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

[11] **رقم البراءة:** ١١٩٣
[45] **تاريخ المنح :** ١٤٢٧/٠٧/٢٨هـ
الموافـــق: ٢٠٠٦/٠٨/٢٢م

[12] براءة اختراع

[72] **اسم المختـــرع:** جـــون اف. ســـزول، كيرســـتن آن ايريكسون، سيمون ماوسون، ديفيد جـــيمس شـــريك، مارك جي جود، بول تي. دانيل، ماثيو جي. ماك كي، كلارك سي. ويليامز

[73] **مالك البراءة :** يونيفيشن تكنولوجيز، ال ال سي
عنوانه: ٥٥٥٥ سان فيليب، سويت ١٩٥٠، هيوستن تكساس ٧٧٠٥٦، امريكا

[74] **الوكيل:** سعود محمد الشواف

[21] **رقم الطلب:** ٠٠٢١٠٢٥٨

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

[30] **بيانات الأسبقية:**
١٩٩٩/١٢/٠١م امريكا [US] ٤٥١٧٩٢

[51] **التصنيف الدولي**[٧] :
Int. Cl.[7]:C08F 210/16

[56] **المراجع:**

براءة أمريكية	٤٧٨٩٧١٤	١٩٨٨/١٢/٠٦م
طلب اوروبي	٨٧٤٠٠٥	١٩٩٨/١٠/٢٨م

اسم الفاحص: متعب بن شائع الدوسري

[54] **اسم الاختراع:** تغذية حفازات متعددة فـــي صـــورة محلول

[57]**الملخص:** يتعلق الاختراع الحالي بطرق لإدخال حفازات متعددة او منشطات أو أنظمة حفازية في مفاعل غازي الطور .

١٢ عنصر حماية، ٩ أشكال

تغذية حفازات متعددة multiple catalysts في صورة محلول

الوصف الكامل

مجال الاختراع

يتعلق هذا الاختراع بطريقة لتغذية أنظمة حفازات catalysts systems متعددة في مفاعل بلمرة polymerization reactor ويفضل مفاعل بلمرة ذي طور غازي gas أو ردغي slurry.

خلفية الاختراع

تتزايد الطلبات على وحدات صنع متعددات الأولفين polyolefin fabricators بشكل متخصص أكثر فأكثر. وفي محاولة للإيفاء بهذه الطلبات يسعى منتجو متعدد الأولفين polyolefin إلى تكوين متعددات أولفين polyolefins متخصصة أكثر فأكثر لها أشكال خاصة للمنتجات. وتشتمل إحدى الطرق لتحقيق هذا على استخدام حفازين في نفس المفاعل reactor لإنتاج توليفات بوليمرية polymer blends مخلطة بشكل متآلف. غير أن الصعوبة تكمن في اختيار حفازات ملائمة تعمل فعلياً معاً بشكل جيد وظروف في المفاعل لا تستفيد من حفاز واحد بينما تعيق الآخر.

ويصف موبيل Mobil، في طلب براءة الاختراع الدولي ٩٩/٠٣٨٩٩ وفقاً لمعاهدة التعاون في مجال براءات الاختراع، استخدام حفاز من نوع المتالوسين metallocene وحفاز من نوع زيغلر–ناطا Ziegler-Natta في نفس المفاعل لإنتاج متعدد إثيلين مرتفع الكثافة high-density polyethylene (HDPE) له توزيع للوزن الجزيئي ثنائي النسق molecular weight distribution (MWD). غير أنه أجريت تغذية هذين الحفازين في المفاعل في صورة مساحيق محمولة supported powders.

الوصف العام للاختراع

يتعلق هذا الاختراع بطريقة لتغذية أنظمة حفازات متعددة في مفاعل بلمرة, ويفضل مفاعل بلمرة ذي طور غازي أو ردغي. ويفضل أن تغذى الحفازات, المنشطات و/أو الأنظمة الحفازية في المفاعل في حامل سائل liquid carrier, ويفضل في محلول. وقد تمزج

الحفازات, المنشطات, الأنظمة الحفازية وما أشبه بترتيب مختلف وبمقادير مختلفة. وقد تغذى الحفازات أو المنشطات المفردة في المفاعل مباشرة أو قد تمزج مع حفاز و/أو منشط آخر واحد أو أكثر قبل وضعها في المفاعل. وعلاوة على ذلك قد تتلامس الحفازات, المنشطات و/أو الأنظمة الحفازية (والمواد الحاملة carriers) بشكل متعاقب, على التوالي أو على التوازي. غير أنه ينشط كل حفاز بشكل مستقل.

شرح مختصر للرسوم

الشكل ١ : يبين تمثيلاً تخطيطياً للرسم التوضيحي ١ المبين أدناه.

الشكل ٢ : يبين تمثيلاً تخطيطياً للرسم التوضيحي ٢ المبين أدناه.

الشكل ٣ : يبين تمثيلاً تخطيطياً للرسم التوضيحي ٣ المبين أدناه.

الشكل ٤ : يبين تمثيلاً تخطيطياً للرسم التوضيحي ٤ المبين أدناه.

الشكل ٥ : يبين تمثيلاً تخطيطياً للرسم التوضيحي ٥ المبين أدناه.

الشكل ٦ : يبين تمثيلاً تخطيطياً للرسم التوضيحي ٦ المبين أدناه.

الشكل ٧ : يبين تمثيلاً تخطيطياً للرسم التوضيحي ٧ المبين أدناه.

الشكل ٨ : يبين تمثيلاً تخطيطياً للرسم التوضيحي ٨ المبين أدناه.

الشكل ٩ : يبين تمثيلاً تخطيطياً للرسم التوضيحي ٩ المبين أدناه.

الوصف التفصيلي للاختراع

وفي تجسيد مفضل يتعلق هذا الاختراع بطريقة لتغذية حفازات, منشطات أو أنظمة حفازية متعددة في مفاعل بلمرة, ويفضل مفاعل غازي الطور. وللإيفاء بالغايات المقصودة من هذا الاختراع يشير المصطلح "حفاز" إلى مركب فلزي metal compound يبلمر الأولفينات olefins عند مزجه مع منشط. وللإيفاء بالغايات المقصودة من هذا الاختراع يشير المصطلح "نظام حفازي" إلى توليفة من حفاز ومنشط. وللإيفاء بالغايات المقصودة من هذا الاختراع يستخدم المصطلح "منشط" بشكل قابل للتبادل مع المصطلح "حفاز اسهامي co-catalyst".

ويفضل أن يغذى النظام (الأنظمة) الحفازي, الحفازات و/أو المنشطات في المفاعل في حامل سائل واحد أو أكثر, ويفضل في صورة محلول, معلق suspension أو مستحلب emulsion. فعلى سبيل المثال في أحد التجسيدات يغذى محلول من نظامين حفازيين في ألكان

alkane مثل البنتان pentane, الهكسان hexane, التولوين toluene, الأيزوبنتان isopentane أو ما أشبه في المفاعل ذي الطور الغازي أو الردغي. وفي تجسيد آخر يتم ملامسة الحفاز أو المنشط أو كلاهما في حامل سائل مع خافض للتوتر السطحي surfactant لإنتاج مستحلب, ثم يغذى المستحلب في مفاعل عن طريق، على سبيل المثال، رش المستحلب على منطقة فقيرة بالجسيمات particle lean zone. (وتوصف المناطق الفقيرة بالجسيمات في براءة الاختراع الأمريكية ٥٦٩٣٧٢٧ التي ذكرت في هذا البيان للإحالة إليها كمرجع).

وقد تمزج الحفازات، المنشطات، الأنظمة الحفازية وما أشبه بترتيب مختلف وبمقادير مختلفة. وفي بعض التجسيدات قد يتم ملامسة كل حفاز مع منشط مماثل أو مختلف. وبالمثل قد تتلامس الحفازات مع بعضها البعض أولاً ثم تتلامس مع المنشط (المنشطات). وبالمثل قد يتم ملامسة المنشط مع حفاز واحد أولاً على أن يضاف الحفاز الثاني بعد ذلك. وعلاوة على ذلك قد تكون هنالك فترات زمنية فاصلة, في أي مكان تتراوح من ثانية إلى عدة أيام أو أكثر بين كل تلامس.

وفي مخططات التنشيط والتغذية المختلفة الممكنة عند تطبيق هذا الاختراع من المفضل بصفة خاصة تنشيط كل حفاز بشكل مستقل. ويقصد بالتنشيط بشكل مستقل أن كل حفاز يمتلك فرصة ليتحد أو يتفاعل مع منشط بدون الحاجة إلى التنافس على المنشط مع حفاز آخر. فعلى سبيل المثال في أحد التجسيدات ينشط الحفازان في حجيرات منفصلة ثم يمزجان قبل تغذيتهما في المفاعل. وفي تجسيد آخر ينشط حفاز أول مع منشط ثم يضاف حفاز ثان إلى توليفة الحفازات /المنشط الأولى، ويتاح له التفاعل/الاتحاد مع الكمية الفائضة من المنشط. وفي هذا التجسيد يبقى الحفاز الثاني منشطاً بشكل مستقل عن الحفاز الأول. وبالمثل قد ينشط في تجسيد آخر حفازان أو أكثر بشكل مستقل في نفس الوقت في نفس المحلول طالما توجد كمية كافية من المنشط لكلا الحفازين المراد تنشيطهما.

وفي تجسيد آخر مفضل بصفة خاصة, تمزج كل التوليفات الحفازية المختلفة قبل تغذيتها في المفاعل. وقد تغذى التوليفات الحفازية في المفاعل من عدة نقاط حقن injection points, غير أنه يفضل تغذية نفس محلول الحفاز في المفاعل من خلال جميع نقاط الحقن.

وبصفة خاصة يتعلق هذا الاختراع بالرسوم التوضيحية التالية للتوليفات. وفي الرسوم التوضيحية التالية, يشير A إلى حفاز أو مزيج من حفازات, ويشير B إلى حفاز مختلف أو مزيج من حفازات. ويمكن أن تكون مزائج الحفازات في A و B من نفس الحفازات لكن بنسب مختلفة. وتعتبر الأشكال من ١ إلى ٩ تمثيلات تخطيطية لهذه الرسوم التوضيحية. وعلاوة على ذلك يلاحظ أنه قد تضاف مذيبات solvents إضافية أو غازات خاملة inert gases عند مواقع عديدة.

الرسم التوضيحي ١: يمزج A و B زائد المنشط بشكل منفصل ثم يغذى المزيج إلى المفاعل.

الرسم التوضيحي ٢: يمزج A و B بشكل منفصل. ثم يضاف المنشط بشكل متصل ثم يغذى المزيج إلى المفاعل.

الرسم التوضيحي ٣: يتم ملامسة A أو B مع المنشط (بشكل منفصل) ثم يضاف A أو B بشكل متصل قبل الدخول إلى المفاعل.

الرسم التوضيحي ٤: يتم ملامسة A أو B مع المنشط (بشكل متصل) ثم يضاف A أو B بشكل متصل قبل الدخول إلى المفاعل.

الرسم التوضيحي ٥: يتم ملامسة كل من A و B مع المنشط بشكل منفصل. ثم يتم ملامسة A + المنشط و B + المنشط بشكل متصل قبل الدخول إلى المفاعل.

الرسم التوضيحي ٦: يتم ملامسة كل من A و B مع المنشط بشكل متصل. ثم يتم ملامسة A + المنشط وB + المنشط بشكل متصل قبل الدخول إلى المفاعل. (وهذا يعتبر شكلاً مفضلاً بما أن نسبة A إلى B ونسبة المنشط إلى A ونسبة المنشط إلى B يمكن التحكم بها كل على حدة).

الرسم التوضيحي ٧: في هذا المثال, يتم ملامسة A أو B مع المنشط (بشكل متصل) بينما يتم ملامسة محلول مستقل من A أو B مع المنشط الممزوج بشكل منفصل. ثم يتم ملامسة كل من التيار A أو B+ المنشط بشكل متصل قبل الدخول إلى المفاعل.

الرسم التوضيحي ٨: يتم ملامسة A بشكل متصل مع B. ثم يغذى منشط بشكل متصل مع مزيج A + B.

الرسم التوضيحي ٩: ينشط A بالمنشط بشكل منفصل. ثم يتم ملامسة A+ المنشط بشكل متصل مع B. ثم يغذى منشط بشكل متصل مع مزيج A+ B+ المنشط.

