شابه ذلك، بما في ذلك أشكال مهدرجة hydrogenated versions منها، على سبيل المثال ربيطات رباعي هيدروإنديل tetrahydroindenyl. وفي تجسيد، قد يمثل L^A وL^B أي بنية ربيطية أخرى لها قابلية للارتباط مع M ارتباط إيتا، ويفضل أن ترتبط مع M ارتباط إيتا في الموضع ٣ والأكثر تفضيلاً في الموضع ٥. وفي تجسيد آخر كذلك، يزيد الوزن الجزيئي الذري atomic molecular weight (MW) لـ L^A أو L^B عن ٦٠ وحدة كتلة ذرية atomic mass (a.m.u) unit، ويفضل أن يزيد عن ٦٥ وحدة كتلة ذرية. وفي تجسيد آخر، قد يحتوي L^A وL^B على ذرة مغايرة واحدة أو أكثر، على سبيل المثال نتروجين nitrogen، سليكون silicon، بورون boron، جرمانيوم germanium، كبريت sulfur وفوسفور phosphorus، في توليفة مع ذرات كربون carbon لتشكيل حلقة مفتوحة، لاحلقية، أو يفضل مدمجة أو نظام حلقة، على سبيل المثال، ربيطة إضافية من بنتاديينيل حلقي مخلط heterocyclopentadienyl. وتشمل ربيطات L^A وL^B الضخمة الأخرى على سبيل المثال لا الحصر ربيطات ضخمة من أميدات amides، فوسفيدات phosphides، ألكوكسيدات alkoxides، أريلوكسيدات aryloxides، إيميدات imides، كربوليدات carbolides، بوروليدات borollides، بورفيرينات porphyrins، فثالوسيانينات phthalocyanines، كورينات corrins ومتعددات أزو كبيرة الحلقة polyazomacrocycles أخرى. ويمثل كل من L^A وL^B على حدة أنواعاً متماثلة أو مختلفة من ربيطة ضخمة مرتبطة مع M. وفي تجسيد وفقاً للصيغة (III) توجد ربيطة واحدة فقط من L^A أو L^B.

وبشكل مستقل، قد يحمل كل من L^A وL^B بدائل من توليفة من مجموعات R البديلة أو يخلو منها. وتشمل أمثلة مجموعات R البديلة على سبيل المثال لا الحصر مجموعة واحدة أو أكثر من المجموعات التي تختار من هيدروجين hydrogen، أو شقات ألكيل alkyl خطية أو متفرعة أو شقات ألكينيل alkenyl خطية أو متفرعة، شقات ألكاينيل alkynyl، شقات ألكيل حلقي cycloalkyl، أو شقات أريل aryl، شقات أسيل acyl، شقات أرويل aroyl، شقات ألكوكسي alkoxy، شقات أريلوكسي aryloxy، شقات ألكيل ثيو alkylthio، شقات ثنائي ألكيل أمينو dialkylamino، شقات ألكوكسي كربونيل alkoxycarbonyl، شقات أريلوكسي كربونيل

aryloxycarbonyl، شقات كربوموبل carbomoyl، شقات ألكيل- -alkyl أو ثنائي ألكيل-كربامويل dialkyl-carbamoyl، شقات أسيلوكسي acyloxy، شقات أسيل أمينو acylamino، شقات أرويل أمينو aroylamino أو شقات مستقيمة، متفرعة أو حلقية من ألكيلين alkylene، أو توليفة منها. وفي تجسيد مفضل، تحتوي مجموعات R البديلة على ما لا يزيد عن ٥٠ ذرة غير الهيدروجين hydrogen، ويفضل من ذرة واحدة إلى ٣٠ ذرة كربون carbon، وقد تحمل كذلك بدائل من هالوجينات halogens أو ذرات مغايرة أو ما شابه ذلك. ومن أمثلة بدائل الألكيل R على سبيل المثال لا الحصر مجموعات مثيل methyl، إثيل ethyl، بروبيل propyl، بيوتيل butyl، بنتيل pentyl، هكسيل hexyl، بنتيل حلقي cyclopentyl، هكسيل حلقي cyclohexyl، بنزيل benzyl أو فنيل phenyl وما شابه ذلك، بما في ذلك كافة زمرائها، على سبيل المثال بيوتيل ثالثي tertiary butyl، أيزوبروبيل isopropyl، وما شابه ذلك. وتشمل شقات الهيدروكربيل hydrocarbyl الأخرى شقات عضوية شبه فلزية organometalloid radicals تحمل بديلا من فلورومثيل fluoromethyl، فلوروإثيل fluroethyl، ثنائي فلوروإثيل difluroethyl، يودوبروبيل iodopropyl، بروموهكسيل bromohexyl، كلوروبنزيل chlorobenzyl وهيدروكربيل hydrocarbyl بما في ذلك ثلاثي مثيل سليل trimethylsilyl، ثلاثي مثيل جيرميل trimethylgermyl، مثيل ثنائي إثيل سليل methyldiethylsilyl وما شابه ذلك؛ وشقات عضوية شبه فلزية تحمل بديلا من هالوكربيل halocarbyl بما في ذلك ثلاثي (ثلاثي فلورومثيل)-سليل tris(trifluoromethyl)-silyl، مثيل-ثنائي (ثنائي فلورومثيل) سليل methyl-bis(difluoromethyl)silyl، بروموميثيل ثنائي مثيل جيرميل bromomethyldimethylgermyl وما شابه ذلك؛ وشقات بورون ثنائية البدائل disubstituted boron بما في ذلك ثنائي مثيل بورون dimethylboron على سبيل المثال؛ وشقات بنكتوجين pnictogen ثنائية البدائل بما في ذلك ثنائي مثيل أمين dimethylamine، ثنائي مثيل فوسفين dimethylphosphine، ثنائي فنيل أمين diphenylamine، مثيل فنيل فوسفين methylphenylphosphine، شقات كالكوجين chalcogen بما في ذلك مثوكسي methoxy، إثوكسي ethoxy، بروبوكسي propoxy، فنوكسي phenoxy، كبريتيد المثيل methylsulfide و كبريتيد الإثيل ethylsulfide. وتشمل بدائل R غير الهيدروجينية non-hydrogen ذرات من الكربون carbon، السليكون silicon، البورون boron، الألومنيوم aluminum،النتروجين nitrogen،

الفوسفور phosphorus، الأكسجين oxygen، القصدير tin، الكبريت sulfur، الجرمانيوم germanium وما شابه ذلك، بما في ذلك الأولفينات olefins مثل، على سبيل المثال لا الحصر، بدائل أولفينية غير مشبعة olefinically unsaturated substituents تشمل ربيطات منتهية بمجموعة الفينيل vinyl-terminated ligands، على سبيل المثال بيوتينيل (٣) but-3-enyl، بروبينيل(٢) prop-2-enyl، هكسينيل(٥) hex-5-enyl وما شابه ذلك. وكذلك، ترتبط مجموعتان اثنتان على الأقل من R، ويفضل مجموعتان متجاورتان من R، لتشكيل بنية حلقية ring structure بها من ٣ ذرات إلى ٣٠ ذرة تختار من الكربون carbon، النتروجين nitrogen، الأكسجين oxygen، الفوسفور phosphorus، السليكون silicon، الجرمانيوم germanium، الألومنيوم aluminum، البورون boron أو توليفة منها. وكذلك، قد تشكل مجموعة R البديلة مثل ١- بيوتانيل 1-butanyl رابطة سيغما كربونية carbon sigma bond مع الفلز M.

وقد ترتبط ربيطات أخرى بالفلز M، مثل مجموعة سهلة الإزالة واحدة على الأقل يرمز لها Q. وفي تجسيد، يمثل Q ربيطة غير ثابتة أحادية الأنيون monoanionic labile ligand تحتوي على رابطة سيغما مع M. واعتماداً على حالة تأكسد للفلز، تبلغ قيمة n صفر، ١ أو ٢ بحيث تمثل الصيغة (III) أعلاه مركب حفاز من نوع متالوسين metallocene يحتوي على ربيطة ضخمة متعادلة.

وتشمل أمثلة Q على سبيل المثال لا الحصر قواعد ضعيفة weak bases مثل أمينات amines، فوسفينات phosphines، إيثرات ethers، مركبات كربوكسيلات carboxylates، ديينات dienes، شقات هيدروكربيل hydrocarbyl تحتوي من ذرة إلى ٢٠ ذرة كربون carbon، هيدريدات hydrides أو هالوجينات halogens وما شابه ذلك أو توليفة منها. وفي تجسيد آخر، قد تشكل ربيطتا Q أو أكثر جزءاً من حلقة مدمجة أو نظام حلقة. وتشمل أمثلة أخرى للربيطات Q تلك البدائل المذكورة لشق R الموصوف أعلاه وتشمل شقات بيوتيل حلقي cyclobutyl، هكسيل حلقي cyclohexyl، هبتيل heptyl، توليل tolyl، ثلاثي فلورومثيل trifluoromethyl، رباعي مثيلين tetramethylene، خماسي مثيلين pentamethylene، مثيليدين methylidene، مثوكسي methyoxy، إثوكسي ethyoxy، بروبوكسي propoxy، فنوكسي

phenoxy، ثنائي (N–مثيل أنيليد) bis(N-methyl anilide)، ثنائي مثيل أميد dimethylamide، ثنائي مثيل فوسفيد dimethylphosphide وما شابه ذلك.

وقد ترتبط المجموعتان L مع بعضهما البعض جسرياً bridged عن طريق المجموعة A كما سيعرف أدناه.

وفي تجسيد، تشمل مركبات الحفاز من نوع متالوسين metallocene التي تحتوي على ربيطة ضخمة وفقاً للاختراع تلك المركبات بالصيغة (III) حيث يرتبط L^A وL^B مع بعضهما البعض ارتباطاً جسرياً عن طريق مجموعة جسرية bridging group واحدة على الأقل، A، بحيث تمثل الصيغة بـ:

$$L^AAL^BMQ_n \qquad (IV)$$

وقد عرفت هذه المركبات المرتبطة جسرياً التي تمثل بالصيغة (IV) بصفتها مركبات حفازية جسرية من نوع متالوسين metallocene تحتوي على ربيطة ضخمة. وتعرّف LA، LB، M، Q وn كما عرفت أعلاه. وتشمل أمثلة المجموعة الجسرية A على سبيل المثال لا الحصر مجموعات جسرية تحتوي على ذرة واحدة على الأقل من المجموعة ١٣ إلى ١٦، ويشار إليها غالباً بشق ثنائي التكافؤ divalent moiety مثل على سبيل المثال لا الحصر ذرة واحدة على الأقل من الكربون carbon، الأكسجين oxygen، النتروجين nitrogen، السليكون silicon، الألومنيوم aluminum، البورون boron، الجرمانيوم germanium والقصدير tin أو توليفة منها. ويفضل أن تحتوي المجموعة الجسرية A على ذرة كربون carbon، سليكون silicon أو جرمانيوم germanium، والأكثر تفضيلاً أن تحتوي المجموعة A على ذرة سليكون silicon واحدة على الأقل أو ذرة كربون carbon واحدة على الأقل. وقد تحتوي المجموعة الجسرية A كذلك على المجموعات R البديلة كما عرّفت أعلاه بما في ذلك الهالوجينات halogens والحديد iron. وقد تمثل أمثلة المجموعة الجسرية A على سبيل المثال لا الحصر بـ R'_2C، R'_2Si، $R'_2SiR'_2Si$، R'_2Ge، $R'P$، حيث R′ يمثل كل على حدة مجموعة جذرية radical group تمثل هيدريد hydride، هيدروكربيل hydrocarbyl، هيدروكربيل hydrocarbyl يحمل بدائل، هالوكربيل halocarbyl، هالوكربيل halocarbyl يحمل بدائل، مركب عضوي شبه فلزي يحمل بديلاً من هيدروكربيل hydrocarbyl، مركب عضوي شبه فلزي يحمل بديلاً من هالوكربيل halocarbyl،

بورون boron ثنائي البديل، بنكتوجين pnictogen ثنائي البديل، كـالوجين chalcogen يحمـل بدائل، أو هالوجين halogen أو قد ترتبط مجموعتا R′ أو أكثر لتشكيل حلقة أو نظام حلقة. وفي تجسيد، تشتمل مركبات الحفاز من نوع المتالوسين metallocene التي تحتـوي علـى ربيطـة ضخمة والمرتبطة جسرياً بالصيغة (IV) على مجموعتين جسريتين A أو أكثر (انظر بـراءة الاختراع الأوروبية رقم B1 ٣٠١ ٦٦٤).

وفي تجسيد، تشمل مركبات الحفاز من نوع متالوسين metallocene التي تحتوي علـى ربيطة ضخمة تلك المركبات حيث تحمل بدائل R الموجودة على الربيطات الضـخمة L^A وL^B بالصيغتين (III) و (IV) عدداً مماثلاً أو مختلفاً من البدائل على كل من الربيطات الضـخمة. وفي تجسيد آخر، تكون الربيطتان الضخمتان L^A وL^B بالصيغتين (III) و (IV) مختلفتين عـن بعضهما البعض.

وتشمل مركبات الحفازات الأخرى من نوع متالوسين metallocene التي تحتوي علـى ربيطة ضخمة وأنظمة الحفاز المفيدة في الاختراع تلك الموصوفة فـي بـراءات الاختـراع الأمريكية أرقـام ٥,٠٦٤,٨٠٢، ٥,١٤٥,٨١٩، ٥,١٤٩,٨١٩، ٥,٢٤٣,٠٠١، ٥,٢٣٩,٠٢٢، ٥,٢٧٦,٢٠٨، ٥,٢٩٦,٤٣٤، ٥,٣٢١,١٠٦، ٥,٣٢٩,٠٣١، ٥,٣٠٤,٦١٤، ٥,٦٧٧,٤٠١، ٥,٧٢٣,٣٩٨، ٥,٧٥٣,٥٧٨، ٥,٨٥٤,٣٦٣، ٥,٨٥٦,٥٤٧، ٥,٨٥٨,٩٠٣، ٥,٨٥٩,١٥٨، ٥,٩٠٠,٥١٧ و٥,٩٣٩,٥٠٣، ونشرات براءات الاختراع الدولية وفقـاً لمعاهـدة التعـاون فـي مجـال بـراءات الاخـتراع أرقـام ٩٣/٠٨٢٢١، ٩٣/٠٨١٩٩، ٩٥/٠٧١٤٠، ٩٨/١١١٤٤، ٩٨/٤١٥٣٠، ٩٨/٤١٥٢٩، ٩٨/٤٦٦٥٠، ٩٩/٠٢٥٤٠، ٩٩/١٤٢٢١، ونشـرات بـراءات الاختـراع الأوروبيـة أرقـام ٨٣٨ ٠٥٧٨ A-، ٥٩٥ ٦٣٨ ٠ A-، ٣٨٠ ٥١٣ ٠ B-، ٣٧٢ ٨١٦ ٠ A1-، ٨٣٤ ٨٣٩ ٠ A2-، ٨١٩ ٦٣٢ ٠ B1-، ٨٢١ ٧٤٨ ٠ B2- و٩٩٦ ٧٥٧ ٠ B1-، وقد ذكرت جميعها في هذا البيان بشكل كامل للإحالة إليها كمرجع.

وفي تجسيد، تشمل مركبات الحفازات الأخرى من نوع متالوسين metallocene التـي تحتوي على ربيطة ضخمة وتصلح للاستخدام في هذا الاختراع مركبات جسرية مـن نـوع متالوسين metallocene تحتوي على ذرة مغايرة، ربيطة ضخمة أحاديـة mono-bulky ligand.