الرسم التوضيحي ١٠: يمزج A و B بشكل منفصل. ثم يتم ملامسة مزيج A و B بشكل متصل مع المنشط, ثم تضاف كمية إضافية من الحفاز A بشكل متصل ثم تضاف كمية إضافية من الحفاز B بشكل متصل ثم يغذى المزيج الكلي في المفاعل.

وفي أي من الرسوم التوضيحية السابقة, قد تستخدم وسيلة لمزج و/أو إيجاد زمن بقاء residence time معين. فعلى سبيل المثال قد تستخدم ريشة blade أو برغي screw مزج لمزج المكونات أو قد تستخدم ماسورة pipe لها طول محدد للحصول على ما ينشد من التلامس أو زمن البقاء بين المكونات.

ويقصد بـ"شكل متصل On-line " أن المادة الموصوفة توجد في ماسورة, أنبوب tube أو إناء vessel يكون موصولاً بشكل مباشر أو غير مباشر مع نظام المفاعل.

ويقصد بـ "شكل منفصل Off-line " أن المادة الموصوفة توجد في ماسورة, أنبوب أو إناء لا يكون موصولاً مع نظام المفاعل.

وفي تجسيد مفضل يتعلق هذا الاختراع بطريقة لبلمرة أولفينات olefins في مفاعل غازي الطور حيث يغذى حفازان على الأقل ومنشط واحد على الأقل في مفاعل البلمرة في حامل سائل. وفي تجسيد مفضل تمزج الحفازات والمنشط (المنشطات) في الحامل السائل قبل تغذيتها في المفاعل.

وفي تجسيد مفضل آخر تمزج الحفازات في حامل سائل ثم تغذى في وسيلة توجيه channeling means نحو قناة موصولة بالمفاعل وبعد ذلك يغذى المنشط (المنشطات) في وسيلة التوجيه نحو قناة عند نقطة مماثلة أو مختلفة لنقطة تغذية الحفازات.

وفي تجسيد مفضل آخر تمزج الحفازات في حامل سائل ثم يغذى المنشط (المنشطات) في الحامل السائل.

وفي تجسيد مفضل آخر يوضع الحامل السائل الذي يحتوي على الحفازات والمنشط (المنشطات) في جهاز لتغذية الحامل السائل في المفاعل.

وفي تجسيد مفضل آخر تغذى الحفازات والحامل السائل في الجهاز قبل تغذية المنشط في الجهاز.

وفي تجسيد مفضل آخر يشتمل التركيب الذي يحتوي على الحامل السائل على تيار سائل liquid stream يتدفق أو يرش في المفاعل.

وفي تجسيد مفضل آخر يوضع حفاز واحد على الأقل, منشط واحد على الأقل والحامل السائل في جهاز لتغذيتها في المفاعل حيث تغذى كمية إضافية من الحفاز (الحفازات) في الجهاز بعد تغذية الحفاز الأول والمنشط في الجهاز.

وفي تجسيد مفضل آخر تغذى توليفة أولى تحتوي على حفاز واحد على الأقل في حامل سائل في جهاز موصول بالمفاعل, ويغذى تركيب ثانٍ يحتوي على منشط واحد على الآقل في حامل سائل في الجهاز الموصول بالمفاعل ثم، بعد فترة زمنية معينة، يغذى حفاز مختلف في حامل سائل في الجهاز الموصول بالمفاعل, ثم تغذى توليفة الحفاز–المنشط في المفاعل.

وفي تجسيد مفضل آخر يمزج حفاز واحد على الأقل (a) ومنشط واحد على الأقل (a) في حامل سائل, ويمزج حفاز واحد على الأقل (b) ومنشط واحد على الأقل (b) في حامل سائل, حيث يكون الحفاز (b) مختلفاً عن الحفاز (a) أو يكون المنشط (b) مختلفاً عن المنشط (b), ثم تغذى كلا التوليفتين في جهاز موصول بالمفاعل, ومن ثم تغذى التوليفات في المفاعل.

وفي تجسيد مفضل آخر يغذى الحامل السائل الذي يحتوي على الحفاز (b) والمنشط (b) في الجهاز الموصول بالمفاعل بعد تغذية الحامل السائل الذي يحتوي على الحفاز (a) والمنشط (a) في الجهاز الموصول بالمفاعل.

وفي تجسيد مفضل آخر, يوضع تركيب أول يحتوي على حفاز واحد على الأقل (a), منشط واحد على الأقل (a) وحامل سائل في جهاز موصول بالمفاعل, ويغذى تركيب ثانٍ يحتوي على حفاز واحد على الأقل (b), منشط واحد على الأقل (b) وحامل سائل, حيث يكون الحفاز (b) أو المنشط (b) مختلفاً عن الحفاز (a) أو المنشط (a) في الجهاز الموصول بالمفاعل بعد تغذية التركيب الأول ومن ثم تغذى التراكيب الممزوجة في المفاعل.

وفي تجسيد مفضل آخر يوضع حفاز واحد على الأقل والحامل السائل في جهاز لتغذيتها في المفاعل بينما تغذى كمية إضافية من الحفاز (الحفازات) والمنشط (المنشطات) في الجهاز بعد تغذية الحفاز الأول في الجهاز.

وفي تجسيد مفضل آخر يغذى تركيب أول يحتوي على حفاز واحد على الأقل (a), منشط واحد على الأقل (a) وحامل سائل في جهاز لتغذيتها في مفاعل, ومن ثم يضاف حفاز ثانٍ في حامل سائل إلى الجهاز لتغذيتها في المفاعل, ومن ثم يضاف منشط ثانٍ في حامل سائل إلى الجهاز لتغذيتها في المفاعل, ومن ثم تغذى التوليفة الكلية في المفاعل.

وتشتمل التجسيدات المفضلة الأكثر خصوصية على:

١. إمكانية استخدام الحفاز A في صورة محلول نسبته ٠,٢٥٪ بالوزن في الهكسان hexan وإمكانية استخدام الحفاز B في صورة محلول نسبته ٠,٥٠٪ بالوزن في التولوين toluene بنسب مولية molar ratios من B إلى A تبلغ حوالي ٠,٧ عندما ينشط الحفازان بشكل منفصل ثم يمزجان معاً أو بنسب مولية من B إلى A تتراوح من ٢,٢ إلى ١,٥ عندما ينشط A ثم يضاف B.

٢. رفع أو خفض درجة حرارة التفاعل لتضييق أو توسيع Mn/Mw بالترتيب.

٣. تغيير زمن البقاء للتأثير على خواص المنتجات. وقد تؤثر التغييرات الكبيرة بشكل ملحوظ. ويبدو أن زمن بقاء يتراوح من ساعة إلى خمس ساعات ويفضل أربع ساعات ينتج خواص جيدة للمنتجات.

٤. رش الحفاز في المفاعل بكيفية تكفل تكوين منطقة فقيرة بالجسيمات. ويمكن تكوين منطقة فقيرة بالجسيمات عن طريق تدفق الغاز الدائر cycle gas بمعدل ٥٠٠٠٠ رطل/ساعة lb/hr من خلال ماسورة طولها ٦ بوصات inch. ويمكن تذرية الحفاز atomized باستخدام فوهة رش spray nozzle باستخدام غاز تذرية نتروجيني nitrogen atomizing gas.

٥. إمكانية استخدام المنشط ويفضل MMAO 3A بنسبة ٧ ٪ وزناً في أيزوبنتان isopentane، هكسان hexan أو هبتان heptane عند معدل تغذية كاف للحصول على نسبة Al/Zr تتراوح من ١٠٠ إلى ٣٠٠.

٦. مزج الحفاز A بشكل متصل مع MMAO 3A ثم إضافة الحفاز B بشكل متصل, ثم تغذية المزيج في المفاعل.

٧. مزج الحفاز A بشكل متصل مع MMAO 3A ومزج الحفاز B بشكل متصل مع MMAO 3A ومن ثم مزج الحفازين المنشطين بشكل متصل ثم تغذيتهما إلى المفاعل.

وفي أحد التجسيدات، يتم ملامسة حفاز ثانٍ مع الحفاز الأول والمنشط، مثل مثيل ألوموكسان methylalumoxane معدل، في مذيب وقبل تغذية المحلول مباشرة في مفاعل ذي طور غازي أو ردغي. وفي تجسيد آخر يمزج محلول من حفاز أول مع محلول من الحفاز الثاني والمنشط ثم يغذى في المفاعل.

وفي تجسيد آخر يمزج حفازان أو أكثر بالموالفة معاً في إناء تغذية ردغي الطور slurry feed vessel ثم يلامس المزيج مع منشط واحد أو أكثر ويتاح له التفاعل لفترة زمنية محددة ثم يغذى في المفاعل. وفي تجسيد آخر يلامس حفازان أو أكثر بشكل متصل ثم يغذى المنشط في التيار الممزوج ثم يغذى في المفاعل. وفي تجسيد آخر تنشط الحفازات كل على حدة بشكل متصل ثم تتلامس قبل تصريفها إلى المفاعل مباشرة. ويفضل المزج المتآلف Intimate mixing للحفازات و/أو المنشط. ويمكن استخدام خلاط أستاتي static mixer لتحقيق المزج المتآلف. وفي تجسيد آخر يضاف محلول مخفف dilute solution من الحفاز إلى دفعة ممزوجة مسبقاً pre-mixed batch من الحفازات.

وتحضر محاليل الحفازات باختيار الحفاز وإذابته في أي مذيب مثل هيدروكربون hydrocarbon, ويفضل ألكان alkane، تولوين toluene، زيلين xylene الخ. وقد ينقى المذيب أولاً لإزالة أي سموم poisons قد تؤثر على فعالية الحفاز catalyst activity, بما في ذلك أي مقدار نزر من الماء و/أو المركبات المؤكسجة oxygenated compounds. وقد تجرى تنقية المذيب باستخدام ألومينا منشطة activated alumina و/أو حفاز نحاس copper محمول منشط على سبيل المثال. ويفضل أن يذاب الحفاز بشكل كامل في المحلول لتكوين محلول متجانس homogeneous solution. وقد يذاب كلا الحفازين في نفس المذيب حسب الرغبة، وحالما تصبح الحفازات في المحلول قد تخزن بشكل غير محدد حتى يحين استخدامها. وتشتمل المذيبات

المفضلة على البنتان pentane، الهكسان hexane، البيوتان butane، الأيزوبنتان isopentane، الهكسان الحلقي cyclohexane، التولوين toluene، الزيلين xylene وما أشبه.

الحفازات:

تشتمل إحدى الحفازات أو الأنظمة الحفازية العديدة التي يمكن أن تستخدم في هذا الاختراع على حفازات من فلز انتقالي transition metal مثل حفاز متالوسيني metallocene واحد أو أكثر يحتوي على ربيطة ضخمة bulky ligand و/أو حفاز فلزي انتقالي من النوع التقليدي واحد أو أكثر مثل حفاز واحد أو أكثر من حفازات زيغلر-ناطا Ziegler-Natta, حفازات الفناديوم vanadium و/أو حفازات الكروم chromium.

ولأغراض هذا الاختراع تعرف مجموعة بنتاديينيل حلقي cyclopentadienyl بأنها تشمل شقات إندينيل indenyls وفلورينيل fluorenyls.

مركب متالوسين metallocene يحتوي على ربيطة ضخمة

وقد يستخدم كذلك مركب متالوسين metallocene يحتوي على ربيطة ضخمة (سيشار إليه كذلك فيما يلي بالمتالوسين metallocene) في تطبيق هذا الاختراع.

وتشمل مركبات المتالوسين metallocene التي تحتوي على ربيطة ضخمة عموماً المركبات الشطيرية النصفية والكاملة half and full sandwich compounds التي تحتوي على ربيطة ضخمة واحدة أو أكثر ترتبط بذرة فلز metal atom واحدة على الأقل. وعموماً وصفت مركبات متالوسين metallocene نموذجية تحتوي على ربيطة ضخمة بأنها تحتوي على ربيطة ضخمة واحدة أو أكثر ومجموعة سهلة الإزالة leaving group واحدة أو أكثر ترتبطان بذرة فلز واحدة أو أكثر. وفي أحد التجسيدات المفضلة، ترتبط ربيطة ضخمة واحدة على الأقل ارتباط إيتا η-bonded بالذرة الفلزية، والأفضل أن ترتبط ارتباط إيتا في الموضع ٥ η^5-bonded بالذرة الفلزية.