وقد وصفت أمثلة هذه الأنواع الحفازية والأنظمة الحفازية على سبيل المثال في نشرات براءات الاختراع الدولية وفقاً لمعاهدة التعاون في مجال براءات الاختراع أرقام ٩٢/٠٠٣٣٣، ٩٤/٠٧٩٢٨، ٩١/٠٤٢٥٧، ٩٤/٠٣٥٠٦، ٩٦/٠٠٢٤٤، ٩٧/١٥٦٠٢ و٩٩/٢٠٦٣٧ وبراءات الاختراع الأمريكية أرقام ٥,٠٥٧,٤٧٥، ٥,٠٩٦,٨٦٧، ٥,٠٥٥,٤٣٨، ٥,١٩٨,٤٠١، ٥,٢٢٧,٤٤٠ و٥,٢٦٤,٤٠٥ ونشرة براءة الاختراع الأوروبية رقم ٤٣٦ ٤٢٠ ٠-A، والتي أدمجت جميعها في هذا البيان بشكل كامل للإحالة إليها كمرجع.

وفي هذا التجسيد، يمثل مركب الحفاز من نوع متالوسين metallocene الذي يحتوي على ربيطة ضخمة بالصيغة:

$$L^CAJMQ_n \qquad (V)$$

حيث M يمثل ذرة فلز من المجموعات ٣ إلى ١٦ أو فلزاً يختار من المجموعة التي تتكون من الأكتينيدات actinides واللنثانيدات lanthanides للجدول الدوري للعناصر، ويفضل أن يمثل M فلزاً انتقالياً من المجموعة ٤ إلى ١٢، والأفضل أن يمثل M فلزاً انتقالياً من المجموعة ٤، ٥ أو ٦، والأكثر تفضيلاً أن يمثل M فلزاً انتقالياً من المجموعة ٤ في أي حالة تأكسد، وبالأخص تيتانيوم titanium؛ ويمثل L^C رابطة ضخمة تحمل بدائل أو تخلو منها مرتبطة بـ M؛ ويرتبط J بـ M؛ ويرتبط A بـ M وJ، ويمثل J ربيطة إضافية تحتوي على ذرات مغايرة؛ و A يمثل مجموعة جسرية؛ ويمثل Q ربيطة أنيونية أحادية التكافؤ univalent؛ و n يمثل عدداً صحيحاً يساوي صفر، ١ أو ٢. وفي الصيغة (V) أعلاه، يشكل L^C، A وJ نظام حلقة مدمجة. وفي تجسيد، يكون L^C بالصيغة (V) كما عرّف أعلاه بالنسبة لـ L^A ويكون L^A و A و M و Q في الصيغة (V) كما عرّفت أعلاه في الصيغة (III).

وفي الصيغة (V) يمثل J ربيطة تحتوي على ذرة مغايرة حيث J يمثل عنصراً له عدد تناسقي coordination number يبلغ ٣ من المجموعة ١٥ أو عنصراً له عدد تناسقي يبلغ ٢ من المجموعة ١٦ من الجدول الدوري للعناصر. ويفضل أن يحتوي J على ذرة نتروجين nitrogen، فوسفور phosphorous، أكسجين oxygen أو كبريت sulfur والأفضل نتروجين nitrogen.

وفي أحد التجسيدات وفقاً للاختراع، تكون مركبات الحفاز من نوع متالوسين metallocene التي تحتوي على ربيطة ضخمة عبارة عن متراكبات من ربيطة حلقية مخلطة heterocyclic ligand complexes حيث تشمل الربيطات الضخمة، الحلقة (الحلقات) أو نظام (أنظمة) الحلقة، ذرة مغايرة واحدة أو أكثر أو توليفة منها. وتشمل أمثلة الذرات المغايرة على سبيل المثال لا الحصر عناصر المجموعات ١٣ إلى ١٦، ويفضل نتروجين nitrogen، بورون boron، كبريت sulfur، أكسجين oxygen، ألومنيوم aluminum، سليكون silicon، فوسفور phosphorous وقصدير tin. وتوصف أمثلة مركبات الحفاز من نوع متالوسين metallocene التي تحتوي على ربيطة ضخمة هذه في طلبات براءات الاختراع الدولية أرقام ٩٦/٣٣٢٠٢، ٩٦/٣٤٠٢١، ٩٧/١٧٣٧٩ و٩٨/٢٢٤٨٦ وبراءة الاختراع الأوروبية رقم ٠ ٨٧٤ ٠٠٥ A1- وبراءات الاختراع الأمريكية أرقام ٥,٦٣٧,٦٦٠، ٥,٥٣٩,١٢٤، ٥,٥٥٤,٧٧٥، ٥,٧٥٦,٦١١، ٥,٢٣٣,٠٤٩، ٥,٧٤٤,٤١٧ و٥,٨٥٦,٢٥٨ وقد ذكرت جميعها في هذا البيان للإحالة إليها كمرجع.

وفي تجسيد، تشمل مركبات الحفاز من نوع متالوسين metallocene التي تحتوي على ربيطة ضخمة تلك المتراكبات المعروفة بحفازات فلزية انتقالية أساسها ربيطات ثنائية التسنين bidentate ligands تحتوي على شقات بيريدين pyridine أو كينولين quinoline، مثل تلك الموصوفة في طلب براءة الاختراع الأمريكية ذي الرقم المتسلسل ٠٩/١٠٣,٦٢٠ المودع في٢٣ يونيو، ١٩٩٨م، براءة الاختراع الأمريكية رقم ٦,١٠٣,٦٥٧ المودعة في ١٥ أغسطس، ٢٠٠٠م والتي ذكرت في هذا البيان للإحالة إليها كمرجع. وفي تجسيد آخر، تشمل مركبات الحفاز من نوع متالوسين metallocene التي تحتوي على ربيطة ضخمة تلك المركبات الموصوفة في طلبات براءات الاختراع الدولية وفقاً لمعاهدة التعاون في مجال براءات الاختراع أرقام ٩٩/٠١٤٨١ و ٩٨/٤٢٦٦٤، والتي ذكرت في هذا البيان بشكل كامل للإحالة إليها كمرجع.

وفي تجسيد مفضل، يكون مركب الحفاز من نوع متالوسين metallocene الذي يحتوي على ربيطة ضخمة عبارة عن متراكب من فلز، يفضل فلز انتقالي، ربيطة ضخمة، ويفضل ربيطة مرتبطة ارتباط باي pi-bonded تحمل بدائل أو تخلو منها، وشق أليل مغاير heteroallyl

واحد أو أكثر، مثل تلك الموصوفة في براءتي الاختـــراع الأمـــريكيتين أرقـــام ٥,٥٢٧,٧٥٢ و٥,٧٤٧,٤٠٦ وبراءة الاختراع الأوروبية رقم ٠ ٧٣٥ ٠٥٧ B1-، والتي أدمجت جميعها في هذا البيان للإحالة إليها كمرجع.

وفي تجسيد مفضل بصفة خاصة، يكون المركب الفلزي الآخر أو المركـــب الفلـــزي الثنائي هو مركب الحفاز من نوع المتالوسين metallocene الذي يحتوي على ربيطة ضـــخمة والذي يمثل بالصيغة:

$$L^DMQ_2(YZ)X_n \qquad (VI)$$

حيث M يمثل فلزاً من المجموعات ٣ إلى ١٦، ويفضل فلزاً انتقالياً من المجموعة ٤ إلى ١٢، والأكثر تفضيلاً فلزاً انتقالياً من المجموعة ٤، ٥ أو ٦؛ L^D يمثل ربيطـــة ضـــخمة مرتبطة بـــ M؛ ويرتبط كل Q على حدة بـــ M ويشكـــل $Q_2(YZ)$ ربيطة، ويفضل ربيطـــة متعددة التسنين أحادية الشحنة unicharged polydentate ligand؛ ويمثل A أو Q ربيطة أنيونيـــة أحادية التكافؤ مرتبطة كذلك بـــ M؛

وX يمثل مجموعة أنيونية أحادية التكافؤ عندما n يســـاوي ٢ أو X يمثـــل مجموعـــة أنيونية ثنائية التكافؤ divalent عندما n يساوي ١؛ n يمثل قيمة تبلغ ١ أو ٢.

وفي الصيغة (VI)، L و M كما عرفا أعـــلاه بالنســـبة للصـــيغة (III). و Q كمـــا عـــــرّف أعلاه للصيغـــة (III)، ويفضـــــل أن يختـــــار Q من المجموعة التي تتكـــون من –O–، –NR–، $-CR_2-$ و–S–؛ Y يمثل C أو S؛ ويختار Z من المجموعة التـــي تتـــكون مـــن OR–، $-NR_2$، $-CR_3$، SR–، $-SiR_3$، $-PR_2$، H–، ومجموعات أريل aryl تحمل بدائل أو تخلـــو منها، شريطة أنـــه عندما Q يمثل –NR– فإن Z يختـــار من المجمـــوعة التـــي تتـــكون من OR–، $-NR_2$، SR–، $-SiR_3$، $-PR_2$ وH–؛ ويختار R من مجموعة تحتوي على كربون carbon، سليكون silicon، نتروجين nitrogen، أكسجين oxygen، و/أو فوسفور phosphorous، ويفضـــل أن يمثل R مجموعة هيدروكربونية hydrocarbon تحتوي من ذرة إلى ٢٠ ذرة كربون carbon، والأكثر تفضيلاً مجموعة ألكيل alkyl، ألكيل حلقي cycloalkyl، أو أريل aryl؛ وn يمثل عـــدداً صحيحاً integer يتراوح من ١ إلى ٤، ويفضل ١ أو ٢؛ ويمثل X مجموعة أنيونيـــة أحاديـــة التكافؤ عندما n يساوي ٢ أو X يمثل مجموعة أنيونية ثنائية التكـــافؤ عنـــدما n يســـاوي ١؛

ويفضل أن يمثل X كربامات carbamate، كربوكسيلات carboxylate، أو شق أليل مخلط heteroallyl آخر موصوف عن طريق التوليفة من Q، Y وZ.

التجفيف بالرش SPRAY-DRYING

ومن ثم يفضل خلط المركبات الفلزية و/أو المنشطات مع مادة مالئة دقائقية particulate filler material وبعد ذلك يجفف المخلوط الناتج بالرش بشكل مفضل لتشكيل مسحوق حر التدفق free flowing powder.

وقد يكون التجفيف بالرش أية طريقة معروفة في التقنية. انظر براءة الاختراع الأوروبية رقم B1 ٢٩٥ ٦٦٨ ٠، براءة الاختراع الأمريكية رقم ٥,٦٧٤,٧٩٥ وبراءة الاختراع الأمريكية رقم ٥,٦٧٢,٦٦٩ والتي تصف بصفة خاصة التجفيف بالرش لحفازات محمولة. وعموماً يستطيع الشخص تجفيف الحفازات بالرش عن طريق وضع مركب الحفاز الفلزي والمنشط في محلول وإتاحة تفاعلهما، ثم إضافة مادة مالئة مثل سليكا silica أو كابوسيل (علامة تجارية) Cabosil™، ومن ثم دفع المحلول عند ضغوط مرتفعة خلال فوهة nozzle. وقد يرش الحفاز على سطح أو يرش بحيث تجف القطيرات في وسط الجو. وتتمثل الطريقة المستخدمة عادة في تشتيت السليكا silica في تولوين toluene، التقليب في المحلول المنشط ومن ثم التقليب في محلول مصدر الحفاز. وتتراوح تراكيز الرديغ النموذجية من حوالي ٥ إلى ٨٪ بالوزن. وقد يبقى هذا التركيب في صورة رديغ لمدة تبلغ ٣٠ دقيقة مع تقليب معتدل أو رج يدوي manual shaking للمحافظة عليه في صورة معلق suspension قبل تجفيفه بالرش. وفي تجسيد مفضل، يتراوح المقدار المعوض للمادة المجففة من حوالي ٤٠ إلى ٥٠٪ بالوزن من المنشط (ويفضل ألوموكسان alumoxane)، ٥٠-٦٠٪ SiO_2 وحوالي ٢٪ بالوزن من مركب الحفاز الفلزي.

وللحصول على مخاليط بسيطة من مركبات الحفاز الفلزي، يمكن إضافة المركبين الحفازيين الفلزيين أو أكثر إلى بعضهما البعض بالنسبة المرغوبة في الخطوة الأخيرة. وفي تجسيد آخر، يمكن اتباع إجراءات أكثر تعقيداً مثل إضافة مركب حفاز فلزي أول إلى مخلوط المنشط والمادة المالئة لزمن تفاعل معين t ثم إضافة محلول مركب الحفاز الفلزي الثاني والمزج لفترة زمنية محددة ثانية x ومن ثم يرش المزيج بشكل مشترك. وأخيراً، يمكن أن

توجد مادة مضافة أخرى مثل ١-هكسين 1-hexene بنسبة حوالي ١٠٪ بالحجم في المخلوط المنشط والمادة المالئة قبل إضافة مركب الحفاز الفلزي الأول.

وفي تجسيد آخر يمكن خلط مركب compound من نوع متالوسين يحتوي على ربيطة ضخمة bulky ligand metallocene type ومنشط اختياري مع الحفازات المجففة بالرش وفقاً لهذا الاختراع ثم تغذية المخلوط الناتج إلى مفاعل.

وفي تجسيد آخر تضاف مواد رابطة binders إلى المخلوط. ويمكن إضافة المواد الرابطة هذه كوسيلة لتحسين شكل الجسيمات، أي لتضييق التوزيع الحجمي للجسيمات particle size distribution وخفض مسامية porosity الجسيمات وإتاحة استخدام كمية منخفضة من الألوموكسان alumoxane الذي يعمل كمادة رابطة.

عملية البلمرة وفقاً لاختراع الراهن

تصلح الحفازات وأنظمة الحفازات الموصوفة أعلاه للاستخدام في أية عملية بلمرة، بما في ذلك عمليات في محلول، طور غازي، ردغي أو توليفة منها، والأفضل عملية في طور غازي أو ردغي.

وفي أحد التجسيدات، يوجه هذا الاختراع نحو تفاعلات بلمرة أو بلمرة إسهامية copolymerization بما في ذلك بلمرة مونمر واحد أو أكثر يحتوي من ٢ إلى ٣٠ ذرة كربون carbon، يفضل من ٢ إلى ١٢ ذرة كربون carbon، والأفضل من ٢ إلى ٨ ذرات كربون carbon. ويعتبر هذا الاختراع مناسبا تماماً لتفاعلات بلمرة إسهامية تتضمن بلمرة مونمر أولفيني olefin monomers واحد أو أكثر من إثيلين ethylene، بروبيلين propylene، بيوتين-١ butene-1، بنتين-١ pentene-1، ٤-مثيل-بنتين-١ 4-methyl-pentene-1، هكسين-١ hexene-1، أوكتين-١ octene-1، ديسين-١ decene-1، ٣-مثيل-بنتين -١ 3-methyl-pentene-1، ٣،٥،٥-ثلاثي مثيل-هكسين -١ 3,5,5-trimethyl-hexane-1 وأولفينات حلقية cyclic olefins أو توليفة منها. ويمكن أن تشتمل المونمرات الأخرى على مونمرات الفينيل vinyl، مركبات ثنائي أولفين diolefins مثل مونمرات الديين dienes، المركبات متعددة الروابط المزدوجة polyenes،النوربورنين norbornene، النوربورناديين norbornadiene. ويفضل إنتاج بولمير إسهامي من الإثيلين ethylene حيث يكون المونمر الإسهامي عبارة عن ألفا-أولفين

alpha-olefin واحد على الأقل يحتوي من ٣ إلى ١٥ ذرة كربون carbon، يفضل من ٤ إلى ١٢ ذرة كربون carbon، الأفضل من ٤ إلى ٨ ذرات كربون carbon والأكثر تفضيلاً من ٤ إلى ٧ ذرات كربون carbon. وفي تجسيد بديل، قد تبلمر الأولفينات olefin التي تحمل بديلين توأميين geminally disubstituted في طلب براءة الاختراع الدولي رقم ٩٩/٣٧١٠٩ أو تبلمر إسهامياً باستخدام عملية الاختراع الموصوفة في هذا البيان.