وتمثل الربيطات الضخمة عادة بحلقة ring أو نظام حلقة ring system واحدة أو أكثر مفتوحة open أو لاحلقية acyclic أو مدمجة fused أو توليفة منها. وتتكون هذه الربيطات الضخمة, ويفضل الحلقة (الحلقات) أو نظام (أنظمة) الحلقة عادةً، من ذرات تختار من المجموعات ١٣ إلى ١٦ من الجدول الدوري لتوزيع العناصر، ويفضل أن تختار الذرات من

المجموعة التي تتكون من كربون carbon، نتروجين nitrogen، أكسجين oxygen، سليكون silicon، كبريت sulfur، فوسفور phosphorous، 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 structures لربيطة من نوع بنتاديينيل حلقي cyclopentadienyl أو بنية ربيطة وظيفية functioning ligand مماثلة أخرى مثل ربيطة بنتاديين pentadiene أو أكتاتتراندييل حلقي cyclooctatetraendiyl أو ربيطة إيميد imide. ويفضل أن تختار ذرة الفلز من المجموعات ٣ إلى ١٥ و من سلسلة اللنثانيد lanthanide أو الأكتينيد actinide من الجدول الدوري لتوزيع العناصر. ويفضل أن يكون الفلز فلزاً انتقالياً من المجموعات ٤ إلى ١٢، والأفضل من المجموعة ٤, ٥ و ٦، والأكثر تفضيلاً من المجموعة ٤.

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

$$L^AL^BMQ_n \qquad (I)$$

حيث M يمثل ذرة فلز يختار من الجدول الدوري لتوزيع العناصر وقد يختار من فلزات المجموعات من ٣ إلى ١٢ أو من سلسلة اللنثانيد lanthanide أو الاكتينيد actinide من الجدول الدوري لتوزيع العناصر، ويفضل أن يمثل M فلزاً انتقالياً من المجموعة ٤, ٥ و ٦، والأفضل أن يمثل M فلزاً انتقالياً من المجموعة ٤، والأفضل كذلك أن يمثل M زركونيوم zirconium, هفنيوم hafnium أو تيتانيوم titanium. وتكون الربيطات الضخمة L^A و L^B عبارة عن حلقة (حلقات) أو نظام (أو أنظمة) حلقة مفتوحة, لا حلقية أو مدمجة وتكون عبارة عن أي نظام ربيطة إضافي, بما في ذلك ربيطات بنتاديينيل حلقي cyclopentadienyl أو ربيطات من نوع بنتاديينيل حلقي cyclopentadienyl تحمل بدائل أو تخلو منها و/أو ربيطات من نوع بنتاديينيل حلقي cyclopentadienyl تحمل بديلاً من ذرة مغايرة heteroatom و/أو تحتوي على ذرة مغايرة. وتشمل أمثلة الربيطات الضخمة على سبيل المثال لا الحصر ربيطات بنتاديينيل حلقي cyclopentadienyl, ربيطات بنتا فنانثرينيل حلقي cyclopentaphenanthreneyl, ربيطات إندينيل indenyl, ربيطات بنزيندينيل benzindenyl, ربيطات فلورينيل fluorenyl, ربيطات ثماني

هيـــدروفلورينيل octahydrofluorenyl, ربيطـــات اكتاتترانـــدييل حلقـــي cyclooctatetraendiyl, ربيطات بنتا دوديسين حلقي cyclopentacyclododecene, ربيطات أزينيـــل azenyl, ربيطـــات أزولين azulene, ربيطات بنتـــالين pentalene, ربيطـــات فوســـفوريل phosphoyl, ربيطـــات فوسفينيمين phosphinimine (انظر طلب براءة الاختراع الدولي رقم ٩٩/٤٠١٢٥), ربيطـــات بيروليل pyrrolyl, ربيطات بيروزوليل pyrozolyl, ربيطات كربازوليل carbazolyl, ربيطـــات بورابنزين borabenzene وما شابه، بما في ذلك أشكالها المهدرجة hydrogenated versions، مثل ربيطات رباعي هيدروإنديل tetrahydroindenyl. وفي أحد التجسيدات، قد يمثل L^A و L^B أي بنية ربيطية أخرى لها قابلية للارتباط مع M ارتباط إيتا، ويفضل أن ترتبط مع M ارتباط إيتا في الموضع ٣ η^3-bonding والأفضل في الموضع ٥ η^5-bonding. وفي تجسيد آخر كذلك، يزيد الوزن الجزيئي الذري atomic molecular weight (MW) لـــ L^A أو L^B عن ٦٠ وحدة كتلة ذرية (a. m. u) atomic mass unit، ويفضل أن يزيد عن ٦٥ وحدة كتلة ذرية. وفي تجسيد آخر، قـــد يحتوي L^A و L^B على ذرة مغايرة واحدة أو أكثر، مثل نتروجين nitrogen, ســـليكون silicon, بورون boron, جرمانيوم germanium, كبريت sulfur وفوسفور phosphorous في توليفـــة مـــع ذرات كربون carbon لتشكيل حلقة أو نظام حلقة مفتوحة, لا حلقية أو يفضل مدمجـــة، علـــى سبيل المثال ربيطة إضافية من بنتاديينيل حلقي cyclopentadienyl تحتوي على ذرات مغايرة. وتشمل ربيطات L^A و L^B الضخمة الأخرى على سبيل المثال لا الحصر ربيطات ضخمة من أميدات amides, فوسفيدات phosphides, ألكوكســـيدات alkoxides, أريلوكســـيدات aryloxides, ايميدات imides, كربوليـــدات carbolides, بوروليـــدات borollides, بورفيرينـــات porphyrins, فثالوسيانينات phthalocyanines, كورينـــات corrins ومتعـــددات أزو أخـــرى كبيـــرة الحلقـــة polyazomacrocycles. ويمثل كل من L^A و L^B على حدة أنواعاً متماثلة أو مختلفة من ربيطـــة ضخمة مرتبطة مع M. وفي أحد التجسيدات وفقاً للصيغة (I) يوجد L^A أو L^B فقط.

وقد يحمل كل من L^A و L^B على حدة بدائل من توليفة من مجموعـــات R البديلـــة أو يخلو منها. وتشمل أمثلة بدائل R على سبيل المثال لا الحصر مجموعة واحدة أو أكثـــر مـــن المجموعات التي تختار من الهيدروجين hydrogen, شقات redicals مستقيمة linear, متفرعـــة branched من الألكيل alkyl, شقات من ألكينيـــل alkenyl, ألكاينيـــل alkynyl, ألكيـــل حلقـــي

cycloalkyl, أريل aryl, أسيل acyl, أرويل aroyl, ألكوكسي alkoxy, أريلوكسي aryloxy, ألكيل ثيو alkylthio, ثنائي ألكيل أمينو dialkylamino, ألكوكسي كربونيل alkoxycarbonyl, أريلوكسي كربونيل aryloxycarbonyl, كربامويل carbomoyl, ألكيل alkyl أو ثنائي ألكيل-كربامويل dialkyl-carbamoyl, أسيلوكسي acyloxy, أسيل أمينو acylamino, أرويل أمينو aroylamino, 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 ١ إلى ٣٠ ذرة كربون carbon، قد تحمل كذلك بدائل من هالوجينات halogens أو ذرات مغايرة أو ما شابه ذلك. ومن أمثلة بدائل الألكيل alkyl (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, فنيل phenyl وما شابه ذلك، بما في ذلك كافة زمرائها isomers على سبيل المثال ثلاثي-بيوتيل tertiary-butyl وأيزوبروبيل isopropyl وما شابه ذلك. وتشمل شقات الهيدروكربيل hydrocarbyl الأخرى شقات عضوية شبه فلزية organometalloid تحمل بديلاً من فلورومثيل fluoromethyl, فلوروإثيل fluroethyl, ثنائي فلوروإثيل difluroethyl, يودو بروبيل iodopropyl, برومو هكسيل bromohexyl, كلورو بنزيل chlorobenzyl وهيدروكربيل hydrocarbyl، بما في ذلك ثلاثي مثيل سيليل trimethylsilyl, ثلاثي مثيل جيرميل trimethylgermyl, مثيل ثنائي إثيل سيليل methyldiethylsilyl وما شابه ذلك؛ و شقات عضوية شبه فلزية تحمل بديلاً من هالوكربيل halocarbyl بما في ذلك ثلاثي (ثلاثي فلوورومثيل)-سيليل tris(trifluoromethyl)-silyl, مثيل-ثنائي (ثنائي فلوورومثيل) سيليل methyl-bis(difluoromethyl)silyl, برومو مثيل ثنائي مثيل جيرميل bromomethyldimethylgermyl وما شابه ذلك؛ وشقات بورون boron تحمل بديلين بما في ذلك ثنائي مثيل بورون dimethylboron على سبيل المثال؛ وشقات بنكتوجين pnictogen تحمل بديلين بما في ذلك ثنائي مثيل أمين dimethylamine, ثنائي مثيل فوسفين dimethylphosphine, ثنائي فنيل أمين diphenylamine, مثيل فنيل فوسفين methylphenylphosphine وشقات شلكوجين chalcogen بما في ذلك مثوكسي methoxy, إثوكسي ethoxy, بروبوكسي propoxy, فنوكسي phenoxy, كبريتيد مثيل methylsulfide وكبريتيد إثيل

ethylsulfide. وتشمل البدائل R غير الهيدروجينية non-hydrogen ذرات الكربون carbon, السليكون silicon, البورون boron, الألومنيوم aluminum, النتروجين nitrogen, الفوسفور phosphorous, الأكسجين oxygen, القصدير tin, الكبريت sulfur, الجرمانيوم germanium وما شابه ذلك، بما في ذلك الأولفينات olefins مثل على سبيل المثال لا الحصر بدائل غير مشبعة أولفينية olefin تشمل ربيطات ذات طرف فينيلي vinyl-terminated ligands، على سبيل المثال بيوتينيل (٣) but-3-enyl, بروبينيل (٢) prop-2-enyl, هكسينيل (٥) hex-5-enyl وما شابه ذلك. كما أنه ترتبط مجموعتان اثنتان على الأقل من R، ويفضل مجموعتان متجاورتان من R لتشكيل بنية حلقية تحتوي من ٣ إلى ٣٠ ذرة تختار من الكربون carbon, النتروجين nitrogen, الأكسجين oxygen, الفوسفور phosphorous, السليكون silicon, الجرمانيوم germanium, الألومنيوم aluminum أو البورون boron أو توليفة منها. وكذلك قد تشكل مجموعة R البديلة مثل ١-بيوتانيل 1-butanyl رابطة سيجما كربونية carbon sigma bond مع الفلز M.

وقد ترتبط ربيطات أخرى بالفلز M، مثل مجموعة سهلة الإزالة واحدة على الأقل يرمز لها بـ Q. وفي أحد التجسيدات، يمثل Q ربيطة غير ثابتة أحادية الأنيون monoanionic labile ligand تحتوي على رابطة سيجما مع M. وبناء على حالة تأكسد الفلز تكون قيمة n مساوية لـ صفر, ١ أو ٢ بحيث تمثل الصيغة (I) أعلاه مركب من حفاز متالوسين metallocene يحتوي على ربيطة ضخمة متعادلة.

وتشمل أمثلة ربيطات Q على سبيل المثال لا الحصر قواعد bases ضعيفة مثل أمينات amines, فوسفينات phosphines, إيثرات ethers, مركبات كربوكسيلات carboxylates, ديينات dienes أو شقات هيدروكربيل hydrocarbyl تحتوي من ١ إلى ٢٠ ذرة كربون carbon, هيدريدات hydrides أو هالوجينات halogens وما شابه ذلك أوتوليفة منها. وفي تجسيد آخر، قد تشكل ربيطتا Q أو أكثر جزءاً من حلقة أو نظام حلقة مدمجة. وتشمل الأمثلة الأخرى للربيطات Q تلك البدائل المذكورة لشق R كما وصف أعلاه وتشمل شقات بيوتيل حلقي cyclobutyl, هكسيل حلقي cyclohexyl, هبتيل heptyl, توليل tolyl, ثلاثي فلورومثيل trifluromethyl, رباعي مثيلين tetramethylene, خماسي مثيلين pentamethylene, مثيليدين methylidene, مثوكسي methyoxy, إثوكسي ethyoxy, بروبوكسي propoxy, فنوكسي phenoxy,

ثنائي (N–مثيل أنيليد) bis(N-methylanilide), ثنائي مثيل أميد dimethylamide وثنائي مثيل فوسفيد dimethylphosphide وما شابه.