وفي تجسيد آخر يبلمر الإثيلين ethylene أو البروبيلين propylene مع مونمرين إسهاميين مختلفين على الأقل لتشكيل بوليمر ثلاثي terpolymer. ومن المونمرات الإسهامية المفضلة توليفة من مونمرات ألفا-أولفين alpha-olefin تحتوي من ٤ إلى ١٠ ذرات كربون carbon، الأفضل من ٤ إلى ٨ ذرات كربون carbon، اختيارياً مع مونمر دبين dien واحد على الأقل. وتشتمل البوليمرات الثلاثية المفضلة توليفات مثل إثيلين ethylene/بيوتين-١ butene-1/هكسين-١ hexene-1، إثيلين ethylene/بروبيلين propylene/بيوتين-١ butene-1، بروبيلين propylene/إثيلين ethylene/هكسين-١ hexene-1، إثيلين ethylene/بروبيلين propylene/نوربورنين norbornene وما شابه ذلك.

وفي تجسيد مفضل بصفة خاصة تتعلق العملية وفقاً للاختراع ببلمرة إثيلين ethylene ومونمر إسهامي واحد على الأقل يحتوي من ٤ إلى ٨ ذرات كربون carbon، يفضل من ٤ إلى ٧ ذرات كربون carbon. وبصفة خاصة، تشمل المونمرات الإسهامية بيوتين-١ butene-1، ٤-مثيل-بنتين-١ 4-methyl-pentene-1، هكسين-١ hexene-1 وأوكتين-١ octene-1، والمونمر الإسهامي المفضل على الإطلاق عبارة عن هكسين-١ hexene-1 و/أو ١-بيوتين butene-1.

وعادةً، تستخدم في عملية البلمرة غازية الطور دورة متواصلة continuous cycle حيث في أحد أجزاء دورة نظام مفاعل، يسخن تيار غازي دائر cycling gas stream، يسمى كذلك تيار معاد التدوير recycle stream أو وسط تمييع fluidizing medium، في المفاعل عن طريق الحرارة المتولدة من عملية البلمرة. وتزال هذه الحرارة من التركيب معاد التدوير في جزء آخر من الدورة عن طريق نظام تبريد cooling system يقع خارج المفاعل. وعادةً، يدور تيار غازي يحتوي على مونمر واحد أو أكثر بشكل متواصل في عملية ذات طبقة مميعة

fluidized bed process غازية الطور تستخدم لإنتاج بوليمرات، من خلال طبقة مميعة في وجود حفاز معرّض لظروف متفاعلة reactive conditions. ويسحب التيار الغازي من الطبقة المميعة ويعاد تدويره إلى المفاعل. وفي نفس الوقت، يسحب منتج البوليمر من المفاعل ويضاف مونمر جديد fresh monomer ليحل محل المونمر المبلمر (انظر على سبيل المثال براءات الاختراع الأمريكية أرقام ٤,٥٤٣,٣٩٩، ٤,٥٨٨,٧٩٠، ٥,٠٢٨,٦٧٠، ٥,٣١٧,٠٣٦، ٥,٣٥٢,٧٤٩، ٥,٤٠٥,٩٢٢، ٥,٤٣٦,٣٠٤، ٥,٤٥٣,٤٧١، ٥,٤٦٢,٩٩٩، ٥,٦١٦,٦٦١ و ٥,٦٦٨,٢٢٨، التي أدمجت جميعها بشكل كامل في هذا البيان للإحالة إليها كمرجع).

وقد يتفاوت ضغط المفاعل في العملية غازية الطور من حوالي ٦٩ كيلوباسكال kilo pascals (kPa) (١٠ رطل/بوصة^2 قياسي pound per square inch (psig)) إلى حوالي ٣٤٤٨ كيلوباسكال (٥٠٠ رطل/بوصة^2 قياسي) ، يفضل في المدى من حوالي ٦٩٠ كيلوباسكال (١٠٠ رطل/بوصة^2 قياسي) إلى حوالي ٢٧٥٩ كيلوباسكال (٤٠٠ رطل/بوصة^2 قياسي) ، يفضل في المدى من حوالي ١٣٧٩ كيلوباسكال (٢٠٠ رطل/بوصة^2 قياسي) إلى حوالي ٢٧٥٩كيلوباسكال (٤٠٠ رطل/بوصة^2 قياسي)، الأفضل في المدى من حوالي ١٧٢٤ كيلوباسكال (٢٥٠ رطل/بوصة^2 قياسي) إلى حوالي ٢٤١٤ كيلوباسكال (٣٥٠ رطل/بوصة^2 قياسي).

وقد تتفاوت درجة حرارة المفاعل في العملية غازية الطور من حوالي ٣٠°م إلى حوالي ١٢٠°م، يفضل من حوالي ٦٠°م إلى حوالي ١١٥°م، الأفضل من حوالي ٧٠°م إلى ١١٠°م، والأكثر تفضيلاً من حوالي ٧٠°م إلى حوالي ٩٥°م.

وتتأثر إنتاجية الحفاز أو نظام الحفاز بالضغط الجزئي للمونمر الرئيسي. وتتراوح النسبية الجزيئية الغرامية mole percent المفضلة للمونمر الرئيسي، الإثيلين ethylene أو البروبيلين propylene، ويفضل الإثيلين ethylene من حوالي ٢٥ إلى ٩٠٪ مول mole ويتراوح الضغط الجزئي للمونمر من حوالي ٧٥ رطل/بوصة^2 مطلق pound per square inch absolute (psia) (٥١٧ كيلوباسكال) إلى حوالي ٣٠٠ رطل/بوصة^2 مطلق (٢٠٦٩ كيلوباسكال)، وتعتبر هذه الظروف نموذجية في عملية بلمرة في طور غازي.

وفي تجسيد مفضل، ينتج المفاعل المستخدم في الاختراع الراهن وعملية الاختراع ما يزيد عن ٢٢٧ كغم/ساعة kg/hr (٥٠٠ رطل pounds (lbs) من البوليمر لكل ساعة) إلى حوالي ٩٠٩٠٠ كغم/ساعة (٢٠٠٠٠٠ رطل/ساعة lb/hr) أو أكثر من البوليمر، ويفضل ما يزيد عن ٤٥٥ كغم/ساعة (١٠٠٠ رطل/ساعة) ، والأفضل ما يزيد عن ٤٥٤٠ كغم/ساعة (١٠٠٠٠ رطل/ساعة) ، والأفضل على الإطلاق ما يزيد عن ١١٣٠٠ كغم/ساعة (٢٥٠٠٠ رطل/ساعة) ، الأفضل من ذلك ما يزيد عن ١٥٩٠٠ كغم/ساعة (٣٥٠٠٠ رطل/ساعة) ، والأفضل على الإطلاق أن يزيد عن ٢٢٧٠٠كغم/ساعة(٥٠,٠٠٠ رطل/ساعة)، والأكثر تفضيلاً ما يزيد عن ٢٩٠٠٠ كغم/ساعة(٦٥,٠٠٠ رطل/ساعة) إلى ما يزيد عن ٤٥٥٠٠ كغم/ساعة(١٠٠٠٠٠ رطل/ساعة).

وتشمل عمليات في طور غازي أخرى تعتبر ضمن نطاق عملية الاختراع تلك العمليات الموصوفة في براءات الاختراع الأمريكية أرقام ٥,٦٢٧,٢٤٢ و ٥,٦٦٥,٨١٨ و٥,٦٧٧,٣٧٥ ونشرات براءات الاختراع الأوروبية أرقام ٢٠٠ ٧٩٤ ٠-A، ٢٠٢ ٨٠٢ ٠-A و٤٢١ ٦٣٤-B، وقد ذكرت جميعها في هذا البيان للإحالة إليها كمرجع.

وتستخدم عملية بلمرة في طور ردغي عادة ضغوطاً في المدى من حوالي ١ إلى حوالي ٥٠ ضغط جوي atmospheres وحتى ضغط أعلى ودرجات حرارة في المدى الذي يتراوح من الصفر المئوي إلى حوالي ١٢٠°م. وفي عملية بلمرة في طور ردغي، يشكل معلق من بوليمر صلب، دقائقي solid particulate polymer في وسط بلمرة مخفف سائل يضاف إليه الإثيلين ethylene والمونمرات الإسهامية وغالباً الهيدروجين hydrogen مع الحفاز. ويزال المعلق الذي يشتمل على المادة المخففة بشكل متقطع intermittently أو متواصل من المفاعل حيث تفصل المكونات المتطايرة volatile components عن البوليمر ويعاد تدويرها، اختيارياً بعد التقطير إلى المفاعل. ويشمل المادة المخففة السائل المستخدم في وسط البلمرة عادة ألكان alkane به من ٣ إلى ٧ ذرات كربون carbon، ويفضل ألكان alkane متفرع. وينبغي أن يكون الوسط المستخدم سائلاً في ظروف البلمرة وخاملاً نسبياً. وعندما يستخدم وسط بروبان propane، ينبغي تشغيل العملية عند درجة حرارة وضغط فوق درجة الحرارة والضغط

الحرجين critical لمخفف التفاعل. ويفضل استخدام وسط من هكسان hexane أو أيزوبيوتان isobutane.

وفي تجسيد، يشار إلي تقنية بلمرة مفضلة وفقاً للاختراع ببلمرة في صورة جسيمات particle form polymerization، أو عملية في طور ردغي حيث تحفظ درجة الحرارة تحت درجة الحرارة التي يتحول عندها البوليمر إلى محلول. وتعرف تقنية من هذا القبيل بشكل جيد في التقنية، وتوصف على سبيل المثال في براءة الاختراع الأمريكية رقم ٣,٢٤٨,١٧٩ والتي ذكرت في هذا البيان للإحالة إليها كمرجع. وتتراوح درجة الحرارة المفضلة في عملية البلمرة في صورة جسيمات من حوالي ١٨٥°ف (درجة فهرنهايتية °F) (٨٥°م) إلى حوالي ٢٣٠°ف (١١٠°م). وتشمل طريقتا بلمرة مفضلتان لعملية في طور ردغي تلك الطرق التي تستخدم مفاعل حلقي loop reactor وتلك الطرق التي تستخدم عدة مفاعلات مقلبة stirred reactors مرتبة على التوالي series، على التوازي parallel أو توليفة منهما. وتشمل أمثلة عمليات في طور ردغي على سبيل المثال لا الحصر عمليات ذات حلقة متواصلة أو ذات خزان مقلب. وتوصف كذلك أمثلة أخرى لعمليات في طور ردغي في براءة الاختراع الأمريكية رقم ٤,٦١٣,٤٨٤ والتي ذكرت في هذا البيان للإحالة إليها كمرجع.

وفي تجسيد آخر، تجرى العملية في طور الردغي بشكل متواصل في مفاعل حلقي. ويحقن الحفاز في صورة محلول، معلق، مستحلب أو ردغة في أيزوبيوتان isobutane أو في صورة مسحوق جاف حر التدفق dry free flowing powder بشكل منتظم إلى حلقة المفاعل التي تملأ بحد ذاتها ردغة دائرة circulating slurry من جسيمات بوليمر متزايدة الحجم growing polymer particles في مادة مخففة من مونمر ومونمر إسهامي يحتوي على أيزوبيوتان isobutane. ويضاف الهيدروجين hydrogen بصفته ضابط للوزن الجزيئي molecular weight control. بشكل اختياري. ويحافظ على المفاعل عند ضغط يتراوح من حوالي ٥٢٥ رطل/بوصة^2 قياسي إلى ٦٢٥ رطل/بوصة^2 قياسي (٣٦٢٠ كيلوباسكال إلى ٤٣٠٩ كيلوباسكال) وعند درجة حرارة تتراوح من حوالي ١٤٠°ف إلى حوالي ٢٢٠°ف (حوالي ٦٠°م إلى حوالي ١٠٤°م) على أساس على كثافة البوليمر polymer density المنشودة. وتزال حرارة التفاعل من خلال جدار الحلقة loop wall حيث أن معظم المفاعل يكون في

صورة أنبوب مزدوج الغلاف double-jacketed pipe. ويتاح للردغة بالخروج من المفاعل على فترات منتظمة regular intervals أو بشكل متواصل إلى وعاء ومضي flash vessel منخفض الضغط مسخن، مجفف دوار rotary dryer وعمود منظف بالنتروجين nitrogen purge column بتسلسل لإزالة المادة المخففة من الأيزوبيوتان isobutane وكل المونمرات والمونمرات الإسهامية غير المتفاعلة. ومن ثم يحضر المسحوق الهيدروكربوني الطلق hydrocarbon free powder الناتج في صورة مركبات لاستخدامها في تطبيقات مختلفة.

وفي تجسيد يكون المفاعل المستخدم في العملية ردغية الطور وفقاً للاختراع وعملية الاختراع قادرين على إنتاج ما يزيد عن ٢٠٠٠ رطل من البوليمر لكل ساعة (٩٠٧ كغم/ساعة)، الأفضل ما يزيد عن ٢٢٦٨ كغم/ساعة(٥٠٠٠ رطل/ساعة)، والأكثر تفضيلاً ما يزيد عن ٤٥٤٠ كغم/ساعة(١٠٠٠٠ رطل/ساعة).

وفي تجسيد آخر، ينتج المفاعل ردغي الطور المستخدم في عملية الاختراع ما يزيد عن ١٥٠٠٠رطل من البوليمر لكل ساعة (٦٨٠٤ كغم/ساعة)، يفضل ما يزيد عن ١١٣٤٠كغم/ساعة (٢٥٠٠٠ رطل/ساعة) إلى حوالي ٤٥٥٠٠ كغم/ساعة (١٠٠٠٠٠ رطل/ساعة). وفي تجسيد آخر، في عملية الاختراع ردغية الطور يتراوح ضغط المفاعل الكلي من ٢٧٥٨ كيلوباسكال (٤٠٠ رطل/بوصة^2 قياسي) إلى ٥٥١٦ كيلوباسكال (٨٠٠ رطل/بوصة^2 قياسي)، يفضل من ٣١٠٣ كيلوباسكال (٤٥٠ رطل/بوصة^2 قياسي) إلى حوالي ٤٨٢٧ كيلوباسكال (٧٠٠ رطل/بوصة^2 قياسي)، الأفضل من ٣٤٤٨ كيلوباسكال (٥٠٠ رطل/بوصة^2 قياسي) إلى حوالي ٤٤٨٢ كيلوباسكال (٦٥٠ رطل/بوصة^2 قياسي)، والأكثر تفضيلاً من حوالي ٣٦٢٠ كيلوباسكال (٥٢٥ رطل/بوصة^2 قياسي) إلى ٤٣٠٩ كيلوباسكال (٦٢٥ رطل/بوصة^2 قياسي).

وفي تجسيد آخر، في عملية الاختراع ردغية الطور يتراوح تركيز الإثيلين ethylene في وسط المفاعل السائل من حوالي ١ إلى ١٠٪ وزناً، يفضل من حوالي ٢ إلى حوالي ٧٪ وزناً، الأفضل من حوالي ٢,٥ إلى حوالي ٦٪ وزناً، والأكثر تفضيلاً من حوالي ٣ إلى حوالي ٦٪ وزناً.

والعملية المفضلة وفقاً للاختراع هي العملية، ويفضل العملية ردغية أو غازية الطور، التي تشغل في عدم وجود أو التي تخلو بصفة أساسية من أي مواد منقيـــة scavengers، مثـــل ثلاثي إثيل ألومنيوم triethylaluminum، ثلاثي مثيل ألومنيوم trimethylaluminum، ثلاثي-أيزو بيوتيل ألومنيوم tri-isobutylaluminum وثلاثي-عـــ-هكســـيل ألومنيـــوم tri-n-hexylaluminum وكلوريد ثنائي إثيل ألومنيوم diethyl aluminum chloride، ثنائي بيوتيل خارصين dibutyl zinc وما شابه ذلك. وتوصف العملية المفضلة هذه في نشرة براءة الاختراع الدولية وفقاً لمعاهـــدة التعاون في مجال براءات الاختراع رقم ٩٦/٠٨٥٢٠ وبراءات الاختـــراع الأمريكيـــة رقـــم ٥,٧١٢,٣٥٢ واللتان ذكرتا في هذا البيان للإحالة إليهما كمرجع.

وفي تجسيد مفضل آخر يمزج حفاز واحد أو كل الحفازات مع مـــا لا يـــزيد عـــن ١٠٪ وزناً من ستيارات فلز metal stearate، (ويفضل ستيارات ألومنيـــوم aluminum stearate، الأفضل ثنائي ستيـــارات الألومنيـــوم aluminum distearate) علـــى أساس وزن الحفـــاز (أو مكوناته) وأي حامل والستيارات stearate. وفي تجسيد بديل، يغذى محلول من ستيارات الفلز إلى المفاعل metal stearate بشكل مفضل بنسبة تتراوح من ٢ إلى ٣٪ وزناً. وفي تجسيد آخر يمزج ستيارات الفلز metal stearate مع الحفاز ويغذى الناتج إلى المفاعل بشكل منفصل. وقـــد تمزج هذه العوامل مع الحفاز أو قد تغذى إلى المفاعل في محلول أو ردغي مع أو بدون نظام الحفاز أو مكوناته.

وفي تجسيد مفضل، يكون لمتعدد الأولفين polyolefin المستخلص عادةً دليل صـــهارة melt index وفقاً لطريقة الجمعية الأمريكية لفحـــص المـــواد Ammerican Society for Testing Materials ASTM D-1238، الحالة E، عند درجة حرارة تبلغ ١٩٠°م، يبلغ ٣٠٠٠ غم/١٠ دقائق أو أقل. وفي تجسيد مفضل يكون متعدد الأولفين polyolefin عبارة عـــن بـــوليمر متجـــانس homopolymer أو بوليمر إسهامي copolymer من إثيلـــين ethylene. وفـــي تجســـيد مفضـــل لتطبيقات معينة، مثل أغشية films، مادة مقولبة molded article وما شابه ويفضـــل أن يكـــون دليل الصهارة ١٠٠ غم/١٠ دقائق أو أقل. ولبعض الأغشية والمادة المقولبة يفضل أن يكـــون دليل الصهارة ١٠٠ غم/١٠ دقائق. وفي تجسيد مفضل يكون للبوليمر النـــاتج وزن جزيئـــي يبلغ ٢٠٠٠٠٠ دالتون أو أكثر.

وفي تجسيد مفضل، يستخدم نظام الحفاز الموصوف أعلاه لصنع متعدد إثيلين polyethylene تتراوح كثافته بين ٠,٨٨ و ٠,٩٧ جم/سم^{٣} (كما قيس وفقاً لـ ASTM2839)، وله دليل صهارة ١ غم/١٠ دقائق أو أقل (كما قيس وفقا لـ ASTM D-1238، الحالة E، عند ١٩٠°م). ويفضل إنتاج متعدد إثيلين polyethylene له دليل صهارة يتراوح بين ٠,٠١ إلى ١٠ ديسيغرام/دقيقة. وفي بعض التجسيدات، يفضل أن تتراوح كثافته من ٠,٩١٥ إلى ٠,٩٤٠ غم/سم^{٣} وفي تجسيدات أخرى يفضل أن تتراوح الكثافات بين ٠,٩٣ إلى ٠,٩٦٠ غم/سم^{٣}.

ومن ثم يمكن تشكيل متعددات الأولفين polyolefin في صورة أغشية، مواد مقولبة، صفائح sheets، طبقة مغلفة للأسلاك wire والكبلات cable وما شابه ذلك. ويمكن تشكيل الأغشية باستخدام أية طريقة تقليدية معروفة في التقنية بما في ذلك البثق extrusion، البثق الإسهامي co-extrusion، التصفيح lamination، النفخ blowing والصب casting. ويمكن الحصول على الغشاء عن طريق عملية رقيقة الغشاء flat film أو أنبوبية tubular قد يتبعها توجيه orientation باتجاه أحادي المحور uniaxial direction أو باتجاهين متعامدين بشكل تبادلي mutually perpendicular directions في مستوى الغشاء بدرجة متماثلة أو مختلفة. وقد يكون التوجيه بنفس الدرجة في كلا الاتجاهين أو قد يكون بدرجة مختلفة. وتشمل الطرق المفضلة بصفة خاصة لتشكيل البوليمرات في صورة أغشية البثق أو البثق الإسهامي على خط تشكيل غشاء film line بالنفخ أو الصب.

وقد تحتوي الأغشية المشكلة كذلك على مواد مضافة مثل مادة تزليق slip، مانع للانسداد antiblock، مضاد للتأكسد antioxidants، أصباغ pigments، مواد مالئة fillers، مضاد لتشكل الضباب antifog، مثبت الأشعة فوق البنفسجية UV stabilizers، مادة مانعة لتكون الشحنات الكهربائية الساكنة antistats، عوامل مساعدة لمعالجة البوليمرات polymer processing aids، مركبات معادلة neutralizers، مواد مزلقة lubricants، مواد خافضة للتوتر السطحي surfactants، أصباغ، عوامل ملونة dyes، عوامل تنوية nucleating agents. وتشمل المواد المضافة المفضلة ثاني أكسيد سليكون silicon dioxide، سليكا تخليقية synthetic silica، ثاني أكسيد تيتانيوم titanium dioxide، متعدد ثنائي مثيل سيلوكسان polydimethylsiloxane، كربونات كالسيوم calcium carbonate، ستيارات فلز metal stearates، ستيارات كالسيوم

calcium stearate، ستيارات خارصين zinc stearate، طلق talc، و $BaSO_4$، تراب دياتومي diatomaceous earth، شمع wax، أسود الكربون carbon black، مواد مضافة تعيق الاشتعال flame retarding additives، راتنجات منخفضة الوزن الجزيئي، راتنجات هيدروكربونية hydrocarbon resins، خرزات زجاجية glass beads وما شابه. وقد توجد المواد المضافة بالمقادير الفعالة النموذجية المعروفة جيداً في التقنية، مثل ٠,٠٠١٪ وزناً إلى ١٠٪ وزناً.

الأمثلة

تم قياس Mn وMw عن طريق الاستشراب بالإنفاذ الهلامي gel permeation chromatography (GPC) باستخدام أداة وترز waters لـ GPC عند درجة حرارة تبلغ ١٥٠°م مزودة بكواشف دليل الانكسار التفاضلي differential refraction index detectors. وتمت معايرة calibrated أعمدة GPC بصب سلسلة من معايير الوزن الجزيئي لمتعدد الإثيلين polyethylene وحسبت الأوزان الجزيئية molecular weights باستخدام معاملات مارك هونيك Mark Houwink coefficients للبوليمر موضوع الاختراع.

وقيست الكثافة وفقاً لإجراء ASTM D 1505.

وقيس دليل الصهارة (MI) لـ I_2 وI_{21} وفقاً لإجراء ASTM D-1238، البند هـ والبند و، عند درجة حرارة بلغت ١٩٠°م.

وتمثل نسبة دليل الصهارة (MIR) نسبة I_{21} على I_2 كما حدد وفقا لإجراء ASTM D-1238.

وقيست النسبة المئوية الوزنية للمونمر الإسهامي باستخدام الرنين النووي المغنطيسي Nuclear magnetic resonanc (NMR) البروتوني proton.

Mn/Mw = MWD

{[2,4,6-$Me_3C_6H_2$) $NCH_2CH_2]_2$ NH}$ZrBz_2$=A

[(2-Me-naphthyl)$NCH_2CH_2]_2$NH]$ZrBz_2$ [(نفثيل-Me-٢)$NCH_2CH_2]_2$NH] $ZrBz_2$ =B

[[(2,4,6-$Me_3C_6H_2$) $NCH_2CH_2]_2$ NH] $HfBz_2$ =C

المثال ١

تحضير ربيطة $[(2,4,6\text{-}Me_3C_6H_2)\ NHCH_2CH_2]_2NH$

أضيف إلى قارورة شلنك أحادية الذراع one-armed Schlenk flask سعتها ٢ لتر مزودة بقضيب تقليب مغنطيسي magnetic stir bar ٢٣,٤٥٠ غم (٠,٢٢٧ مول) من ثنائي إثيلين ثلاثي إيمين diethylenetrimine، ٩٠,٥١ غم (٠,٤٥٥ مول) من ٢-برومو مستيلين 2-bromomesitylene، ١,٠٤١ (١,١٤ ملي مول) من ثلاثي (ثنائي بنزيليدين أسيتون) ثنائي بلاديوم tris(dibenzylideneacetone)dipalladium، ٢,١٢٣ غم (٣,٤١ ملي مول) من ٢،٢′-ثنائي (ثنائي فنيل فوسفينو)-١،١′-ثنائي نفثيل راسيمي racemic-2,2'-bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphthyl (BINAP راسيمي) و ٦٥,٥٣٥ غم (٠,٦٨٢ مول) من ثث-بوتوكسيد صوديوم sodium tert-butoxide و ٨٠٠ مل من تولوين toluene في جو من نتروجين nitrogen جاف خالٍ من الأوكسجين oxygen. وقلب مزيج التفاعل وسخن إلى ١٠٠°م. وبعد ١٨ ساعة، اكتمل التفاعل كما قرر عن طريق مطياف الرنين النووي المغنطيسي البروتوني proton NMR (nuclear magnetic resonance) spectroscopy. وأجريت كل المعالجات المتبقية في الهواء. وأزيل كل المذيب في خواء وأذيب الركاز في ١ لتر من ثنائي إثيل إيثر diethylether. وغسل الإيثر ether ثلاث مرات بالماء باستخدام ٢٥٠ مل في كل مرة ثم باستخدام (١٨٠ غم في ٥٠٠ مل) من NaCl مائي مشبع وجفف فوق ٣٠ غم من كبريتات المغنيسيوم magnesium sulfate. ونتج عن إزالة الإيثر في خواء ٧١,١٠ غم من زيت أحمر جفف عند ٧٠°م لمدة ١٢ ساعة في خواء (معدل الإنتاج= ٩٢٪). ^1H ر ن م (C_6D_6) دلتا ٦,٨٣ (ف، ٤)، ٣,٣٩ (ف عريض، ٢)، ٢,٨٦ (ث، ٤)، ٢,٤٩ (ث، ٤)، ٢,٢٧ (ف، ١٢)، ٢,٢١ (ف، ٦)، ٠,٦٨ (ف عريض، ١).

المثال ٢ (تحضير الحفاز أ)

تحضير $\{[(2,4,6\text{-}Me_3C_6H_2)\,NCH_2CH_2]_2NH\}Zr\,(CH_7Ph)_2$

أضيف إلى قارورة مستديرة القاع round bottom flask سعتها ٥٠٠ مل مزودة بقضيب تقليب مغنطيسي ٤١,٧٢٩ غم (٩١,٥٦ ملي مول) من رابع بنزيل زركونيوم tetrabenzyl zirconium (من شركة بولدر سينتفيك Boulder Scientific) و ٣٠٠ مل من تولوين toluene في جو من نتروجين nitrogen جاف خالٍ من الأوكسجين oxygen. وأضيف ٣٢,٧٧٣ غم (٩٦,٥٢ ملي مول) من ربيطة NH_3 صلبة (المثال ١) مع التقليب لمدة دقيقة واحدة (وبذلك ترسب المركب المرغوب). وخفض حجم الرديغ إلى ١٠٠ مل وأضيف ٣٠٠ مل من البنتان pentane مع التقليب. وجمع ٤٤,٨١١ غم من منتج صلب لونه برتقالي مصفر بالترشيح وجفف في خواء. (معدل الإنتاج= ٨٠٪). ^1H ر ن م (C_6D_6) دلتا ٦,٨١-٧,٢٢ (عـ، ١٢)، ٥,٩٠ (ز، ٢)، ٣,٣٨ (عـ، ٢)، ٣,١١ (عـ، ٢)، ٣,٠١ (عـ، ١)، ٢,٤٩ (عـ، ٤)، ٢,٤٣ (ف، ٦)، ٢,٤١ (ف، ٦)، ٢,١٨ (ف، ٦)، ٠,٩٦ (ف، ٢).

المثال ٣ (تحضير جـ)

تحضير $\{[(2,4,6\text{-}Me_3C_6H_2)NCH_2CH_2]_2\,NH\}Hf\,(CH_2Ph)_2$

أضيف إلى قارورة مستديرة القاع سعتها ٢٥٠ مل مزودة بقضيب تقليب مغنطيسي ٤,٠٦٣ غم (٧,٤٨٢ ملي مول) من رابع بنزيل هفنيوم tetrabenzyl hafnium، و ١٥٠ مل من تولوين toluene في جو من نتروجين nitrogen جاف خالٍ من الأوكسجين oxygen. وأضيف ٢,٥٤٥ غم (٧,٤٩٥ ملي مول) من ربيطة NH_3 صلبة (المثال ١) مع التقليب لمدة دقيقة واحدة (وبذلك ترسب المركب المرغوب). وخفض حجم الرديغ إلى ٣٠ مل وأضيف ١٢٠ مل من البنتان pentane مع التقليب. وجمع ٤,٥٦٢ غم من منتج صلب لونه أصفر باهت بالترشيح وجفف في خواء (معدل الإنتاج= ٨٧٪).

^1H ر ن م (C_6D_6) دلتا ٧,٢١-٦,٧٩ (عـ، ١٢)، ٦,١٦ (ز، ٢)، ٣,٣٩ (عـ، ٢)، ٣,١٤ (عـ، ٢)، ٢,٦٥ (ف، ٦)، ٢,٤٠ (ف، ٦)، ٢,٣٥ (عـ، ٢)، ٢,٢٣ (عـ، ٢)، ٢,١٩ (ف، ٦)، ١,٦٠ (ف، ٢)، ١,٢٦ (ف، ٢)، NH غير واضح.