وقد ترتبط مجموعتا L معاً ارتباطاً جسريا bridged عن طريق المجموعة A كما سيعرف أدناه.

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

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

وقد عرفت هذه المركبات المرتبطة جسرياً التي تمثل بالصيغة (II) بصفتها مركبات حفازية جسرية من نوع متالوسين metallocene تحتوي على ربيطة ضخمة وتدل الرموز L^A و L^B و M و Q على معانيها المذكورة أعلاه. وتشمل أمثلة المجموعة الجسرية A على سبيل المثال لا الحصر مجموعات جسرية تحتوي على ذرة واحدة على الأقل من ذرات 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. والأفضل 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 مجموعات 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 و R'_2Si و $R'_2SiR'_2Si$, R'_2Ge و $R'P$، حيث يمثل R' كل على حدة مجموعة جذرية radical group تمثل هيدريد hydride, هيدروكربيل hydrocarbyl, هيدروكربيل hydrocarbyl يحمل بدائل, هالوكربيل halocarbyl, هالوكربيل halocarbyl يحمل بدائل أو مركب عضوي شبه فلزي يحمل بديلاً من هيدروكربيل hydrocarbyl أو مركب عضوي شبه فلزي يحمل بديلاً من

هالوكربيل halocarbyl أو بورون boron يحمل بديلين أو بنكتوجين pnictogen يحمل بديلين أو شلكوجين chalcogen يحمل بديلاً أو هالوجين halogen أو قد ترتبط مجموعتا R′ أو أكثر لتشكيل حلقة أو نظام حلقة. وفي أحد التجسيدات تحتوي مركبات الحفاز من نوع المتالوسين metallocene التي تحتوي على ربيطات ضخمة جسرية بالصيغة (II) على مجموعتين جسريتين bridging groups (A) أو أكثر (انظر براءة الاختراع الأوروبية B1 ٣٠١ ٦٦٤)

وفي أحد التجسيدات، تشمل مركبات الحفاز من نوع متالوسين metallocene التي تحتوي على ربيطة ضخمة تلك المركبات حيث تحمل البدائل R الموجودة على الربيطات الضخمة L^A و L^B بالصيغتين (I) و (II) عدداً مماثلاً أو مختلفاً من البدائل على كل من الربيطات الضخمة. وفي تجسيد آخر، تكون الربيطتان الضخمتان L^A و L^B بالصيغتين (I) و (II) مختلفتين عن بعضهما البعض.

وتشمل مركبات الحفازات الأخرى من نوع متالوسين metallocene التي تحتوي على ربيطة ضخمة وأنظمة الحفاز المفيدة في الاختراع تلك الموصوفة في براءات الاختراع الأمريكية أرقام ٥٠٦٤٨٠٢، ٥١٤٥٨١٩، ٥١٤٩٨١٩، ٥٢٤٣٠٠١، ٥٢٣٩٠٢٢، ٥٢٧٦٢٠٨، ٥٢٩٦٤٣٤، ٥٣٢١١٠٦، ٥٣٢٩٠٣١، ٥٣٠٤٦١٤، ٥٦٧٧٤٠١، ٥٧٢٣٣٩٨، ٥٧٥٣٥٧٨، ٥٨٥٤٣٦٣، ٥٨٥٦٥٤٧، ٥٨٥٨٩٠٣، ٥٨٥٩١٥٨، ٥٩٠٠٥١٧ و ٥٩٣٩٥٠٣، ونشرات براءات الاختراع الدولية وفقاً لمعاهدة التعاون في مجال براءات الاختراع أرقام ٩٣/٠٨٢٢١، ٩٣/٠٨١٩٩، ٩٥/٠٧١٤٠، ٩٨/١١١٤٤، ٩٨/٤١٥٣٠، ٩٨/٤١٥٢٩، ٩٨/٤٦٦٥٠، ٩٩/٠٢٥٤٠ و ٩٩/١٤٢٢١ ونشرات براءات الاختراع الأوروبية أرقام 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-B1، و ٩٩٦ ٧٥٧ ٠-B1، وقد ذكرت جميعها في هذا البيان بشكل كامل للإحالة إليها كمرجع.

وفي أحد التجسيدات، تشمل مركبات الحفازات من نوع متالوسين metallocene التي تحتوي على ربيطة ضخمة وتصلح للاستخدام في هذا الاختراع مركبات جسرية من نوع متالوسين metallocene تحتوي على ذرة مغايرة وربيطة ضخمة أحادية. وقد وصفت أمثلة هذه الأنواع من الحفازات 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، ٩٩/٢٠٦٣٧ وبراءات الاختراع الأمريكية أرقام ٥٠٥٧٤٧٥، ٥٠٩٦٨٦٧، ٥٠٥٥٤٣٨، ٥١٩٨٤٠١، ٥٢٢٧٤٤٠ و ٥٢٦٤٤٠٥ 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:

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

حيث M يمثل ذرة فلز من فلزات المجموعات ٣ إلى ١٦ أو فلزاً يختار من مجموعة الأكتينيد actinides واللنثينيد lanthanides من الجدول الدوري لتوزيع العناصر، ويفضل أن يمثل M فلزاً انتقالياً من فلزات المجموعة ٤ إلى ١٢ والأفضل أن يمثل M فلزاً انتقالياً من فلزات 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 ربيطة ضخمة تحمل بدائل أو تخلو منها مرتبطة بـ M؛ ويرتبط J بـ M؛ ويرتبط A بـ M و J، ويمثل J ربيطة إضافية تحتوي على ذرات مغايرة؛ و A يمثل مجموعة جسرية؛ ويمثل Q ربيطة أنيونية أحادية التكافؤ؛ و n يمثل عدداً صحيحاً يساوي صفر, ١ أو ٢. و في الصيغة (III) أعلاه، يشكل L^C, A و J نظام حلقة مدمجة. وفي أحد التجسيدات، يكون L^C بالصيغة (III) كما عرّف أعلاه بالنسبة لـ L^A ويكون A و M و Q بالصيغة (III) كما عرّفت أعلاه في الصيغة (I).

وفي الصيغة (III), يمثل J ربيطة تحتوي على ذرة مغايرة حيث J يمثل عنصر له عدد تناسقي coordination number يبلغ ٣ من عناصر المجموعة ١٥ أو عنصر له عدد تناسقي يبلغ ٢ من المجموعة ١٦ من جدول التوزيع الدوري للعناصر. ويفضل أن يحتوي J على ذرة نتروجين nitrogen, فوسفور phosphorus, أكسجين oxygen أو كبريت sulfur والأفضل نتروجين nitrogen.

وفي أحد التجسيدات وفقاً للاختراع, تكون مركبات الحفاز من نوع المتالوسين metallocene التي تحتوي على ربيطة ضخمة عبارة عن متراكبات تحتوي على ربيطة حلقية مخلطة

heterocyclic ligand complexes حيث تحتوي الربيطات الضخمة أو الحلقة (الحلقات) أو نظام (أنظمة) الحلقة على ذرة مغايرة واحدة أو أكثر أو توليفة منها. وتشتمل الأمثلة على الذرات المغايرة على سبيل المثال لا الحصر عنصر من عناصر المجموعة من ١٣ إلى ١٦ ويفضل النتروجين nitrogen, البورون boron، الكبريت sulfur، الأكسجين oxygen، الألومنيوم aluminum، السليكون silicon، الفوسفور phosphorous والقصدير tin. ولقد وصفت أمثلة هذه المركبات الحفازية من نوع المتالوسين metallocene التي تحتوي على ربيطة ضخمة في نشرات براءات الاختراع الدولية أرقام ٩٦/٣٣٢٠٢، ٩٦/٣٤٠٢١، ٩٧/١٧٣٧٩ و ٩٨/٢٢٤٨٦ وبراءة الاختراع الأوروبية ٠٠٥ ٨٧٤ ٠-A1 وبراءات الاختراع الأمريكية أرقام ٥٦٣٧٦٦٠، ٥٥٣٩١٢٤، ٥٥٥٤٧٧٥، ٥٧٥٦٦١١، ٥٢٣٣٠٤٩، ٥٧٤٤٤١٧ و ٥٨٥٦٢٥٨ ولقد ذكرت جميعها في هذا البيان للإحالة إليها كمرجع.

وفي أحد التجسيدات تكون مركبات الحفاز من نوع المتالوسين metallocene التي تحتوي على ربيطة ضخمة عبارة عن تلك المتراكبات المعروفة بأنها حفازات من فلزات انتقالية أساسها ربيطات ثنائية التسنين bidentate ligands تحتوي على شقات بيريدين pyridine أو كينولين quinoline مثل تلك الموصوفة في طلب براءة الاختراع الأمريكية برقم متسلسل ٠٩/١٠٣٦٢٠ المودع في ٢٣، يونيو ١٩٩٨م، ولقد ذكر في هذا البيان للإحالة إليها كمرجع، وفي تجسيد آخر تكون مركبات الحفاز من نوع المتالوسين metallocene التي تحتوي على ربيطة ضخمة تلك الموصوفة في نشرات براءات الاختراع الدولية ٩٩/٠١٤٨١ و ٩٨/٤٢٦٦٤ وفقاً لمعاهدة التعاون في مجال براءات الاختراع ولقد ذكرت في هذا البيان بكامل محتواها للإحالة إليها كمرجع.

وفي تجسيد مفضل، يكون مركب الحفاز من نوع متالوسين metallocene الذي يحتوي على ربيطة ضخمة عبارة عن متراكب من فلز ويفضل فلز انتقالي، وربيطة ضخمة، ويفضل ربيطة مرتبطة ارتباط باي pi-bonded تحمل بدائل أو تخلو منها, وشق أليل مغاير heteroallyl واحد أو أكثر مثل تلك الموصوفة على سبيل المثال في براءتي الاختراع الأمريكيتين أرقام ٥٥٢٧٧٥٢ و ٥٧٤٧٤٠٦ وبراءة الاختراع الأوروبية ٠٥٧ ٧٣٥ ٠-B1، والتي أدمجت جميعها في هذا البيان بكامل محتواها لتكون مرجعاً يحال إليه.

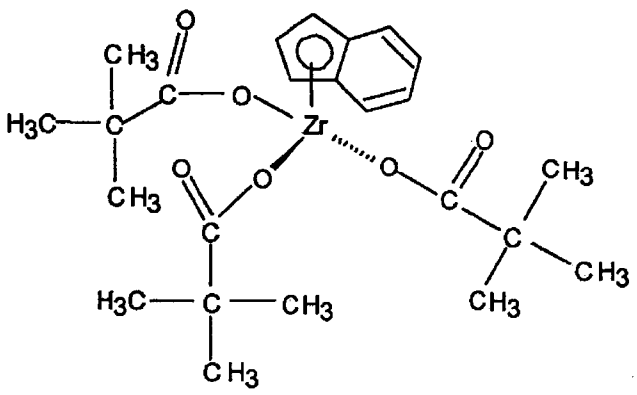
وفي تجسيد مفضل بصفة خاصة يكون المركب الفلزي الآخر أو مركب الفلز الثاني عبارة عن مركب الحفاز من نوع متالوسين metallocene الذي يحتوي على ربيطة ضخمة بالصيغة:

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

حيث M يمثل فلزاً من فلزات المجموعات ٣ إلى ١٦، ويفضل فلزاً انتقالياً من المجموعة ٤ إلى ١٢, والأفضل فلزاً انتقالياً من فلزات المجموعة ٤, ٥ أو ٦؛ L^D يمثل ربيطة ضخمة مرتبطة بـ M؛ ويرتبط كل Q على حدة بـ M ويشكّل $Q_2(YZ)$ ربيطة, ويفضل ربيطة متعددة التسنين أحادية الشحنة unicharged polydentate ligand؛ ويمثل A أو Q ربيطة أنيونية أحادية التكافؤ univalent anionic ligand مرتبطة كذلك بـ M؛ و X يمثل مجموعة أنيونية أحادية التكافؤ عندما n يساوي ٢ أو X يمثل مجموعة أنيونية ثنائية التكافؤ divalent anionic group عندما n يساوي ١؛ n يساوي ١ أو ٢.