المثال ٤

تحضير ربيطة $NHCH_2CH_2]_2NH$(٢-مثيل نفثيل)] [(2-methylnaphthyl)$NHCH_2CH_2]_2NH$]

أضيف إلى قارورة شلنك أحادية الذراع سعتها ١ لتر مزودة بقضيب تقليب مغنطيسي ٦,٠٢٦ غم (٥٨,٤١ ملي مول) من ثنائي إثيلين ثلاثي أمين diethylenetriamine، ٢٥,٨٢٩ غم (١١٦,٨ ملي مول) من ٢-برومو-٢-مثيل نفثيلين 2-bromo-2-methylnaphthylene، ٠,٢٦٨ غم (٠,٢٩٢ ملي مول) من ثلاثي (ثنائي بنزيليدين-أسيتون) ثنائي بلاديوم tris(dibenzylidene-acetone)dipalladium، ٠,٥٤٧ غم (٠,٨٧٨ ملي مول) من ٢،٢′-ثنائي (ثنائي فنيل فوسفينو)-١،١′-ثنائي نفثيل راسيمي racemic-2,2'-bis(diphenylphosphino)-1,1'–binaphthyl (BINAP راسيمي) و ١٦,٩٠ غم (١٧٥,٨ ملي مول) من ثث-بوتوكسيد الصوديوم sodium tert-butoxide و ٤٠٠ مل من تولوين toluene في جو من نتروجين nitrogen جاف خالٍ من الأوكسجين oxygen. وقلب مزيج التفاعل وسخن إلى ١٠٠°م. وبعد ١٨ ساعة، اكتمل التفاعل كما قرر عن طريق مطياف الرنين النووي المغنطيسي البروتوني. وأجريت كل المعالجات المتبقية في الهواء. وأزيل كل المذيب في خواء وأذيب الركاز في ٥٠٠ مل من ثنائي إثيل إيثر diethyl ether. وغسل الإيثر ثلاث مرات بالماء باستخدام ١٠٠ مل في كل مرة ثم باستخدام (٩٠ غم في ٢٥٠ مل) من NaCl مائي مشبع وجفف فوق ١٥ غم من كبريتات المغنيسيوم magnesium sulfate. ونتج عن إزالة الإيثر في خواء ١٩,١ غم من زيت أحمر جفف عند ٧٠°م لمدة ١٢ ساعة في خواء (معدل لإنتاج= ٨٥٪).^1H ر ن م (C_6D_6) دلتا ٨,٣٢ (ز، ٢)، ٧,٧١ (ز، ٢)، ٧,٤٠-٧,١٨ (عـ، ٨)، ٣,٩١ (ث، ٢)، ٢,٩٩ (ز ث، ٤)، ٢,٤١ (ز ث، ٤)، ٢,٣٠ (ف، ٦)، ٠,٦٩ (خماسي، ١).

المثال ٥ (تحضير الحفاز جـ)

تحضير {[(٢-مثيل نفثيل)NCH_2CH_2]NH}$Zr(CH2Ph)_2$

{[(2-methylnaphthyl)$NCH_2CH2]_2NH$}$Zr(CH2Ph)_2$

أضيف إلى قارورة مستديرة القاع سعتها ٥٠٠ مل مزودة بقضيب تقليب مغنطيسي ٣,٠٠ غم (٦,٥٨٢ ملي مول) من رابع بنزيل زركونيوم tetrabenzyl zirconium (من شركة بولدر سينتفيك) و ٣٠٠ مل من تولوين toluene في جو من نتروجين nitrogen جاف خالٍ من الأوكسجين oxygen. وأضيف ٦٥ مل (٠,١٠٢ جزيئي، ٦,٦٣ ملي مول) من محلول من ربيطة HN_3-2 (المثال ٤) مع التقليب لمدة دقيقة واحدة (وبذلك ترسب المركب المرغوب). وخفض حجم الرديغ إلى ٤٠ مل وأضيف ١٥٠ مل من البنتان pentane مع التقليب. وجمع ٣,٠٦٠ غم من منتج صلب لونه برتقالي مصفر بالترشيح وجفف في خواء (معدل الإنتاج= ٧١٪). وكان المنتج عبارة عن مخلوط من أربعة زمراء تنتج عن توجيه مجموعات ٢-مثيل نفثيل 2-methylnaphthyl. ^1H ر ن م (C_6D_6) دلتا ٨,٥٠ (ز)، ٨,٣٩ (ز)، ٨,٣٥ (ز)، ٧,٧٠(ز)، ٦,٧٠-٧,٦٦ (عـ)، ٦,٥٣ (ث)، ٦,٢٢ (ث)، ٥,٦٣ (عـ)، ٥,١٨ (ز)، ٤,٧٠ (ز)، ٣,٦٢ (عـ)، ٣,٥٠ (عـ)، ٣,١١-٣,٣٠ (عـ)، ٢,٦٨ (عـ)، ٢,٦٠ (ف)، ٢,٥٥ (عـ)، ٢,٥٢ (ف)، ٢,٥٠ (ف)، ٢,١٠ (ف)، ١,٦ (ف)، ١,٢٩ (AB رباعي)، ١,٠٣ (ف)، ١,٠١ (ف)، ١,٠٠ (AB رباعي)، رنات أخرى غير واضحة.

المثال (٦)

تخليق [أورثو-٣،٥-ثاني-ثث- بيوتيل $(C_6H_2)(OH)CH=NCHMe_2)$-Bu] [ortho-3,5-di-t-Bu-

$(C_6H_2)(OH)$ $CH=NCHMe_2$]

أضيف ٣,٠٠ غم من ٣، ٥-ثنائي-ثث بيوتيل ساليسيل ألدهيد 3,5-Di-t-butylsalicylaldehyde إلى ١٠ مل من أيزو-بروبيل أمين iso-propylamine. وتحول المحلول بسرعة إلى لون أصفر ناصع. وبعد التقليب عند درجة حرارة الجو المحيط لمدة ٣

ساعات، أزيلت المواد المتطايرة في خواء لإنتاج مادة صلبة بلورية لونها أصفر ناصع (معدل الإنتاج= ٩٧٪).

المثال (٧) (تحضير الحفاز د)

تخليق [((C_6H_2) (O)CH=NCHMe$_2$)-ثت-بيوتيل-ثنائي-٣،٥-أورثو-]$_2$Zr (CH_2Ph)

[ortho-3,5-di-t-Bu-(C_6H_2) (O)CH-NCHMe$_2$]$_2$Zr(CH_2Ph)$_2$

أضيف محلول من ٦٠٥ ملغم (٢,٢ ملي مول) من N-أيزو-Pr-٣، ٥-ثنائي-ثت-بيوتيل ساليسيل إيمين N-iso-Pr-3,5-di-t-butylsalicylimine في ٥ مل من تولوين toluene إضافة ببطء إلى محلول من ٥٠٠ ملغم (١,١ ملي مول) من Zr(CH_2Ph)$_4$ في ٥٠ مل من تولوين toluene. وقلب المحلول الناتج الذي لونه أصفر قاتم لمدة ٣٠ دقيقة. وأزيل المذيب في خواء لإنتاج مادة صلبة لونها بني محمر. ^{1}H ر ن م (C_6D_6) دلتا ٨,٠٧ (ف، HC=N، H١)، ٧,٧٧ (ز، ج= ٢,٤ هز، ساليسيل إيمين salicylimine)، ٦,٩٥-٧,١ (عـ، H٥، أريل aryl)، ٦,٧٣ (ث، ج= ٧,٢ هز، H١، بنزيل)، ٤,١٧ (سباعي، ج= ٦,٦ هز، H١، CHMe$_2$)، ٢,٧٦ (AB، ج= ١٠,٢ هز، H٢، ZrCH$_2$Ph)، ١,٧٨ (ف، H٩، ثت- بيوتيل butyl)، ١,٢٩ (ف، H٩، ثت-بيوتيل butyl)، ٠,٧٦ (ز، ج= ٦,٦ هز، H٣، NCHMe$_A$Me$_B$)، ٠,٥٢ (ز، ج= ٦,٦ هز، H٣، NCHMe$_A$Me$_B$).

الحفاز ١: تجفيف بالرش المركب {[(2,4,6-Me$_3$C$_6$H$_2$) NCH$_2$CH$_2$]$_2$NH}ZrBz$_2$

أضيف إلى ١١٠ مل من تولوين toluene ٥ غم من كابوسيل تي أس-٦١٠ Cabosil TS-610، ونزع الماء في خواء عند درجة حرارة تزيد عن ١٠٠°م. وأضيف إلى هذا الرديغ محلول من مثيل ألوموكسان methylalumoxane (٢٦ مل من ٢٠٪ بالوزن MAO في تولوين toluene). وأضيف محلول مصدر حفاز من ٠,٠٧٥ غم من [(2,4,6-Me$_3$C$_6$H$_2$)NCH$_2$CH$_2$]$_2$NH]ZrBz$_2$ في حوالي ٢٠ مل من تولوين toluene إلى الرديغ وقلب/دوِّم لمدة ٣٠ دقيقة تقريباً. وجفف هذا المزيج بالرش في مجفف من نوع بوتشي سيريز

١٩٠ ميني سبراي دراير Buchi Series 190 Mini Spray Dryer، موجود في صندوق جاف في جو خامل. واستخدمت الظروف التالية: ٠,٧ ملم قطر غطاء فوهة الرش spray nozzle، ٠,٥ ملم سماكة إبرة المزج، تدفق غاز النتروجين nitrogen عند ١٦,٧ لتر/دقيقة للتدفق بالرش، وضع السفاط aspirator عند ٢٠°م، ١٢٠°م درجة حرارة الدخول ، درجة حرارة الخروج من ٨٠ إلى ٩٠°م، ومعدل تغذية مزيج الحفاز ٠,٦ لتر/ساعة. وبلغ مقدار المواد الصلبة المجموعة ٦,٥٥ غم (معدل الإنتاج= ٦٨٪). وبيّن ICP ١٣٪ بالوزن Zr وبلغت نسبة Zr:Al ١:٥٣٦.

الحفاز ٢: تجفيف بالرش المركب $\{[(2\text{-Me-Naphthyl})NCH_2CH_2]_2NH\}ZrBz_2$ {[(٢-Me-نفثيل)$NCH_2CH_2]_2NH$}$ZrBz_2$

أضيف إلى ١١٠ مل من تولوين toluene ٥ غم كابوسيل تي اس-٦١٠ ونزع الماء في خواء عند درجة حرارة تزيد عن ١٠٠°م. وأضيف إلى هذا الرديغ محلول من مثيل ألوموكسان methylalumoxane (٢٦ مل من ٢٠٪ بالوزن MAO في تولوين toluene). وأضيف محلول مصدر حفاز من ٠,٠٨٣ غم من $\{[(2\text{-Me-Naphthyl})NCH_2CH_2]_2NH\}ZrBz_2$ {[(2-Me-(٢-Me-نفثيل)$NCH_2CH_2]_2NH$}$ZrBz_2$ في حوالي ٢٠ مل من تولوين toluene إلى الرديغ وقلب/دوم لمدة حوالي ٣٠ دقيقة. وجفف هذا المزيج بالرش كما وصف أعلاه. وبلغ مقدار المواد الصلبة المجموعة ٥,٧٧ غم (معدل الإنتاج= ٥٩٪). وبين ICP ٠,١٥٪ بالوزن Zr وبلغت نسبة Zr:Al ١:٤٥٨.

الحفاز ٣. تجفيف بالرش المركب $\{[(2,4,6\text{-}Me_3C_6H_2)\ NCH_2CH_2]_2NH\}ZrBz_2$ {[(2,4,6-$Me_3C_6H_2$) $NCH_2CH_2]_2NH$}$ZrBz_2$

أضيف إلى ١١٠ مل من تولوين toluene ٤ غم من كابوسيل تي اس-٦١٠، ونزع الماء في خواء عند درجة حرارة تزيد عن ١٠٠°م وأضيف إلى هذا الرديغ محلول من مثيل ألوموكسان methylalumoxane (٢٦ مل من ٢٠٪ بالوزن MAO في تولوين toluene). وأضيف

محلول مصدر حفاز من ٢ غم من $[(2,4,6\text{-}Me_3C_6H_2)NCH_2CH_2]_2NH]ZrBz_2$ في حوالي ٢٠ مل من تولوين toluene إلى الرديغ وقلب/دوم لمدة حوالي ٣٠ دقيقة. وجفف هذا المزيج بالرش كما وصف أعلاه. وبلغ مقدار المواد الصلبة المجموعة ٥,١٨ غم (معدل الإنتاج= ٥٨٪). وبين ICP ٠,٣٦٪ بالوزن Zr وبلغت نسبة Zr:Al ١:١٩٦.

الحفاز ٤: تجفيف بالرش المركب $\{[(2,4,6\text{-}Me_3C_6H_2)NCH_2CH_2]_2NH\}HfBz_2$

أضيف إلى ١٤٠ مل من تولوين toluene ٤,٦ غم من كابوسيل تي اس-٦١٠، ونزع الماء في خواء عند درجة حرارة تزيد عن ١٠٠°م. وأضيف إلى هذا الرديغ محلول من مثيل ألوموكسان methylalumoxane (٢٠,٨ مل من ٢٠٪ بالوزن MAO في تولوين toluene). وأضيف محلول مصدر حفاز من ٠,٢٢٩ غم من $[(2,4,6\text{-}Me_3C_6H_2)NCH_2CH_2]_2NH]HfBz_2$ في حوالي ٢٠ مل من تولوين toluene إلى الرديغ وقلب/دوم لمدة حوالي ٣٠ دقيقة. وجفف هذا المزيج بالرش كما وصف أعلاه.

الحفاز ٥: تجفيف بالرش المركب $\{[(2,4,6\text{-}Me_3C_6H_2)\ NCH_2CH_2]_2NH\}ZrBz_2$

أضيف إلى ٢٨٠ مل من تولوين toluene ١٢,٤ غم من كابوسيل تي اس-٦١٠، ونزع الماء في خواء عند درجة حرارة تزيد عن ١٠٠°م. وأضيف إلى هذا الرديغ محلول مثيل ألوموكسان methylalumoxane (٥٧ مل من ٢٠٪ بالوزن MAO في تولوين toluene). وأضيف محلول مصدر حفاز من ٠,٥٥ غم من $[(2,4,6\text{-}Me_3C_6H_2)NCH_2CH_2]_2NH]ZrBz_2$ في حوالي ٢٠ مل من تولوين toluene إلى الرديغ وقلب/دوم لمدة حوالي ٣٠ دقيقة. وجفف هذا المزيج بالرش كما وصف أعلاه. وبلغ مقدار المواد الصلبة المجموعة ١٣ غم (معدل الإنتاج= ٥٦٪). وبين ICP ٠,٣٨٪ بالوزن Zr ونسبة Zr:Al بلغت ١:١٥٢.

الحفاز ٦. تجفيف بالرش المركب {[(2,4,6-$Me_3C_6H_2$) NCH_2CH_2}$_2$NH]Hf}

أضيف إلى ١٢٥ مل من تولوين toluene ٦ غم من كابوسيل تي اس-٦١٠، ونزع الماء في خواء عند درجة حرارة تزيد عن ١٠٠°م. وأضيف إلى هذا الرديغ محلول من مثيل ألوموكسان methylalumoxane (٢٧ مل من ٢٠٪ بالوزن MAO في تولوين toluene). وأضيف محلول مصدر حفاز من ٠,٣٠ غم من [(2,4,6-$Me_3C_6H_2$)$NCH_2CH_2]_2$NH]$HfBz_2$] في حوالي ٢٠ مل من تولوين toluene إلى الرديغ وقلب/دوم لمدة حوالي ٣٠ دقيقة. وجفف هذا المزيج بالرش كما وصف أعلاه. وبلغ مقدار المواد الصلبة المجموعة ٧,٠ غم (معدل الإنتاج= ٦٣٪). وبين ICP ٠,٧٢٪ بالوزن Hf ونسبة Hf:Al بلغت ١:١٢٠.