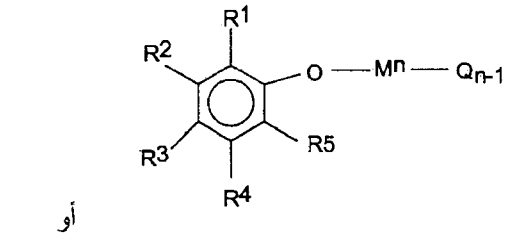
وفي الصيغة (IV)، L و M كما عرفا أعلاه بالنسبة للصيغة (I). و Q كما عرّف أعلاه للصيغة (I)، ويفضل أن يختار Q من الفئة التي تتكون من -O-, -NR-, $-CR_2-$ و -S-، و Y يمثل C أو S؛ ويختار Z من الفئة التي تتكون من –OR, $-NR_2$, $-CR_3$, –SR, SiR_3, $-PR_2$ و –H, ومجموعات أريل aryl تحمل بدائل أو تخلو منها، شريطة أنه عندما Q يمثل -NR– فإن Z يختار من الفئة التي تتكون من –OR, $-NR_2$, –SR, $-SiR_3$, $-PR_2$ و –H؛ ويختار R من مجموعة تحتوي على كربون carbon, سليكون silicon, نتروجين nitrogen, أكسجين oxygen و/أو فوسفور phosphorus، ويفضل أن يمثل R مجموعة هيدروكربون hydrocarbon تحتوي من ١ إلى ٢٠ ذرة كربون carbon والأفضل مجموعة ألكيل alkyl, ألكيل حلقي cycloalkyl أو أريل aryl؛ و n يمثل عدداً صحيحاً يتراوح من ١ إلى ٤, ويفضل ١ أو ٢؛ ويمثل X مجموعة أنيونية أحادية التكافؤ عندما n يساوي ٢ أو X يمثل مجموعة أنيونية ثنائية التكافؤ عندما n يساوي ١؛ ويفضل أن يمثل X كربامات carbamate، كربوكسيلات carboxylate, أو شق أليل مخلط heteroallyl آخر موصوف عن طريق التوليفة من Q, Y و Z.

وفي تجسيد مفضل بصفة خاصة يمثل مركب المتالوسين metallocene الذي يحتوي على ربيطة ضخمة بالصيغة

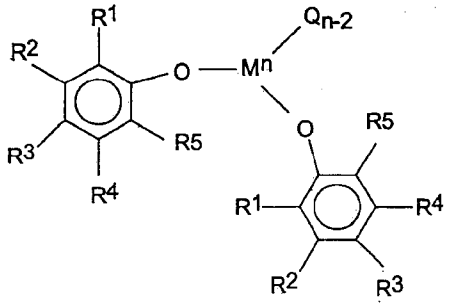


حفازات فنوكسيد phenoxide

٥ تشتمل مجموعة أخرى من الحفازات التي قد تستخدم في العملية وفقاً لهذا الاختراع على حفاز واحد أو أكثر تمثله الصيغ التالية:



أو



حيث يمثل R^1 ذرة هيدروجين hydrogen أو مجموعة تحتوي من ٤ إلى ١٠٠ ذرة كربون carbon، ويفضل مجموعة ثلاثي ألكيل tertiary alkyl، يفضل مجموعة ألكيل

C_4-C_{100}alkyl C_4-C_{100}, ويفضل مجموعة ثلاثي-ألكيل C_4-C_{20}tertiary alkyl C_4-C_{20}, ويفضل مجموعة ألكيل C_4-C_{100}alkyl C_4-C_{100} متعادلة وقد ترتبط كذلك بـ M أولا ترتبط بها، وتمثل مجموعة واحدة على الأقل من المجموعات R^2 إلى R^5 مجموعة تحتوي على ذرة مغايرة، وتمثل باقي مجموعات R^2 إلى R^5 كل على حدة ذرة هيدروجين hydrogen أو مجموعة تحتوي من ١ إلى ١٠٠ ذرة كربون carbon, ويفضل مجموعة ألكيل C_4-C_{20}alkyl C_4-C_{20} (ويفضل بيوتيل butyl، أيزوبيوتيل isobutyl، بنتيل pentyl، هكسيل hexyl، هبتيل heptyl، أيزوهكسيل isohexyl، أكتيل octyl، أيزوأكتيل isooctyl، ديسيل decyl، نونيل nonyl، دوديسيل dodecyl) وقد يرتبط أي من R^2 إلى R^5 كذلك بـ M أو قد لا ترتبط بها،

O يمثل أكسجين oxygen، M يمثل فلزاً انتقالياً من فلزات المجموعة ٣ إلى ١٠ أو فلزاً من فلزات اللنثانيد lanthanide, ويفضل فلزاً من فلزات المجموعة ٤, ويفضل Ti, Zr أو Hf, ويمثل n حالة التكافؤ valence state للفلز M، ويفضل ٢, ٣, ٤ أو ٥, Q يمثل مجموعة ألكيل alkyl، هالوجين halogen، بنزيل benzyl، أميد amide, كربوكسيلات carboxylate، كربامات carbamate، ثيولات thiolate، هيدريد hydride أو ألكوكسيد alkoxide أو رابطة ترتبط بمجموعة R التي تحتوي على ذرة مغايرة والتي قد تكون أي من المجموعات من R^1 إلى R^5. وقد تحتوي المجموعة على أية ذرة مغايرة أو ذرة مغايرة مرتبطة بكربون carbon أو سليكا 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، سيلنيوم selenium، تلوريوم tellurium، وتشتمل الذرات المغايرة المفضلة بصفة خاصة على النتروجين nitrogen، الأكسجين oxygen، الفوسفور phosphorus والكبريت sulfur. وتشتمل الذرات المغايرة المفضلة بصفة أخص على أكسجين oxygen ونتروجين nitrogen. وقد ترتبط الذرة المغايرة بحد ذاتها بشكل مباشر بحلقة الفنوكسيد phenoxide أو قد ترتبط بذرة أخرى أو ذرات مرتبطة بحلقة الفنوكسيد phenoxide. وقد تحتوي المجموعة التي تحتوي على ذرة مغايرة على ذرة مغايرة واحدة أو أكثر متماثلة أو مختلفة. وتشتمل المجموعات التي تحتوي على ذرة مغايرة المفضلة على إيمينات imines، أمينات amines، أكسيدات oxides، فوسفينات phosphines، إيثرات

ethers، كيتينات ketenes، مركبات أكسازولين حلقية مخلطة heterocyclics oxoazolines، مركبات أكسازولين oxoazolines، مركبات ثيو إيثر thioethers وما شابه. وتشتمل المجموعات التي تحتوي على ذرة مغايرة المفضلة بصفة خاصة على إيمينات imines. وقد تشكل أي مجموعتين متجاورتين من R بنية حلقية, ويفضل حلقة بها من ٥ إلى ٦ أعضاء. وبالمثل قد تشكل مجموعات R بنيات حلقية متعددة. وفي أحد التجسيدات لا تشكل أي مجموعتين من R أو أكثر حلقة خماسية الأعضاء.

وقد تنشط حفازات الفنوكسيد phenoxide هذه بمنشطات بما في ذلك مركبات ألكيل ألومنيوم alkyl aluminum (مثل كلوريد ثنائي إثيل ألومنيوم diethylaluminum chloride)، ألوموكسان alumoxanes، ألوموكسان alumoxanes معدل، أنيونات غير تناسقية non-coordinating anions، أنيونات غير تناسقية من فلز من فلزات المجموعة ١٣ أو أنيونات غير تناسقية شبه فلزية metalliod anions، مركبات بوران boranes، مركبات بورات borates وما شابه. وللحصول على معلومات أوفى عن المنشطات تنظر فقرة المنشط المذكورة أدناه.

<u>حفازات فلزية انتقالية من نوع تقليدي:</u>

تشمل الحفازات الفلزية الانتقالية من النوع التقليدي تلك الحفازات التقليدية من نوع زيغلر–ناطا Ziegler-Natta, حفاز الفناديوم vanadium وحفازات من نوع فيليبس Phillips المعروفة جيداً في التقنية. مثل على سبيل المثال حفازات زيغلر–ناطا Ziegler-Natta الموصوفة في كتاب <u>Ziegler-NattaCatalysts and Polymerizations</u>، باسم جون بورJohn Boor، إصدار شركة أكاديميك بريس Academic Press، نيويورك ١٩٧٩م. وقد وصفت أمثلة الحفازات الفلزية الانتقالية من النوع التقليدي في براءات الاختراع الأمريكية أرقام ٤١١٥٦٣٩، ٤٠٧٧٩٠٤، ٤٤٨٢٦٨٧، ٤٥٦٤٦٠٥، ٤٧٢١٧٦٣، ٤٨٧٩٣٥٩ و٤٩٦٠٧٤١، التي أدمجت جميعها في هذا البيان بشكل كامل للإحالة إليها كمرجع. وتشمل مركبات الحفاز الفلزي الانتقالي من النوع التقليدي التي يمكن استخدامها في هذا الاختراع المركبات الفلزية الانتقالية من المجموعات ٣ إلى ١٧، ويفضل ٤ إلى ١٢، والأفضل ٤ إلى ٦ من الجدول الدوري لتوزيع العناصر.

وقد تمثل هذه الحفازات الفلزية الانتقالية من النوع التقليدي بالصيغة: MR_X، حيث M يمثل فلزاً يختار من فلزات المجموعات ٣ إلى ١٧ ويفضل من فلزات المجموعة ٤ إلى ٦، والأفضل من فلزات المجموعة ٤، والأكثر تفضيلاً التيتانيوم titanium؛ و R يمثل ذرة هالوجين halogen أو مجموعة هيدروكربيلوكسي hydrocarbyloxy و x يمثل حالة تأكسد oxidation state الفلز M. وتشمل أمثلة R على سبيل المثال لا الحصر ألكوكسي alkoxy، فنوكسي phenoxy، بروميد bromide، كلوريد chloride وفلوريد fluoride. وتشمل أمثلة الحفازات الفلزية الانتقالية من النوع التقليدي حيث M يمثل تيتانيوم titanium على سبيل المثال لا الحصر $TiCl_4$ و $TiBr_4$ و $Ti(OC_2H_5)_3Cl$ و $Ti(OC_2H_5)Cl_3$ و $Ti(OC_4H_9)_3Cl$ و $Ti(OC_3H_7)_2Cl_2$ و $Ti(OC_2H_5)_2Br_2$ و $TiCl_3.1/3AlCl_3$ و $Ti(OC_{12}H_{25})Cl_3$.

وقد وصفت مركبات حفاز فلزي انتقالي من نوع تقليدي أساسها متراكبات مانحة للالكترونات electron-donor complexes من مغنيسيوم magnesium وتيتانيوم titanium تصلح للاستخدام في هذا الاختراع، على سبيل المثال في براءتي الاختراع الأمريكيتين أرقام ٤٣٠٢٥٦٥ و ٤٣٠٢٥٦٦، اللتين أدمجتا في هذا البيان بشكل كامل للإحالة إليهما كمرجع. ويعتبر مشتق $MgTiCl_6$ (أسيتات إثيل ethyl acetate)$_4$ مفضلاً بصفة خاصة.

ويصف طلب براءة الاختراع البريطانية رقم ٢١٠٥٣٥٥ وبراءة الاختراع الأمريكية رقم ٥٣١٧٠٣٦ مركبات حفازية تقليدية متنوعة تحتوي على فناديوم vanadium، وقد أدمجا في هذا البيان للإحالة إليهما كمرجع. وتشمل أمثلة مركبات الحفاز التقليدي الذي يحتوي على الفناديوم vanadium على سبيل المثال لا الحصر ثلاثي هاليد فناديل vanadyl trihalide, هاليدات ألكوكسي فناديل vanadyl alkoxy halides وألكوكسيدات الفناديل vanadyl alkoxides مثل $VOCl_3$ و $VOCl_2(OBu)$ حيث Bu يمثل بيوتيل butyl و $VO(OC_2H_5)_3$؛ رباعي هاليد الفناديوم vanadium tetra-halide وهاليدات ألكوكسي فناديوم vanadium alkoxy halides مثل VCl_4 و $VCl_3(OBu)$؛ مركبات أسيتيل أسيتونات الفناديوم والفناديل vanadium and vanadyl acetyl acetonates كلوروأسيتيل أسيتونات chloroacetyl acetonates مثل $V(AcAc)_3$ و $VOCl_2(AcAc)$ حيث (AcAc) يمثل أستيل أسيتونات acetyl acetonate. وتشمل مركبات حفاز الفناديوم vanadium التقليدية المفضلة $VOCl_3$ و VCl_4 و $VOCl_2$-OR حيث R يمثل شق

هيدروكربون hydrocarbon radical ويفضل شق هيدروكربون أليفاتي aliphatic hydrocarbon radical أو عطري aromatic يحتوي من ١ إلى ١٠ ذرات كربون carbon مثل إثيل ethyl، فنيل phenyl، أيزوبروبيل isopropyl، بيوتيل butyl، بروبيل propyl، عـ-بيوتيل n-butyl، أيزوبيوتيل iso-butyl، ثلاثي-بيوتيل tertiary-butyl، هكسيل hexyl، هكسيل حلقي cyclohexyl ونفثيل naphthyl. الخ، وأستيل أسيتونات الفناديوم vanadium acetyl acetonates.