الحفاز ٧: تجفيف بالرش المركب $Zr(CH_2Ph)_2$[أورثو-٣،٥-ثنائي-ثث-بيوتيل-[{ortho-3,5-di-t-Bu-(C_6H_2)(O)CH=NCHMe$_2]_2$}$Zr(CH_2Ph)_2$ [$((C_6H_2)$(O)CH=NCHMe$_2]_2$)]

أضيف إلى ٧٥ مل من تولوين toluene ٢,٦ غم من كابوسيل تي اس-٦١٠، ونزع الماء في خواء عند درجة حرارة فوق ١٠٠°م. وأضيف إلى هذا الرديغ محلول من مثيل ألوموكسان methylalumoxane (١٢,٤ مل من ٢٠٪ بالوزن MAO في تولوين toluene). وأضيف محلول مصدر حفاز من ٠,١٦٨ غم من $Zr(CH_2Ph)_2$ [أورثو-٣،٥-ثنائي-ثنائي-بيوتيل-(ortho-3,5-di-t-Bu-(C_6H_2)(O)CH=NCHMe$_2]_2$) {$((C_6H_2)$(O)CH=NCHMe$_2)]_2$} في حوالي ٢٠ مل من تولوين toluene إلى الرديغ وقلب/دوم لمدة حوالي ٣٠ دقيقة. وجفف هذا المزيج بالرش كما وصف أعلاه.

الحفاز ٨: تجفيف بالرش لمخلوط بنسبة ١:١ من

$(n\text{-}C_3H_7\text{-}C_5H_4)\ (Me_5C)ZrCl_2$ و $\{[(2,4,6\text{-}Me_3C_6H_2)NCH_2CH_2]_2NH\}ZrBz_2$

أضيف إلى ١١٠ مل من تولوين toluene ٤ غم من كابوسيل تي أس-٦١٠، ونزع الماء في خواء عند درجة حرارة تزيد عن ١٠٠°م. وأضيف إلى هذا الرديغ محلول من مثيل ألوموكسان methylalumoxane (٢٦ مل من ٢٠٪ بالوزن MAO في تولوين toluene). وأضيف محلول مصدر حفاز من ١٠ غم من $\{[(2,4,6\text{-}Me_3C_6H_2)NCH_2CH_2]_2NH\}ZrBz_2$ و ٠,٠٦٧ غم من $(n\text{-}C_3H_7\text{-}C_5H_4)(Me_5C)ZrCl_2$ في حوالي ٢٠ مل من تولوين toluene إلى الرديغ وقلب/دوم لمدة حوالي ٣٠ دقيقة. وجفف هذا المزيج بالرش كما وصف أعلاه. وبلغ مقدار المواد الصلبة المجموعة ٥,٣١ غم (معدل الإنتاج= ٦٠٪). وبين ICP ٠,٣٧٪ بالوزن Zr ونسبة Zr:Al بلغت ١:٢٠٢.

الحفاز ٩: تجفيف بالرش لمخلوط بنسبة ١:١ من $\{[(2,4,6\text{-}Me_3C_6H_2)NCH_2CH_2]_2NH\}ZrBz_2$ و

$(n\text{-}C_3H_7\text{-}C_5H_4)_2\ ZrCl_2$

أضيف إلى ١١٠ مل من تولوين toluene ٤ غم من كابوسيل تي أس-٦١٠، ونزع الماء في خواء عند درجة حرارة فوق ١٠٠°م. وأضيف إلى هذا الرديغ محلول من مثيل ألوموكسان methylalumoxane (٢٦ مل من ٢٠٪ بالوزن MAO في تولوين toluene). وأضيف محلول مصدر حفاز من ٠,١٠ غم من $\{[(2,4,6\text{-}Me_3C_6H_2)NCH_2CH_2]_2NH\}ZrBz_2$ و ٠,٠٥٦ غم من $(n\text{-}C_3H_7\text{-}C_5H_4)_2ZrCl_2$ في حوالي ٢٠ مل من تولوين toluene إلى الرديغ وقلب/دوم لمدة حوالي ٣٠ دقيقة. وجفف هذا المزيج بالرش كما وصف أعلاه.

الحفاز ١٠: تجفيف بالرش لمخلوط بنسبة ١:٣,٤ من

$(n\text{-}C_3H_7\text{-}C_5H_4)_2\ ZrCl_2$ و $\{[(2,4,6\text{-}Me_3C_6H_2)NCH_2CH_2]_2NH\}ZrBz_2$

أضيف إلى ٥٤٠ مل من تولوين toluene ٢١,٤ غم من كابوسيل تي اس-٦١٠، ونزع الماء في خواء عند درجة حرارة فوق ١٠٠°م. وأضيف إلى هذا الرديغ محلول من مثيل ألوموكسان methylalumoxane (٩٧ مل من ٢٠٪ بالوزن MAO في تولوين toluene). وأضيف محلول مصدر حفاز من ٠,٨٠ غم من $\{[(2,4,6\text{-}Me_3C_6H_2)NCH_2CH_2]_2NH\}ZrBz_2$ إلى الرديغ وقلب/دوم لمدة حوالي ٣٠ دقيقة. وجفف هذا المزيج بالرش كما وصف أعلاه. وبلغ مقدار المواد الصلبة المجموعة ٢١ غم (معدل الإنتاج= ٥٣٪). وبين ICP ٠,٤٤٪ بالوزن Zr ونسبة Al:Zr بلغت ١٢٨.

الحفاز ١١: تجفيف بالرش لمخلوط بنسبة ١:٥ من $\{[(2,4,6\text{-}Me_3C_6H_2)NCH_2CH_2]_2NH\}ZrBz_2$ و $(n\text{-}C_3H_7\text{-}C_5H_4)_2\ ZrCl_2$

أضيف إلى ٥٧٠ مل من تولوين toluene ٢٥,٨ غم من كابوسيل تي اس-٦١٠، ونزع الماء في خواء عند درجة حرارة فوق ١٠٠°م. وأضيف إلى هذا الرديغ محلول من مثيل ألوموكسان methylalumoxane (١١٦ مل من ٢٠٪ بالوزن MAO في تولوين toluene). وأضيف محلول مصدر حفاز من ٠,٩٣ غم من $\{[(2,4,6\text{-}Me_3C_6H_2)NCH_2CH_2]_2NH\}ZrBz_2$ و ٠,١١٤ غم من $(n\text{-}C_3H_7\text{-}C_5H_4)_2\ ZrCl_2$ في حوالي ٦٠ مل من تولوين toluene إلى الرديغ وقلب/دوم لمدة حوالي ٣٠ دقيقة. وجفف هذا المزيج بالرش كما وصف أعلاه. وبلغ المقدار الكلي للمواد الصلبة المجموعة ٢٩ غم (معدل الإنتاج= ٦٠٪). وبين ICP ٠,٣٩٪ بالوزن Zr ونسبة Zr:Al بلغت ١٥٦.

الحفاز ١٢:تجفيف بالرش لمخلوط بنسبة ١:٣ من $\{[(2,4,6\text{-}Me_3C_6H_2)NCH_2CH_2]_2NH\}HfBz_2$ و $(n\text{-}C_3H_7\text{-}C_5H_4)_2\ ZrCl_2$

أضيف إلى ٥٧٠ مل من تولوين toluene ٢٥,٨ غم من كابوسيل تي اس-٦١٠، ونزع الماء في خواء عند درجة حرارة فوق ١٠٠°م. وأضيف إلى هذا الرديغ محلول من مثيل ألوموكسان methylalumoxane (١٦ مل من ٢٠٪ بالوزن MAO في تولوين toluene). وأضيف محلول مصدر حفاز من ٠,٩٦ غم من $\{[(2,4,6\text{-}Me_3C_6H_2)NCH_2CH_2]_2NH\}HfBz_2$ في حوالي ٤٠ مل من تولوين toluene إلى الرديغ وقلب/دوم لمدة حوالي ٣٠ دقيقة. وجفف هذا المزيج بالرش كما وصف أعلاه. وبلغ مقدار المواد الصلبة المجموعة ٣٢ غم (معدل الإنتاج= ٦٧٪). وبين ICP ٠,٥١٪ بالوزن Hf، ٠,٠٩٤٪ بالوزن Zr ونسبة Al: M بلغت ١٦١.

أمثلة البلمرة من ١ إلى ١٥

أجريت تفاعلات البلمرة في مفاعل ذي طور رديغ كما يلي. بعد فترة تجفيف ملائمة وتبريد لاحق في جو من النتروجين nitrogen، شحن ٤٩٠ سم^3 من مركبات هكسان hexane إلى مفاعل محم موصد autoclave reactor سعته ١ لتر. وأضيف هكسين hexene، إذا وجد، و ٠,١٧ سم^3 من ثلاثي أيزوبيوتيل ألومنيوم triisobutylaluminum تركيزه ٠,٨٧ ملي جزيئي في هبتان heptane بصفته مادة كاسحة scavenger وهيدروجين hydrogen، إذا وجد، إلى المفاعل قبل التسخين. وسخنت محتويات المفاعل إلى درجة الحرارة المرغوبة. وحمّل حفاز مجفف بالرش في قنبلة حجمها ١٠ سم^3 مربوطة بقنبلة حجمها ٢٠ سم^3 أضيف إليها ٢٠ سم^3 من مركبات هكسان hexane. وضغطت كل قنبلة باستخدام نتروجين nitrogen قبل ربطها بالمفاعل. وحقن الحفاز المجفف بالرش تحت ضغط إلى المفاعل، واتبع مباشرة بإطلاق مركبات الهكسان hexane. وبهذه الطريقة، يكفل تصريف كمي. ومن ثم ملأ مباشرة النظام بإثيلين ethylene وغذي بعد ذلك حسب الحاجة. وأجريت تفاعلات البلمرة لمدة ٣٠ دقيقة.

تفاعلات بلمرة مقارنة

حضر المفاعل وشحن بهكسان hexane وهكسين hexene وهيدروجين hydrogen ومادة كاسحة كما وصف أعلاه. ويعتبر إجراء التحضير التالي للمثال المقارن ١ عاما: أذيب محلول أم من ٢,١ ملغم من $\{[(2,4,6\text{-}Me_3C_6H_2)NCH_2CH_2]_2NH\}ZrBz_2$ في ٤,٥ سم^3 من تولوين toluene. وأزيل مقدار صغير بلغ ٠,٥٠ سم^3 وأضيف إلى ٠,٥ سم^3 من مثيل ألومينوكسان methylalumoxane (MAO) تركيزه ٠,٥ جزيئي في تولوين toluene. ومزجت المحاليل لمدة حوالي ٥ دقائق قبل حقنها إلى المفاعل حسب الرغبة، وبعد ذلك زود الإثيلين ethylene مباشرة وغذي بعد ذلك حسب الحاجة. وأجريت كل تفاعلات البلمرة لمدة ٣٠ دقيقة.

وتبين البيانات في الجدول التالي.

المثال	الحفاز	ميكرو مول M	مدة التخزين (يوم)	درجة حرارة التفاعل (م)	Zr/ Al	سم٣ H_2	سم٣ C_6	C_2 PP	غم PE	الفعالية[١]	I_{21}[٢]	M_w ×١٠^٥	PDI[٣]
١	١	٠,٣٨	١٥	٦٥		صفر	صفر	١٢٨	٤٥,٧	١٨٧٩٠٠			
٢	١	٠,٣٨	١٥	٦٥		صفر	صفر	٧٧	٣٤,٢	٢٣٣٨٠٠			
٣	١	٠,٥٠	٣٣	٦٥		صفر	٢٠	٦٠	٢٧,٩	١٨٦٠٠٠	١٠,٣	١,٨٩	٤,٠١
٤	١	٠,٥٠	٣٤	٦٥		صفر	١٠	٥٦	٢٨,١	٢٠٠٧٠٠	٢,٣٦	٣,٠٧	٥,٥٥
٥	١	٠,٣٨	٥٥	٦٥		صفر	صفر	٦٢	٢٣,٨	٢٠٢٠٠٠			
٦	١	٠,٥٠	٥٦	٨٥		صفر	صفر	٦٠	١٢,٢	٨١٣٠٠	٠,٠٥١		
٧	٢	٢,٣		٦٥		صفر	صفر	١٢٨	١٠,٣	٧٠٠٠			
٨	٢	٣,٠		٦٥		صفر	٢٠	١٢٩	١٢,٤	٦٤٠٠			
٩	٣	٠,٥٠		٦٥		صفر	صفر	٥٧	٢٤,٣	١٧٠٥٠٠			
١٠	٣	٠,٥٠		٦٥		صفر	١٠	٥٨	٢٤,٦	١٦٩٧٠٠	١,٦٧	٣,١٤	٤,٥١
١١	٣	٠,٥٠		٨٥		صفر	صفر	٥٥	١٨,٤	١٣٣٨٠٠			
١٢	٨	٠,٥٠		٦٥		صفر	صفر	٥٥	٢٦,٦	١٩٣٤٠٠	nf		
١٣	٨	٠,٥٠		٦٥		صفر	١٠	٥٧	٢١,٩	١٥٣٧٠٠	١,٢٩	٣,٢١	٣,٨١
١٤	٨	٠,٥٠		٨٥		صفر	صفر	٥٤	٩,٩	٧٣٣٠٠	nf		
١٥	٩	٠,٥		٦٥		١٠٠	صفر	٦٥	٨,٧	٥٣٥٠٠			
المركب١	أ	٠,٣٨		٦٥	٦٦٧	صفر	صفر	٦٢	٢٢,١	١٨٧٦٠٠			
المركب٢	أ	٠,٣٨		٦٥	٦٦٧	صفر	٢٠	٦٠	٢٩,١	٢٥٥٣٠٠			
المركب٣	ب	٣,٠		٦٥	٥٠٠	صفر	صفر	١٣٥	٣,٢	١٥٨٠			
المركب٤	ب	٣,٠		٦٥	٥٠٠	صفر	٢٠	١٣٥	٣,٢	١٥٨٠			

[١] وحدات الفعالية غم PE ملي مول M^{-1} ساعة$^{-١}$ ١٠٠ رطل/بوصة^{٢} $C_2^{-١}$

[٢] nf= لا يوجد تدفق

[٣] PDI =Mn/Mw

A=$\{[(2,4,6\text{-}Me_3C_6H_2)\ NCH_2CH_2]_2\ NH\}ZrBz_2$، حقن في صورة محلول منشط بـ MAO.

B= $[(2\text{-}Me\text{-}$نفثـل$\text{-}Me\text{-}٢)NCH_2CH_2]_2\ NH]ZrBz_2$ $[2\text{-}Me\text{-}naphthyl)NCH_2CH_2]_2NH]ZrBz_2$ حقن في صورة محلول منشط بـ MAO.