وتشمل أمثلة مركبات حفاز الكروم chromium التقليدية، التي يشار إليها غالباً بـ حفازات من نوع فيليبس Phillips، التي تصلح للاستخدام في هذا الاختراع CrO_3, كروموسين chromocene، كرومات السيليل silyl chromate، كلوريد كروميل chromyl chloride (CrO_2Cl_2)، ٢-إثيل هكسانوات كروم chromium-2-ethyl-hexanoate وأستيل أسيتونات كروم chromium acetylacetonate ($Cr(AcAc)_3$) وما شابه ذلك. وقد وصفت أمثلة غير محددة في براءات الاختراع الأمريكية أرقام ٣٧٠٩٨٥٣, ٣٧٠٩٩٥٤, ٣٢٣١٥٥٠, ٣٢٤٢٠٩٩ و ٤٠٧٧٩٠٤، التي أدمجت في هذا البيان بكامل محتواها للإحالة إليها كمرجع.

وقد وصفت مركبات حفاز فلزي انتقالي أخرى من نوع تقليدي وأنظمة حفازية ملائمة للاستخدام في هذا الاختراع في براءات الاختراع الأمريكية أرقام ٤١٢٤٥٣٢، ٤٣٠٢٥٦٥، ٤٣٠٢٥٦٦، ٤٣٧٦٠٦٢، ٤٣٧٩٧٥٨، ٥٠٦٦٧٣٧، ٥٧٦٣٧٢٣، ٥٨٤٩٦٥٥، ٥٨٥٢١٤٤، ٥٨٥٤١٦٤، ٥٨٦٩٥٨٥ ونشرتي براءتي الاختراع الأوروبيتين رقم ٨١٥ ٤١٦ ٠ A2 و ٤٣٦ ٤٢٠ ٠ A1، والتي أدمجت جميعها في هذا البيان للإحالة إليها كمرجع.

وقد تشمل حفازات أخرى حفازات كاتيونية cationic مثل $AlCl_3$ وحفازات أخرى من الكوبلت cobalt، الحديد iron، النيكل nickel والبلاديوم palladium معروفة جيداً في التقنية. انظر على سبيل المثال براءات الاختراع الأمريكية أرقام ٣٤٨٧١١٢ و ٤٤٧٢٥٥٩ و ٤١٨٢٨١٤ و ٤٦٨٩٤٣٧، والتي أدمجت جميعها في هذا البيان للإحالة إليها كمرجع.

وعادة، تنشط مركبات حفاز الفلز الانتقالي من النوع التقليدي هذه، باستثناء بعض مركبات حفاز الكروم chromium التقليدية باستخدام حفاز اسهامي واحد أو أكثر من الحفازات الاسهامية التقليدية الموصوفة أدناه.

حفازات إسهامية من نوع تقليدي

وقد تمثل مركبات حفاز اسهامي من نوع تقليدي لمركبات حفازات فلزية انتقالية من النوع التقليدي المبينة أعلاه بالصيغة $M^3M^4_vX^2_cR^3_{b-c}$، حيث M^3 يمثل فلزاً يختار من فلزات المجموعات ١ إلى ٣ و ١٢ إلى ١٣ من الجدول الدوري لتوزيع العناصر و M^4 يمثل فلزاً من المجموعة ١ من الجدول الدوري لتوزيع العناصر, v يمثل عدداً يساوي صفر أو ١؛ وكل X^2 يمثل أية ذرة هالوجين halogen؛ c يمثل عدداً يتراوح من صفر إلى ٣؛ وكل R^3 يمثل شق هيدروكربون hydrocarbon أحادي التكافؤ أو هيدروجين hydrogen؛ و b يمثل عدداً يتراوح من ١ إلى ٤؛ حيث b ناقص c يساوي على الأقل ١. وتمثل مركبات الحفازات الاسهامية الفلزية العضوية organometallic cocatalyst من النوع التقليدي الأخرى للحفازات الفلزية الانتقالية من النوع التقليدي المذكورة أعلاه بالصيغة $M^3R^3_k$، حيث M^3 يمثل فلزاً يختار من فلزات المجموعات IA, IIA, IIB أو IIIA، مثل الليثيوم lithium، الصوديوم sodium، البريليوم beryllium، الباريوم barium، البورون boron، الألومنيوم aluminum، الخارصين zinc، الكادميوم cadmium والغاليوم gallium؛ k يساوي ١, ٢ أو ٣، حسب تكافؤ M^3 الذي يعتمد بدوره عادة على المجموعة المحددة التي تنتمي إليها M^3؛ ويمثل كل R^3 أي شق أحادي التكافؤ.

وتشمل أمثلة مركبات الحفازات الاسهامية الفلزية العضوية من النوع التقليدي والتي تصلح للاستخدام مع المركبات الحفازية من النوع التقليدي الموصوفة أعلاه على سبيل المثال لا الحصر مثيل ليثيوم methyllithium, بيوتيل ليثيوم butyllithium, ثنائي هكسيل زئبق dihexylmercury, بيوتيل مغنيسيوم butylmagnesium, ثنائي إثيل كادميوم diethylcadmium, بنزيل بوتاسيوم benzylpotassium, ثنائي إثيل خارصين diethylzinc, ثلاثي-عـ-بيوتيل ألومنيوم tri-n-butylaluminum, ثنائي أيزوبيوتيل إثيل بورون diisobutyl ethylboron, ثنائي إثيل كادميوم diethylcadmium, ثنائي عـ-بيوتيل خارصين

di-n-butylzinc وثلاثي-عـ- أميل بورون tri-n-amylboron، وبشكل خاص ألكيلات الألومنيوم aluminum alkyls, مثل ثلاثي هكسيل ألومنيوم trihexyl-aluminum، ثلاثي إثيل ألومنيوم triethylaluminum، ثلاثي مثيل ألومنيوم trimethylaluminum, ثلاثي أيزوبيوتيل ألومنيوم tri-isobutylaluminum. وتشمل مركبات الحفاز الاسهامي من النوع التقليدي الأخرى هاليدات أحادية الشق العضوي mono-organohalides وهيدريدات hydrides فلزات المجموعة ٢, وهاليدات أحادية أو ثنائية الشق العضوي mono- or di-organohalides وهيدريدات hydrides فلزات المجموعتين ٣ و ١٣. وتشمل أمثلة مركبات حفازية اسهامية من نوع تقليدي من هذا القبيل على سبيل المثال لا الحصر بروميد ثنائي أيزوبيوتيل ألومنيوم bromide diisobutylaluminum، ثنائي كلوريد أيزوبيوتيل بورون isobutylboron dichloride، كلوريد مثيل مغنيسيوم methyl magnesium chloride، كلوريد إثيل بريليوم ethylberyllium chloride، بروميد إثيل كالسيوم ethylcalcium bromide، هيدريد ثنائي أيزوبيوتيل ألومنيوم di-isobutylaluminum hydride، هيدريد مثيل كادميوم methylcadmium hydride، هيدريد ثنائي إثيل بورون diethylboron hydride، هيدريد هكسيل بريليوم hexylberyllium hydride، هيدريد ثنائي بروبيل بورون dipropylboron hydride، هيدريد أكتيل مغنيسيوم octylmagnesium hydride، هيدريد بيوتيل خارصين butylzinc hydride، هيدريد ثنائي كلورو بورون dichloroboron hydride، هيدريد ثنائي برومو ألومنيوم di-bromoaluminum hydride وهيدريد برومو كادميوم bromocadmium hydride. وتعتبر مركبات الحفازات الاسهامية الفلزية العضوية من النوع التقليدي معروفة لأولئك الملمين في التقنية ويزوّد وصف أوفى عن هذه المركبات في براءتي الاختراع الأمريكيتين أرقام ٣٢٢١٠٠٢ و ٥٠٩٣٤١٥ اللتين أدمجتا بشكل كامل في هذا البيان للإحالة إليهما كمرجع.

المنشطات:

يفضل مزج الحفازات، ويفضل 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) ومركبات ألوموكسان alumoxanes ومركبات ألوموكسان معدلة modified alumoxanes وأنيونات

غير تناسقية non-coordinating anions وأنيونات anions فلزات المجموعة ١٣ أو شبه فلزية غير تناسقية, ومركبات بوران boranes ومركبات بورات borates وما أشبه. ويعتبر ضمن نطاق الاختراع الراهن استخدم الألوموكسان alumoxane أو الألوموكسان alumoxane المعدل كمنشط, و/أو استخدام كذلك منشطات مؤيِّنة ionizing activators، متعادلة 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 أشبه. وتشمل المركبات المفيدة الأخرى كذلك أملاح الألومينات aluminate salts.

وفي تجسيد مفضل تمزج مركبات الألوموكسان alumoxanes المعدلة مع الحفازات لتشكيل نظام حفاز. وفي تجسد مفضل، يمزج MMAO3A (مثيل ألوموكسان alumoxanes معدل في هبتان heptane، متوفر تجارياً من شركة أكزو كيميكال، انك. Akzo Chemicals, Inc بالاسم التجاري موديفايد مثيل ألوموكسان Modified Methylalumoxane من النوع A٣، والمحمي في براءة الاختراع الأمريكية رقم ٥٠٤١٥٨٤) مع المركب الفلزي الأول والثاني لتشكيل نظام حفاز.

وثمة عدة طرق لتحضير ألوموكسان alumoxane ومركبات ألوموكسان alumoxanes معدلة، وتوصف أمثلة على هذه الطرق على سبيل المثال لا الحصر في براءات الاختراع الأمريكية أرقام ٤٦٦٥٢٠٨، ٤٩٥٢٥٤٠، ٥٠٩١٣٥٢، ٥٢٠٦١٩٩، ٥٢٠٤٤١٩، ٤٨٧٤٧٣٤، ٤٩٢٤٠١٨، ٤٩٠٨٤٦٣، ٤٩٦٨٨٢٧، ٥٣٠٨٨١٥، ٥٣٢٩٠٣٢، ٥٢٤٨٨٠١، ٥٢٣٥٠٨١، ٥١٥٧١٣٧، ٥١٠٣٠٣١، ٥٣٩١٧٩٣، ٥٣٩١٥٢٩، ٥٠٤١٥٨٤، ٥٦٩٣٨٣٨، ٥٧٣١٢٥٣، ٥٠٤١٥٨٤ و ٥٧٣١٤٥١ 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 البيان بكامل محتواها للإحالة إليها كمرجع.

وقد تحتوي المركبات المؤينة على بروتون proton فعال أو كاتيون cation معين آخر مقترن بالأيون المتبقي في المركب المؤين ionizing compound ولكن غير مرتبط تناسقياً أو مرتبط به تناسقياً بشكل قليل فقط. وتوصف مركبات من هذا القبيل وما شابه 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 و ٠٠٤ ٢٧٧ ٠-A، وبراءات الاختراع الأمريكية أرقام ٥١٥٣١٥٧، ٥١٩٨٤٠١، ٥٠٦٦٧٤١، ٥٢٠٦١٩٧، ٥٢٤١٠٢٥، ٥٣٨٧٥٦٨، ٥٣٨٤٢٩٩، ٥٥٠٢١٢٤ و ٥٦٤٣٨٤٧، وقد ذكرت جميعها في هذا البيان بكامل محتواها 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 ثلاثي (٢،٢'،٢"-تساعي فلور ثنائي فنيل) فلوروألومينات tris (2, 2', 2"-nonafluorobiphenyl) fluoroaluminate، والتي ذكرت في هذا البيان للإحالة إليها كمرجع. ويشتمل الاختراع كذلك على توليفات من المنشطات، على سبيل المثال مركبات ألوموكسان alumoxane ومنشطات مؤينة في توليفات، انظر على سبيل المثال نشرات براءات الاختراع الدولية وفقاً لمعاهدة التعاون في مجال براءات الاختراع أرقام ٩٤/٠٧٩٢٨ و ٩٥/١٤٠٤٤ وبراءتا الاختراع الأمريكيتان أرقام ٥١٥٣١٥٧ و ٥٤٥٣٤١٠ وقد ذكرت جميعها في هذا البيان بكامل محتواها للإحالة إليها كمرجع. وكذلك لتحقيق أغراض هذا الاختراع، يمكن كذلك استخدام طرق تنشيط مثل استخدام الإشعاع radiation وما أشبه.

وعندما يستخدم حفازان مختلفان، يمكن أن يمزج مركب الحفاز الأول والثاني بنسب مولية تتراوح من ١٠٠٠:١ إلى ١:١٠٠٠، ويفضل من ٩٩:١ إلى ١:٩٩، ويفضل من ٩٠:١٠ إلى ١٠:٩٠ والأفضل من ٨٠:٢٠ إلى ٢٠:٨٠، والأفضل كذلك من ٧٠:٣٠ إلى ٣٠:٧٠ والأفضل من ٦٠:٤٠ إلى ٤٠:٦٠. وتعتمد النسبة الخاصة المختارة على المنتج النهائي المرغوب و/أو طريقة التنشيط. وتتمثل طريقة عملية لتحديد أفضل نسبة للحصول على

البوليمر المرغوب في البدء بنسبة ١:١، وقياس الخاصية المرغوبة في المنتج المتشكل وضبط النسبة وفقاً لذلك.

وتزود الأنظمة الحفازية متعددة المكونات التي لها معدلات مماثلة لاضمحلال الفعالية activity decay rates طريقة لبلمرة أولفين olefin حيث يمكن تخفيف تأثيرات زمن بقاء الحفاز في المفاعل. ويفضل أن يكون للحفازات معدل اضمحلال مماثل لذلك المقاس عن طريق نموذج اضمحلال decay model بحيث يكون من الرتبة الأولى أو أعلى. ويفضل أن تكون معدلات الاضمحلال أو بشكل بديل، أنصاف أعمار الحفازات catalyst half lives متفاوته بنسبة حوالي ٤٠٪ عن بعضها, والأفضل حوالي ٢٠٪ عن بعضها, والأكثر تفضيلاً من حوالي ١٠ إلى صفر٪ عن بعضها. وتعني صفر٪ بأنها متماثلة بصفة أساسية.

ومن المدرك أن مميزات الاضمحلال قد تتأثر بدرجة الحرارة، ضغط المونمر monomer pressure، نوع المونمر الاسهامي وتركيز، الهيدروجين hydrogen، الإضافات additives /المعدلات modifiers /الحفازات الأخرى, السموم الحفازية أو الشوائب impurities في التيار الغازي gas stream, وجود عوامل التكثيف condensing agents أو التشغيل بكيفية تكثيف condensing-mode.

والنتيجة الطبيعية لذلك أن أحد الحفازين أو كلاهما سيكون له معدل اضمحلال سريع بحيث يكونان عديمي التأثر بشكل نسبي بتأثيرات زمن البقاء في المدى العادي لتشغيل المفاعل. وبالإمكان حساب مدى اختلاف معدلات الاضمحلال بين الحفازات بناءً على معدلات اضمحلالها المعنية بحيث يكون التغير في الخواص البوليمرية في المفاعل صغيراً نسبياً عندما توجد تغيرات في زمن البقاء.

وفي تجسيد آخر يختار الحفاز الأول لأنه عندما يستخدم لوحده ينتج بوليمراً له متوسط وزني للوزن الجزيئي مرتفع (مثل على سبيل المثال أعلى من ١٠٠٠٠٠, ويفضل أعلى من ١٥٠٠٠٠, يفضل أعلى من ٢٠٠٠٠٠, يفضل أعلى من ٢٥٠٠٠٠, الأفضل أعلى من ٣٠٠٠٠٠) ويختار الحفاز الثاني لأنه عندما يستخدم لوحده ينتج بوليمراً له وزن جزيئي منخفض (مثل على سبيل المثال أقل من ٨٠٠٠٠, يفضل أقل من ٧٠٠٠٠, يفضل أقل من

٦٠٠٠٠, الأفضل أقل من ٥٠٠٠٠, الأفضل أقل من ٤٠٠٠٠, الأفضل أقل من ٣٠٠٠٠, الأفضل أقل من ٢٠٠٠٠ وأعلى من ٥٠٠٠, الأفضل أقل من ٢٠٠٠٠ وأعلى من ١٠٠٠٠).

وعند استخدام ثلاثة حفازات أو أكثر يمكن تقدير انقسام البلمرة polymerization split باستخدام الحفازات متعددة المكونات والتحكم بها عن طريق جعل معدل تغذية feed rate أحد الحفازين أو كلاهما مضطرباً عند تغذيتها في مفاعل البلمرة وقياس التغير في معدل إنتاج البوليمر. ويعتبر الاختراع مفيداً بصفة خاصة عندما تكون الحفازات غير قابلة للتمييز عنصرياً لكن يمكن استخدامها مع أنظمة أخرى. ويعتبر الاختراع قابلاً للتطبيق بصفة خاصة في الأنظمة حيث يمكن أن تتغير المقادير النسبية لكل حفاز بسهولة مثلاً لتغذية المحلول أو تغذية محلول هجين hybrid solution.

ويكون التغير في معدل تغذية الحفاز أقل من ٤٠٪, يفضل أقل من ١٥٪ والأكثر تفضيلاً من حوالي ٥ إلى ١٠٪. وتوجد تغيرات مرافقة في التركيب البوليمري المنقسم, غير أنها تكون صغيرة جداً وقد تكون غير هامة بما أن النطاق الزمني time frame لملاحظة التغيرات في معدل الإنتاج قد يكون قصيراً بالنسبة لزمن البقاء في المفاعل. ويقلل التغير في تركيب البولمير.

ولا حاجة لرسم معدل الإنتاج لكن يمكن تقديره حسابياً عندما يتراوح من حوالي ٣٠ إلى ٨٠٪ من قيمته النهائية اعتماداً على الاستجابة النظرية لـ CSTR (مفاعل خزاني متواصل التقليب continuous stirred tank reactor) لتغير درجي.

وتتمثل أبسط حالة في حفاز له معدل اضمحلال سريع جداً ولذلك تكون تأثيرات زمن البقاء غير مهمة (مع أنه يمكن التعامل بسهولة مع الاضمحلال باستخدام صيغة بسيطة).

وكمثال على ذلك غذي الحفازان A و B بمعدل ٥٠:٥٠, مما أدى إلى إنتاج ١٠٠٠ رطل/ساعة pound per hour (pph) من الراتنج resin. ثم بزيادة الحفاز A بنسبة ١٠٪ والمحافظة على نسبة B ثابتة بحيث أصبح انقسام تيار التغذية بمعدل ٥٥:٥٠، ازداد معدل الإنتاج من ١٠٠٠٠ إلى ١٠٥٠٠ رطل/ساعة. ويعزى الفرق الذي يبلغ ٥٠٠٠ رطل/ساعة إلى زيادة الحفاز A بنسبة ١٠٪, ولذلك كان المقدار الابتدائي من الراتنج الذي ينتجه الحفاز A ٥٠٠٠ رطل/ساعة وصارت قيمته الجديدة ٥٥٠٠ رطل/ساعة. وكان معدل انقسام البوليمر

الابتدائي ٥٠:٥٠ وصار معدل انقسامه الجديد ٥٠:٥٥ (في هذا المثال كان الحفازان فعالين بدرجة متساوية لكن يمكن تطبيق المعادلة على أنظمة أخرى).

ويمكن جعل معدل تغذية الحفاز أو أحد الحفازين أو كلاهما مضطرباً بشكل ثابت بمقادير قليلة حول معدل الانقسام المقصود (بحيث يزيد أو يقل عنه) بحيث يكون تركيب الراتنج الكلي حول معدل الانقسام المقصود دائماً. ويحصل على تغير درجي وتقاس الاستجابة. ويمكن أن يشتمل أداء النظام على مصطلح حديث أساسه معدل الانقسام المقاس ليفسر التغيرات في إنتاجية الحفاز والاضمحلال.

ويمكن استخدام نماذج إنتاجية الحفاز catalyst productivity بما في ذلك تأثيرات درجة الحرارة، زمن البقاء، الضغط الجزئي للمونمر، نوع المونمر الاسهامي وتركيزه، تركيز الهيدروجين hydrogen، الشوائب، المواد الخاملة inerts مثل الأيزوبنتان isopentane و/أو التشغيل بكيفية تكثيف أو بشكل قريب منها لكل مكون من نظام بلمرة متعدد المكونات منفصلة الإضافة للتحكم بانقسام أجزاء البلمرة. واستجابة للتغيرات في المتغيرات, يمكن ضبط معدلات تغذية الحفازات المكونة. فعلى سبيل المثال يمكن التعويض عن تغير في زمن البقاء عن طريق التحكم الأمامي الذي يضبط معدلات تغذية الحفازات بشكل أوتوماتي إلى قيمة مستهدفة جديدة. ويمكن كذلك التعويض عن تأثيرات درجة الحرارة والضغط الجزئي ومتغيرات أخرى بأسلوب تحكم بتغذية أمامية.

ويمكن كذلك استخدام النماذج للتحكم بالعملية اعتماداً على الأجزاء المنقسمة البوليمرية المقاسة. فعلى سبيل المثال يمكن ضبط الضغط الجزئي للإثيلين ethylene عن طريق النماذج اعتماداً على الانقسام المقاس. ويمكن كذلك ضبط تركيز مادة خاملة يؤثر على إنتاجية أحد الحفازات أكثر من الآخر (مثل الأيزوبنتان isopentane بسبب تأثير تبريده التطبيعي بشكل محتمل).

وبشكل أعم, يمكن ضبط معدلات تغذية الحفاز لإعادة الانقسام البوليمري المقاس إلى الانقسام المستهدف. وتكون تأثيرات اضمحلال الحفاز وزمن البقاء جزءاً من النموذج وبالتالي يمكن التحكم بالاستخدام المتساوي للحفازات التي لها معدلات اضمحلال ملحوظة أو مختلفة.

ويمكن تطبيق الاختراع الراهن على بلمرة غازية الطور باستخدام محلول أو تيار تغذية سائل.

وعموماً تمزج الحفازات الممزوجة والمنشط بنسب تتراوح من حوالي ١:١٠٠٠ إلى حوالي ١:٠,٥. وفي تجسيد مفضل تمزج الحفازات والمنشط بنسبة تتراوح من حوالي ١:٣٠٠ إلى حوالي ١:١, ويفضل من حوالي ١:١٥٠ إلى حوالي ١:١, لمركبات البوران boranes، البورات borates، الألومينات aluminates إلخ. ويفضل أن تتراوح النسبة من حوالي ١:١ إلى حوالي ١:١٠ وبالنسبة لمركبات ألكيل ألومنيوم alkyl aluminum (مثل كلوريد ثنائي إثيل ألومنيوم diethylaluminum chloride الممزوج مع الماء) يفضل أن تتراوح النسبة من حوالي ١:٠,٥ إلى حوالي ١:١٠.

<u>عملية البلمرة:</u>

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

وفي أحد التجسيدات يوجه هذا الاختراع نحو تفاعل بلمرة أو بلمرة اسهامية copolymerization reactions بما في ذلك بلمرة مونمر واحد أو أكثر يحتوي من ٢ إلى ٣٠ ذرة كربون carbon, ويفضل من ٢-١٢ ذرة كربون carbon, والأفضل من ٢ إلى ٨ ذرات كربون carbon. ويعتبر هذا الاختراع مناسباً تماماً لتفاعلات بلمرة اسهامية تتضمن بلمرة مونمر أولفيني olefin monomer واحد أو أكثر من الإثيلين ethylene، البروبيلين propylene، ١-بوتين butene-1، ١-بنتين pentene-1، ٤-مثيل-١-بنتين 4-methyl-pentene-1، ١-هكسين hexene-1، ١-أكتين octene-1، ١-ديسين decen-1، ٣-مثيل-١-بنيتين 3-methyl-pentene-1، ٣, ٥, ٥-ثلاثي مثيل-١-هكسين 3,5,5-trimethyl-hexene-1 وأولفينات حلقية cyclic olefins أو توليفة منها. ويمكن أن تشتمل المونمرات الأخرى على مونمرات الفينيل vinyl monomers, مركبات ثنائي أولفين diolefins مثل مونمرات الديين dienes, البوليين polyenes, النوربورنين norbornene, النوربورناديين norbornadiene، ويفضل إنتاج بولميرات اسهامية من الإثيلين ethylene حيث يكون المونمر الاسهامي عبارة عن ألفا-أولفين alpha-olefin واحد على الأقل

يحتوي من ٤ إلى ١٥ ذرة كربون carbon, يفضل من ٤ إلى ١٢ ذرة كربون carbon, والأفضل من ٤ إلى ٨ ذرات كربون carbon, والأكثر تفضيلاً من ٤ إلى ٧ ذرات كربون carbon. وفي تجسيد بديل قد تبلمر الأولفينات olefins التي تحمل بديلين توأميين geminally في طلب براءة الاختراع الدولي رقم ٩٨/٣٧١٠٩ أو تبلمر اسهامياً باستخدام الاختراع الموصوف في هذا البيان.