أمثلة البلمرة من ١٦ إلى ٢١

بعد تجفيف ملائم لمفاعل ذي طور غازي ومقلب الجانب على نطاق مخبري side-agitated laboratory gas-phase reactor حجمه ٢ لتر وتبريد في جو من النتروجين nitrogen، شحن المفاعل بسليكا silica من نوع داينيسون ٩٥٥-٦٠٠ Davison 955-600 بصفتها طبقة بدء starting bed. وأضيف هيدروجين hydrogen و ١-هكسين I-hexene ومادة كاسحة قبل التسخين إلى ٨٥°م. وعندما أضيف الهيدروجين hydrogen، شحن عن طريق ملء قنبلة حجمها ٥٠ سم^3 لضغط بلغ ١,٠٣ ميغاباسكال مطلق (١٥٠ رطل/بوصة^2 قياسي) باستخدام ٥٪ من N_2/H_2 وتفريغها في المفاعل عند ضغط أعلى بقليل من الضغط الجوي. وحقنت الحفازات المجففة بالرش إلى المفاعل باستخدام نفس الأداة المستخدمة لحقن الحفاز إلى المفاعل رديغي الطور slurry reactor. وعند حقن الحفاز، أضيف مباشرة الإثيلين ethylene إلى المفاعل وغذي حسب الحاجة لبقية التجربة. وكان الضغط الجزئي للإثيلين ethylene ٠,٦٩ ميغاباسكال مطلق (١٠٠ رطل/بوصة^2 قياسي).

تفاعلات بلمرة مقارنة

اختبرت حفازات محمولة بنفس الطريقة الموصوفة أعلاه. وحقنت محاليل الحفازات بنفس الطريقة المتبعة في تفاعلات البلمرة في طور رديغ.

وتبين البيانات في الجدول التالي.

المثال	الحفاز/مصدر الحفاز	ميكرو مول M	M/Al	H_2	TIBA مل	C_6 مل	سليكا غم silica	PE غم	الزمن دقيقة
١٦	٤	٤,٠		غير موجود	٥	١,٢	٣٠	٢١٠	٦٦
١٧	٤	٢,٠		موجود	٤	٠,٦	٣٠	١٤١	٩٤
١٨	٥	٤,٠		غير موجود	٥	١,٢	٥٠	١٢٠	٦٠
١٩	٥	٢٠,٠		موجود	٤	٠,٦	٣٠	١٠٧	٧٥
٢٠	٧	٢,٠		موجود	٤	٠,٦	٣٠	١٤٨	٦٠
٢١	٨	٢,٠		موجود	٤	٠,٦	٣٠	١٧٤	٦٢
المركب ٥	جـ	٢,٠	١٢٠	موجود	٤	٠,٦	٣٠	٣١	٦٠
المركب ٦	جـ	٢,٠	٢٠٠	موجود	٤	٠,٦	٣٠	٥٦	١٣٢
المركب ٧	جـ′	٢,٠	١٢٠	موجود	٤	٠,٦	٣٠	٣٨	٦٢
المركب ٨	د	٢,٠	٢٠٠	موجود	٤	٠,٦	٣٠	١٥	٦٠

C= {[(2,4,6-$Me_3C_6H_2$) NCH_2 CH_2]$_2$NH}$HfBz_2$ حقن في صورة محلول منشط بـ MAO.

C′= {[(2,4,6-$Me_3C_6H_2$) NCH_2 CH_2]$_2$ NH}$HfBz_2$ محمول على سليكا silica من نوع دايفيسون Davison 948 ٩٤٨، ٠,٣٨ ميكرومول من Hf/غم، Hf/Al= ١٢٠.

D= {[ortho-3,5- {[((C_6H_2)(O)CH=NCHMe$_2$)-ثت-بيوتيل-ثنائي-٥،٣-أورثو]$_2$}Zr($CH_2Ph)_2$ ٥

di-t-Bu-((C_6H_2)(O)CH=NCHMe$_2$]$_2$}Zr($CH_2Ph)_2$، حقن في صورة محلول منشط بـ MAO.

أمثلة البلمرة من ٢٢ إلى ٢٨

إجراء البلمرة

١٠ في المثال المقارن ٩ والأمثلة من ٢٢ إلى ٢٨، حضر متعدد إثيلين polyethylene في مفاعل مخلط أفقي horizontally mixed reactor ذي طبقة مقلبة stirred bed باستخدام تراكيب حفاز مختلفة. ويلخص الجدول أدناه ظروف البلمرة لكل مثال.

ويوضح الشكل ١ نظام المفاعل المخلط الأفقي المستخدم في المثال المقارن ٩ والأمثلة من ٢٢ إلى ٢٨. وكان المفاعل عبارة عن مفاعل مخلط بشكل عكسي back-mixed reactor ١٥ ثنائي الطور (غازي/صلب) ذي طبقة مقلبة two-phase (gas/solid) stirred bed. وثبتت مجموعة من أربعة "مجمّعات سفلية plows" ١٠٠ بشكل أفقي على عمود وسطي يدور بسرعة ١٨٠ دورة/دقيقة لحفظ الجسيمات في المفاعل ١١٠ مميعة بشكل ميكانيكي. وتمثلت أبداد أسطوانية المفاعل reaction cylinder swept التي جرفت عن طريق المجمعات السفلية هذه بطول مقداره ٤٠,٦ سم (١٦ بوصة) وقطر مقداره ٣٩,٧ سم (١٥,٦ بوصة) مما أدى إلى حجم يمكن ٢٠ تمييعه ميكانيكياً بلغ ٤٦ لتر (١,٦ قدم^3). وبلغ حجم الغاز، الذي يزيد عن الحجم الذي يمكن تمييعه ميكانيكياً بسبب الحجيرة الأسطوانية العمودية vertical cylindrical chamber، ٥٤,٦ لتر (١,٩٣ قدم^3).

وبلغ ضغط المفاعل في كل مثال ٢,٤ ميغا باسكال مطلق. وغذي مونمر الإثيلين ethylene والمونمر الإسهامي هكسين hexene والهيدروجين hydrogen (كضابط للوزن ٢٥ الجزيئي) إلى المفاعل بشكل متواصل عن طريق صمامات تحكم عبر الخط ١٢٠. وبلغ

الضغط الجزئي لمونمر الإثيلين ethylene ١,٥ ميغا باسكال مطلق. وضبط محتوى المونمر الإسهامي في منتج متعدد الإثيلين polyethylene بضبط معدلات التغذية للمحافظة على نسبة مولية ثابتة من المونمر الإسهامي/المونمر (المبينة في الجدول) في الطور الغازي. وقيس تركيب الغاز على فترات زمنية تتراوح من ١ إلى ٤ دقائق عن طريق محلل استشرابي غازي gas chromatographic analyzer. وضبط الوزن الجزيئي لمتعدد الإثيلين polyethylene عن طريق ضبط معدل تغذية الهيدروجين hydrogen للمحافظة على نسبة مولية ثابتة من الهيدروجين hydrogen إلى المونمر في الطور الغازي. ويشكل النتروجين nitrogen معظم المقدار الموازن لتركيب الغاز في المفاعل والذي يدخل مع تركيب الحفاز عبر الخط ١٣٠ ويخرج عن طريق منفس صغير small vent ١٤٠ مع غازات المفاعل بما في ذلك المذيبات المتطايرة. وضبطت فتحة المنفس عن طريق الكمبيوتر للمحافظة على ضغط كلي ثابت في المفاعل.

وبرد المفاعل عن طريق غلاف خارجي external jacket من غليكول مبرّد chilled glycol. وقيست درجة حرارة الطبقة عن طريق مسبار لدرجة الحرارة temperature probe ١٥٠ في بئر حراري thermowell يبرز من الطبقة بزاوية تبلغ ٦٠° فوق المستوى الأفقي بين المجموعة الداخلية من المجمعات السفلية. وبلغت درجة حرارة المفاعل في المثال المقارن ٩ ٨٥°م في حين كانت درجة حرارة المفاعل في الأمثلة من ٢٢ إلى ٢٨ ٨٠°م.

وفيما يتعلق بالمثال المقارن ٩، حضر محلول حفاز بخلط الحفاز أ في تولوين toluene وخزن المحلول الناتج في خزان موصول بالخط ١٦٠. وعوير محلول الحفاز في طلقات عن طريق الخط ١٦٠ وخلط مع تيار متواصل من محلول حفاز إسهامي من مثيل ألومينوكسان methylaluminoxane معدل مغذى عن طريق الخط ١٧٠. وبلغ تركيز Akzo MMAO من نوع 3A في الأيزوبنتان isopentane ٢,١٪ وكان مقدار MMAO المستخدم بحيث بلغت نسبة Zr/Al في المفاعل ٢٠٠. وغذي المزيج من الحفاز ومحاليل MMAO خلال ملف ١٨٠ ذي أنابيب يبلغ قطرها ٠,٣٢ سم (٨/١ بوصة) حيث يتفاعل الحفاز والحفاز الإسهامي لمدة ٤ دقائق تقريباً. وعند الخروج من ملف التلامس المسبق pre-contact coil هذا، رش المحلول المخلط من تركيب الحفاز إلى المفاعل عن طريق تدفق ثابت من النتروجين nitrogen من الخط ١٣٠.

وفيما يتعلق بالأمثلة من ٢٢ إلى ٢٨، حضر رديغ الحفاز المجفف بالرش عن طريق خلط مسحوق الحفاز مع زيت معدني خفيف light mineral oil وخزن الرديغ الناتج في خزان مقلب agitated reservoir موصول بالخط ١٦٠. وعوير رديغ الحفاز في طلقات عبر الخط ١٦٠ ومزج مع تيار متواصل من محلول حفاز إسهامي من مثيل ألومينوكسان methylaluminoxane معدّل مغذى عن طريق الخط ١٧٠. وفي هذه الأمثلة، استعيض عن الملف ١٨٠ بقطعة مستقيمة ذات أنابيب قطرها الخارجي ٨/١ بوصة وطولها ٤ بوصة تقريباً. وبلغ تركيز Akzo MMAO من نوع 3A في أيزوبنتان isopentane ٢,١٪ وحوفظ على معدل تغذية محلول MMAO ثابتاً عند ٥٠ مل/ساعة تقريباً. وغذي المزيج من رديغ الحفاز ومحلول MMAO إلى المفاعل عن طريق أنبوب حقن injection tube قطره الخارجي ٠,٣٢ سم (٨/١ بوصة) باستخدام تدفق ثابت من النتروجين nitrogen لنشر المزيج.

وشغل المفاعل بأسلوب متواصل وعلى دفعات. وتراوحت المقادير الناتجة النموذجية على دفعات من متعدد إثيلين حبيبي granular polyethylene في المفاعل من ٣,١ إلى ٩,١ كغم (٧ إلى ٢٠ رطل). واستمرت كل تجربة لمدة زمنية تراوحت من ٣ إلى ٦ ساعات. وفي أسلوب التشغيل المتواصل، سحب البوليمر الحبيبي عند الخط ١٩٠ بأجزاء نموذجية وزنها ٠,٢ كغم (٠,٤ رطل) مع كون عملية البلمرة في تقدم، وفي أسلوب التشغيل المتواصل، يمكن استخدام نظام تصريف المنتج product discharge system بعد أن يتزايد وزن الطبقة ليتراوح من ٥,٤ إلى ٩,١ كغم (١٢ إلى ٢٠ رطل)، وتفاوت معدل التصريف للمحافظة على وزن طبقة ثابت كما حسب عن طريق اتزان المادة material balance.

وفي كل من المثال المقارن ٩ والأمثلة من ٢٢ إلى ٢٨، بدأت عملية البلمرة بشحن المونمرات إلى المفاعل وضبط معدلات التغذية إلى أن حصل على تركيب الغاز المرغوب. وأضيفت شحنة ابتدائية من الجفاز الإسهامي قبل البدء بتغذية الحفاز لتنظيف أي مواد سامة موجودة في المفاعل. وبعد بدء تغذية الحفاز، أضيفت المونمرات إلى المفاعل بمقادير كافية للمحافظة على التراكيز والنسب الغازية. وبمجرد أن تراكم مخزون الحفاز ، زاد معدل إنتاج متعدد الإثيلين polyethylene ليتراوح من ٢,٣ إلى ٤,٥ كغم/ساعة (٥ إلى ١٠ رطل/ساعة)، وعند هذه المرحلة ضبط معدل تغذية الحفاز للمحافظة على معدل إنتاج ثابت من متعدد

الإثيلين polyethylene. وفيما يتعلق بالمثال المقارن ٩، حوفظ على معدل تغذية الحفاز الإسهامي بحيث يتناسب طردياً مع معدل تغذية الحفاز. وبعد تشكيل وزن الدفعة المرغوب، نفـّس المفاعل بسرعة ونظفت المونمرات من راتنج متعدد الإثيلين polyethylene باستخدام النتروجين nitrogen. ومن ثم صرفت الدفعة عن طريق الصمام ١٩٠ للجو الخارجي.

المثال	الحفاز	درجة الحرارة (°م)	C_2/H_2	C_2/C_6	معدل الإنتاج رطل	معدل الإنتاج كغم	MI ديسيغرام/دقيقة	FI ديسيغرام/دقيقة	الكثافة غم/سم^3
المركب ٩	أ	٨٥	٠,٠٠١٥	٠,٠٠٥٧	٦,٦	٣,٠	٠,٤١٣	٢٠,٢	٠,٩٣٧
٢٢	٥	٨٠	٠,٠٠١٣	٠,٠٠٣٠	١٥,٩	٧,٢	–	١,١٥	٠,٩٣٥
٢٣	١٠	٨٠	٠,٠٠١٣	٠,٠٠٥٧	٣٦,٧	١٦,٧	٢,٦٢	١٠١,٢	٠,٩٤٢
٢٤	١١	٨٠	٠,٠٠٠١٣	٠,٠٠٤٦	٣٧,٩	١٧,٢	١,٥٨	٧٠,٤	٠,٩٤٦
٢٥	١١	٨٠	٠,٠٠١٢	٠,٠٠٤١	٢٧,٧	١٢,٦	٠,٧١	٣٠,١	٠,٩٤٤
٢٦	٦	٨٠	٠,٠٠٢٠	٠,٠٠٤٥	٦,٦	٣,٠	–	٠,٢	٠,٩٣٧
٢٧	١٢	٨٠	٠,٠٠١٩	٠,٠٠٤٨	١٥,٩	٧,٢	١,٧١	١٣٠,٧	٠,٩٣٥
٢٨	١٢	٨٠	٠,٠٠٠٨	٠,٠٠٥٥	٣٦,٧	١٦,٧	١,٥٦	٤٩,٢	٠,٩٤٢

أ={[(2,4,6-$Me_3C_6H_2$)NCH_2CH_2]$_2$NH}$ZrBz_2$}، حقـــن فـــي صـــورة محـــلـــول منشـــط بـــ MMAO-3A.

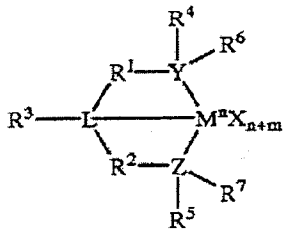
وعند تجفيف إنديل ثلاثي بيفالات زركونيوم indenyl zirconium trispivalate بـــالرش نتج بوليمر ولكن بفعالية منخفضة.

٥ وأدمجت جميع الوثائق المذكورة في هذا البيان للإحالة إليها كمرجع، بما في ذلك أية وثائق سابقة و/أو إجراءات اختبار. وكما يتضح من الوصف العام السابق والتجسيدات الخاصة، مع أنه قد وضحت ووصفت أشكال للاختراع إلا أنه يمكن إجراء تعديلات مختلفة بدون الخروج عن نطاق ومبدأ الاختراع. ووفقاً لذلك لا يتحدد الاختراع بهذه الأشكال.

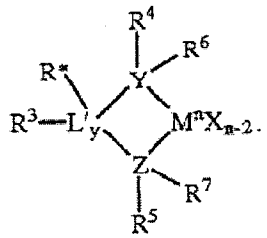
عناصر الحماية

١ ١- عملية بلمرة polymerization process تشتمل على دمج أولفين olefin واحد أو أكثر مع
٢ تركيب مجفف بالرش spray dried composition يشتمل على منشط activator، ماد مالئة
٣ دقائقية particulate filler ومركب حفاز فلزي metal catalyst compound يشتمل على
٤ مركب فلزي metal compound يحتوي على عنصر من المجموعة ١٥ و/أو حفاز
٥ فنوكسيد phenoxide catalyst.

١ ٢- العملية وفقاً لعنصر الحماية ١ حيث يمثل المركب الفلزي metal compound الذي يحتوي
٢ على عنصر من المجموعة ١٥ بالصيغتين التاليتين:
٣ الصيغة I

٤ 

٥ أو
٦ الصيغة II

٧ 

٨ حيث
٩ M يمثل فلزاً metal من المجموعة ٣ إلى ١٤،

١٠ يمثل كل X على حدة مجموعة سهلة الإزالة أنيونية anionic leaving group،

١١ y يمثل قيمة تبلغ صفر أو ١،

١٢ n يمثل حالة التأكسد oxidation state لـ M،

١٣ m يمثل الشحنة الشكلية formal charge لـ Y، Z و L أو لـ Y، Z و L′،

١٤ Y يمثل عنصراً element من المجموعة ١٥،

١٥ Z يمثل عنصراً element من المجموعة ١٥،

١٦ L′ يمثل عنصراً element من المجموعة ١٥ أو ١٦ أو مجموعة تحتوي على عنصر

١٧ من المجموعة ١٤،

١٨ L يمثل عنصراً element من المجموعة ١٥ أو ١٦،

١٩ R^1 و R^2 يمثل كل منهما على حدة مجموعة هيدروكربونية hydrocarbon group بها

٢٠ من ذرة واحدة إلى ٢٠ ذرة كربون carbon، أو مجموعة تحتوي على ذرة مغايرة

٢١ heteroatom، سليكون silicon، جرمانيوم germanium، قصدير tin، رصاص lead،

٢٢ فوسفور phosphorus، أو هالوجين halogen،

٢٣ R^1 و R^2 قد يرتبطان كذلك مع بعضهما البعض،

٢٤ R^3 غير موجود، أو يمثل هيدروجين hydrogen، مجموعة تحتوي على ذرة

٢٥ atom من المجموعة ١٤، هالوجين halogen، أو مجموعة تحتوي على ذرة مغايرة

٢٦ heteroatom،

٢٧ R^4 و R^5 يمثل كل منهما على حدة مجموعة ألكيل alkyl، مجموعة أريل aryl،

٢٨ مجموعة أريل تحمل بدائل substituted aryl group، مجموعة ألكيل

٢٩ حلقية cyclic alkyl group، مجموعة ألكيل حلقية تحمل بدائل

٣٠ substituted cyclic alkyl group، أو نظام متعدد الحلقات multiple ring system،

٣١ R^6 و R^7 غير موجودين أو يمثل كل منهما على حدة هيدروجين hydrogen، مجموعة

٣٢ ألكيل alkyl، هالوجين halogen، ذرة مغايرة heteroatom أو مجموعة

٣٣ هيدروكربيل hydrocarbyl أو مجموعة تحتوي على ذرة مغايرة heteroatom،

٣٤ *R غير موجود، أو يمثل هيدروجين hydrogen، مجموعة تحتوي على ذرة atom

من المجموعة ١٤، هالوجين halogen أو مجموعة تحتوي على ذرة مغايرة heteroatom.

٣- العملية وفقاً لعنصر الحماية ٢ حيث M يمثل زركونيوم zirconium أو هفنيوم hafnium.

٤- العملية وفقاً لعنصر الحماية ٢ حيث يمثل كل X على حدة هيدروجين hydrogen، هالوجين halogen أو مجموعة هيدروكربيل hydrocarbyl group.

٥- العملية وفقاً لعنصر الحماية ٢ حيث يمثل كل من R^1 و R^2 على حدة مجموعة هيدروكربونية hydrocarbon group بها من ذرة واحدة إلى ٦ ذرات كربون carbon.

٦- العملية وفقاً لعنصر الحماية ٢ حيث يمثل كل من R^1 و R^2 على حدة مجموعة ألكيل alkyl، أريل aryl أو أرالكيل aralkyl بها من ذرة واحدة إلى ٢٠ ذرة كربون carbon.

٧- العملية وفقاً لعنصر الحماية ٢ حيث m يمثل صفر، -١، -٢، أو -٣ و n يمثل +٣، +٤ أو +٥.

٨- العملية وفقاً لعنصر الحماية ٢ حيث R^3 غير موجود، أو يمثل هيدروجين hydrogen أو مثيل methyl.

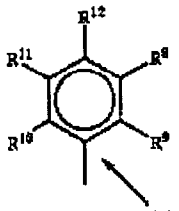
٩- العملية وفقاً لعنصر الحماية ٢ حيث يمثل كل من R^4 و R^5 على حدة مجموعة هيدروكربونية hydrocarbon group بها من ذرة واحدة إلى ٢٠ ذرة كربون carbon.

١٠- العملية وفقاً لعنصر الحماية ٢ حيث يمثل كل من R^4 وR^5 على حدة مجموعة أريل aryl بها من ذرة واحدة إلى ٢٠ ذرة كربون carbon أو مجموعة أرالكيل aralkyl بها من

ذرة واحدة إلى ٢٠ ذرة كربون carbon.

١١- العملية وفقاً لعنصر الحماية ٢ حيث يمثل كل من R^4 و R^5 على حدة مجموعة أرالكيل حلقية cyclic aralkyl group.

١٢- العملية وفقاً لعنصر الحماية ٢ حيث يمثل كل من R^4 و R^5 على حدة مجموعة ممثلة بالصيغة التالية:



حيث

تمثل الشقات من R^8 إلى R^{12} كل منها على حدة هيدروجين hydrogen، أو مجموعة ألكيل alkyl بها من ذرة واحدة إلى ٢٠ ذرة كربون carbon، ذرة مغايرة heteroatom، أو مجموعة تحتوي على ذرة مغايرة heteroatom تشتمل على ما لا يزيد عن ٤٠ ذرة كربون carbon، ويمكن دمج أي مجموعتين من المجموعات R لتشكيل مجموعة حلقية cyclic group أو مجموعة حلقية مخلطة heterocyclic group.

١٣- العملية وفقاً لعنصر الحماية ١٢ حيث يختار كل من R^8، R^9، R^{10}، R^{11}، و R^{12} على حدة من المجموعة المكونة من مثيل methyl، إثيل ethyl، بروبيل propyl، وبيوتيل butyl.

١٤- العملية وفقاً لعنصر الحماية ١٣ حيث

R^9، R^{10}، R^{12} يمثل كل منها على حدة مثيل methyl ويمثل كل من R^8 و R^{11}

هيدروجين hydrogen.

١٥- العملية وفقاً لعنصر الحماية ١ حيث يختار المنشط activator من المجموعة المكونة من مركبات ألكيل ألومنيوم alkyl aluminum، مركبات ألوموكسان alumoxanes، مركبات ألوموكسان معدلة modified alumoxanes، أنيونات غير تناسقية non-coordinating anions، مركبات بوران boranes، مركبات بورات borates، مركبات مؤينة ionizing compounds وتوليفة منها.

١٦- العملية وفقاً لعنصر الحماية ١ حيث يشتمل الأولفين olefin الواحد على الأقل على إثيلين ethylene.

١٧- العملية وفقاً لعنصر الحماية ١ حيث يشتمل الأولفين olefin الواحد على الأقل على بروبيلين propylene.

١٨- العملية وفقاً لعنصر الحماية ١ حيث يشتمل الأولفين olefin الواحد على الأقل على إثيلين ethylene وألفا أولفين alpha olefin به من ٣ ذرات إلى ٢٠ ذرة كربون carbon.

١٩- العملية وفقاً لعنصر الحماية ١ حيث يختار الأولفين olefin من المجموعة المكونة من إثيلين ethylene وهكسين hexene، وإثيلين ethylene وبيوتين butene.

٢٠- العملية وفقاً لعنصر الحماية ١، حيث يكون للبوليمر polymer المتشكل وزن جزيئي molecular weight يبلغ ٢٠٠٠٠٠ دالتون Dalton أو أكثر.

٢١- العملية وفقاً لعنصر الحماية ١ حيث تكون المادة المالئة filler عبارة عن سليكا مدخنة

furned silica معالجة باستخدام ثنائي كلوريد ثنائي مثيل سليل dimethylsilyldichloride.

٢٢- العملية وفقاً لعنصر الحماية ١ حيث تختار المادة المالئة filler من المجموعة المكونة من متعدد أولفين مجزأ بشكل ناعم finely divided polyolefin، طلق talc، أكسيد oxide السليكا silica، المغنيسيا magnesia، التيتانيا titania، الألومينا alumina، والسليكا- ألومينا silica-alumina.

٢٣- العملية وفقاً لعنصر الحماية ١ حيث يدمج مركب الفلز الانتقالي transition metal compound والمنشط activator ثم يخلط الناتج مع مادة مالئة filler ثم يجفف بالرش ويوضع المنتج بعد ذلك في الطور الغازي gas phase أو الطور الردغي slurry phase.

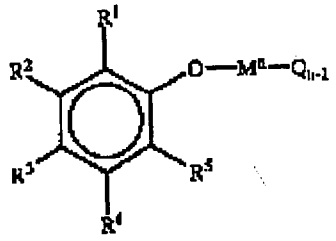
٢٤- العملية وفقاً لعنصر الحماية ١ حيث تدمج ستيارات الفلز metal stearate مع مركب الفلز الانتقالي transition metal compound، المنشط activator أو المادة المالئة filler.

٢٥- العملية وفقاً لعنصر الحماية ٢٤ حيث يكون ستيارات الفلز metal stearate عبارة عن ستيارات ألومنيوم aluminum stearate.

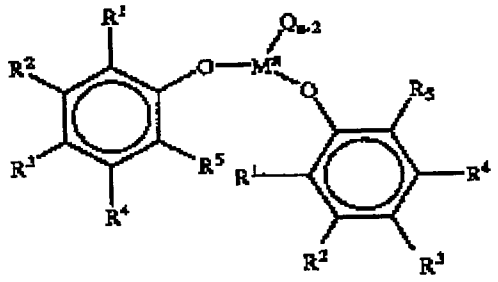
٢٦- العملية وفقاً لعنصر الحماية ٢٥ حيث يكون ستيارات الألومنيوم aluminum stearate عبارة عن ثنائي ستيارات الألومنيوم aluminum distearate.

٢٧- العملية وفقاً لعنصر الحماية ١ حيث يشمل التركيب المجفف بالرش spray dried composition كذلك مركب واحد أو أكثر من نوع متالوسين metallocene يحتوي على ربيطة ضخمة bulky ligand.

٢٨- العملية وفقاً لعنصر الحماية ١ حيث يمثل حفاز الفنوكسيد phenoxide بالصيغتين التاليتين:



أو



حيث

R^1 يمثل هيدروجين hydrogen أو مجموعة بها من ٤ ذرات إلى ١٠٠ ذرة كربون carbon وقد يرتبط كذلك أو لا يرتبط بـ M، ويمثل شق واحد على الأقل من R^2 إلى R^5 مجموعة تحتوي على ذرة مغايرة heteroatom، وتمثل بقية الشقات من R^2 إلى R^5 كل منها على حدة هيدروجين hydrogen أو مجموعة بها من ذرة واحدة إلى ١٠٠ ذرة كربون carbon، وقد يرتبط كذلك أي شق من R^2 إلى R^5 أو لا يرتبط بـ M،

O يمثل أكسجين oxygen،

M يمثل فلزاً انتقالياً transition metal من المجموعة ٣ إلى المجموعة ١٠ أو فلز اللنثانيد lanthanide metal،

Q يمثل مجموعة ألكيل alkyl، هالوجين halogen، بنزيل benzyl، أميد amide،

كربوكسيلات carboxylate، كربامات carbamate، ثيولات thiolate، هيدريد hydride أو ألكوكسيد alkoxide، أو رابطة لمجموعة R تحتوي على ذرة مغايرة heteroatom قد تكون أي من الشقات من R^1 إلى R^5، مجموعة تحتوي على ذرة مغايرة heteroatom قد تكون أية ذرة مغايرة heteroatom أو ذرة مغايرة heteroatom مرتبطة بكربون سليكا carbon silica أو ذرة مغايرة heteroatom أخرى، وقد ترتبط الذرة المغايرة heteroatom بحد ذاتها مباشرة بحلقة الفنوكسيد phenoxide ring أو قد ترتبط بذرة أو بذرات أخرى مرتبطة بحلقة الفنوكسيد phenoxide ring، وقد تشكل أي مجموعتين متجاورتين من مجموعات R حلقة ring أو بنيات متعددة الحلقات multi-ring structures.

٢٩- العملية وفقاً لعنصر الحماية ٢٨ حيث يمثل R^1 مجموعة ألكيل alkyl بها من ٤ ذرات إلى ٢٠ ذرة كربون carbon أو مجموعة ألكيل ثالثي tertiary alkyl بها من ٤ ذرات إلى ٢٠ ذرة كربون carbon أو مجموعة متعادلة neutral group بها من ٤ ذرات إلى ٢٠ ذرة كربون carbon.

٣٠- العملية وفقاً لعنصر الحماية ٢٨ حيث تمثل بقية الشقات من R^2 إلى R^5 كل منها على حدة بيوتيل butyl، أيزوبيوتيل isobutyl، بنتيل pentyl، هكسيل hexyl، هبتيل heptyl، أيزوهكسيل isohexyl، أوكتيل octyl، أيزوأوكتيل isooctyl، ديسيل decyl، نونيل nonyl، أو دوديسيل dodecyl.

٣١- العملية وفقاً لعنصر الحماية ٢٨ حيث M يمثل Ti، Zr أو Hf.

٣٢- العملية وفقاً لعنصر الحماية ٢٨ حيث n يمثل ٣ أو ٤.

٣٣- العملية وفقاً لعنصر الحماية ٢٨ حيث تختار الذرة المغايرة heteroatom في المجموعة التي تحتوي على ذرة مغايرة heteroatom من المجموعة المكونة من بورون boron، ألومنيوم aluminum، سليكون silicon، نتروجين nitrogen، فوسفور phosphorus، زرنيخ arsenic، قصدير tin، رصاص lead، أنتيمون antimony، أكسجين oxygen، سيلينيوم selenium، كبريت sulfur، وتلوريوم tellurium.

٣٤- العملية وفقاً لعنصر الحماية ٢٨ حيث تختار المجموعة التي تحتوي على ذرة مغايرة heteroatom من المجموعة المكونة من إيمينات imines، أمينات amines، أكاسيد oxides، فوسفينات phosphines، إيثرات ethers، كيتينات ketenes، أكسو أزولينات حلقية مخلطة oxoazolines heterocyclics، أكسازولينات oxazolines و ثيو إيثرات thioethers.

٣٥- العملية وفقاً لعنصر الحماية ١ حيث تكون عملية البلمرة polymerization process عبارة عن عملية تجرى في طور غازي gas phase polymerization process.

٣٦- العملية وفقاً لعنصر الحماية ١ حيث تكون عملية البلمرة polymerization process عبارة عن عملية تجرى في طور ردغي slurry phase polymerization process.

الشكل ١