وفي تجسيد آخر يبلمر الإثيلين ethylene أو البروبيلين propylene مع مونمرين اسهاميين مختلفين اثنين على الأقل لتشكيل بوليمر ثلاثي terpolymer. ومن المونمرات الاسهامية المفضلة توليفة من مونمرات ألفا-أولفين alpha-olefin تحتوي من ٤-١٠ ذرات كربون carbon والأفضل من ٤ إلى ٨ ذرات كربون carbon, واختيارياً مع مونمر دبين diene واحد على الأقل. وتشتمل البوليمرات الثلاثية المفضلة توليفات مثل إثيلين ethylene/١-بوتين butene-1/١-هكسين hexene-1، إثيلين ethylene/بروبيلين propylene/١-بوتين butene-1، بروبيلين propylene/إثيلين ethylene/١-هكسين hexene-1، إثيلين ethylene/بروبيلين propylene/نوربورنين norbomene وما شابه.

وفي تجسيد مفضل بصفة خاصة تتعلق العملية وفقاً للاختراع ببلمرة إثيلين ethylene ومونمر اسهامي واحد على الأقل يحتوي من ٤ إلى ٨ ذرات كربون carbon, ويفضل من ٤ إلى ٧ ذرات كربون carbon. وتتمثل المونمرات الاسهامية بصفة خاصة في ١-بيوتين butene-1، ٤-مثيل-١-بنتين 4-methylpentene-1، ١-هكسين hexene-1 و١-أكتين octene-1, والمونمر الاسهامي المفضل على الإطلاق عبارة عن ١-هكسين hexene-1 و/أو ١-بوتين butene-1.

وعادة، تستخدم في عملية البلمرة غازية الطور دورة متواصلة 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 بواسطة الحرارة المتولدة من عملية البلمرة. وتزال هذه الحرارة من التركيب معاد التدوير في جزء آخر من الدورة عن طريق نظام تبريد يقع خارج المفاعل. وعموماً، يدور تيار غازي يحتوي على مونمر واحد أو أكثر بشكل متواصل في عملية ذات طبقة مميعة fluidized bed غازية الطور تستخدم لإنتاج

بوليمرات، من خلال طبقة مميعة في وجود حفاز معرض لظروف متفاعلة. ويسحب التيار الغازي من الطبقة المميعة ويعاد تدويره إلى المفاعل. وفي نفس الوقت، يسحب منتج البوليمر من المفاعل ويضاف مونمر جديد ليحل محل المونمر المبلمر (انظر على سبيل المثال براءات الاختراع الأمريكية أرقام ٤٥٤٣٣٩٩، ٤٥٨٨٧٩٠، ٥٠٢٨٦٧٠، ٥٣١٧٠٣٦، ٥٣٥٢٧٤٩، ٥٤٠٥٩٢٢، ٥٤٣٦٣٠٤، ٥٤٥٣٤٧١، ٥٤٦٢٩٩٩، ٥٦١٦٦٦١ و ٥٦٦٨٢٢٨، التي أدمجت جميعها بشكل كامل في هذا البيان للإحالة إليها كمرجع).

وقد يتفاوت ضغط المفاعل في العملية غازية الطور من حوالي ١٠ رطل/بوصة^{٢} قياسي pound per square inch gauge (psig) (٦٩ كيلوباسكال kilopascal (kPa)) إلى حوالي ٥٠٠ رطل/بوصة^{٢} قياسي (٣٤٤٨ كيلوباسكال), ويفضل في المدى من حوالي ١٠٠ رطل/بوصة^{٢} قياسي (٦٩٠ كيلوباسكال) إلى حوالي ٤٠٠ رطل/بوصة^{٢} قياسي (٢٧٥٩ كيلوباسكال), ويفضل في المدى من حوالي ٢٠٠ رطل/بوصة^{٢} قياسي (١٣٧٩ كيلوباسكال) إلى حوالي ٤٠٠ رطل/بوصة^{٢} قياسي (٢٧٥٩ كيلوباسكال), والأفضل في المدى من حوالي ٢٥٠ رطل/بوصة^{٢} قياسي (١٧٢٤ كيلوباسكال) إلى حوالي ٣٥٠ رطل/بوصة^{٢} قياسي (٢٤١٤ كيلوباسكال).

وقد تتفاوت درجة حرارة المفاعل في العملية غازية الطور من حوالي ٣٠°م إلى حوالي ١٢٠°م, ويفضل من حوالي ٦٠°م إلى حوالي ١١٥°م, والأفضل من حوالي ٧٥°م إلى ١١٠°م, والأكثر تفضيلاً من حوالي ٨٥°م إلى حوالي ١١٠°م. ويمكن كذلك استخدام التغير في درجة الحرارة كوسيلة لتغيير خواص المنتج البوليمري النهائية.

وتتأثر إنتاجية الحفاز (الحفازات) أو نظام (أنظمة) الحفاز بالضغط الجزئي للمونمر الرئيسي. وتتراوح النسبة المئوية المولية المفضلة للمونمر الرئيسي، الإثيلين ethylene أو البروبيلين propylene، ويفضل الإثيلين ethylene من حوالي ٢٥ إلى ٩٠٪ مول ويتراوح الضغط الجزئي للمونمر من حوالي ٧٥ رطل/بوصة^{٢} مطلق pound per square inch absolute (psia) (٥١٧ كيلوباسكال) إلى حوالي ٣٠٠ رطل/بوصة^{٢} مطلق (٢٠٦٩ كيلوباسكال)، وتعتبر هذه الظروف نموذجية في عملية بلمرة في طور غازي. وفي تجسيد يتراوح الضغط الجزئي للإثيلين ethylene من حوالي

٢٢٠ إلى ٢٤٠ رطل/ بوصة^{٢} pound per square inch (psi) (١٥١٧-١٦٥٣ كيلوباسكال). وفي تجسيد آخر تتراوح النسبة المولية للهكسين إلى الإثيلين ethylene في المفاعل من ١:٠,٠٣ إلى ١:٠,٠٨

وفي تجسيد مفضل، ينتج المفاعل المستخدم في الاختراع الراهن وعملية الاختراع ما يزيد عن ٥٠٠ رطل pounds (lbs) من البوليمر لكل ساعة (٢٢٧ كغم/ساعة) إلى حوالي ٢٠٠٠٠٠ رطل/ساعة (٩٠٩٠٠ كغم/ساعة) أو أكثر من البوليمر، ويفضل ما يزيد عن ١٠٠٠ رطل/ساعة (٤٥٥ كغم/ساعة)، والأفضل ما يزيد عن ١٠٠٠٠ رطل/ساعة (٤٥٤٠ كغم/ساعة), والأفضل كذلك ما يزيد عن ٢٥٠٠٠ رطل/ساعة (١١٣٠٠ كغم/ساعة), والأفضل من ذلك ما يزيد عن ٣٥٠٠٠ رطل/ساعة (١٥٩٠٠ كغم/ساعة), والأفضل من ذلك أن يزيد عن ٥٠٠٠٠ رطل/ساعة (٢٢٧٠٠ كغم/ساعة) والأكثر تفضيلاً ما يزيد عن ٦٥٠٠٠ رطل/ساعة (٢٩٠٠٠ مغم/ساعة) إلى ما يزيد عن ١٠٠٠٠٠ رطل/ساعة (٤٥٥٠٠ كغم/ساعة).

وتشمل عمليات في طور غازي أخرى تعتبر ضمن نطاق عملية الاختراع تلك العمليات الموصوفة في براءات الاختراع الأمريكية أرقام ٥٦٢٧٢٤٢، ٥٦٦٥٨١٨ و ٥٦٧٧٣٧٥ ونشرات براءات الاختراع الأوروبية أرقام ٢٠٠ ٧٩٤ ٠-A، ٢٠٢ ٨٠٢ ٠-A و ٤٢١ ٦٣٤-B وقد ذكرت جميعها في هذا البيان بكامل محتواها للإحالة إليها كمرجع.

وتستخدم عملية بلمرة في طور ردغي عادة ضغوط في المدى من حوالي ١ إلى حوالي ٥٠ ضغط جوي وحتى ضغط أعلى ودرجات حرارة في المدى من الصفر المئوي إلى حوالي ١٢٠°م. وفي عملية بلمرة في طور رغي، يشكل معلق من بوليمر صلب دقائقي particulate polymer في وسط بلمرة مخفف سائل يضاف إليه الإثيلين ethylene والمونمرات الاسهامية وغالباً الهيدروجين hydrogen مع الحفاز. ويزال المعلق الذي يشتمل على المادة المخففة بشكل متقطع أو متواصل من المفاعل حيث تفصل المكونات المتطايرة volatile عن البوليمر ويعاد تدويرها recycled، اختيارياً بعد التقطير distillation، إلى المفاعل. وتشمل المادة المخففة السائلة المستخدمة 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 للمادة المخففة التفاعل. ويفضل استخدام وسط من هكسان hexane أو أيزوبيوتان isobutane.

وفي تجسيد يشار إلى تقنية بلمرة مفضلة وفقاً للاختراع ببلمرة في صورة جسيمات, أو عملية في طور ردغي حيث يحافظ على درجة الحرارة تحت درجة الحرارة التي يذوب عندها البوليمر. وتعرف تقنية من هذا القبيل بشكل جيد في التقنية, وتوصف على سبيل المثال في براءة الاختراع الأمريكية رقم ٣٢٤٨١٧٩ والتي ذكرت في هذا البيان للإحالة إليها كمرجع. وتتراوح درجة الحرارة المفضلة في العملية في صورة جسيمات من حوالي ١٨٥°ف (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, على التوازي أو توليفة منهما. وتشمل أمثلة عمليات في طور ردغي على سبيل المثال لا الحصر عمليات متواصلة في خزانات حلقية أو مقلبة loop or stirred tank. وتوصف كذلك أمثلة أخرى لعمليات في طور ردغي في براءة الاختراع الأمريكية رقم ٤٦١٣٤٨٤ والتي ذكرت في هذا البيان للإحالة إليها كمرجع.

وفي تجسيد آخر، تجرى العملية في طور الردغي بشكل متواصل في مفاعل حلقي. ويحقن الحفاز (الحفازات) و/أو المنشط (المنشطات) في صورة محلول, معلق, مستحلب أو في صورة ردغة في أيزوبوتان isobutane أو في صورة مسحوق جاف حر التدفق dry free flowing powder بشكل منتظم إلى حلقة المفاعل reactor loop, التي تملأ بحد ذاتها بردغة دائرة circulating slurry من جسيمات بوليمر متزايدة الحجم growing polymer particles في مادة مخففة من أيزوبوتان isobutane يحتوي على مونمر ومونمر اسهامي. ويجوز أن يضاف الهيدروجين hydrogen بصفته ضابط للوزن الجزيئي molecular weight control. 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 في المدى من حوالي ١٤٠°ف إلى حوالي ٢٢٠°ف (حوالي ٦٠°م إلى حوالي ١٠٤°م) اعتماداً على كثافة البوليمر polymer density المرغوب. وتزال حرارة التفاعل من خلال جدار الحلقة

loop wall حيث أن معظم المفاعل في صورة أنبوب مزدوج الغلاف double-jacketed pipe. ويتاح للردغة بالخروج من المفاعل على فترات منتظمة أو بشكل متواصل إلى وعاء ومضي flash vessel منخفض الضغط مسخن, مجفف دوار rotary dryer وعمود منظف بالنتروجين nitrogen purge column بتسلسل لإزالة ال مادة مخففة من الأيزوبوتان isobutane وكافة المونمرات والمونمرات الاسهامية غير المتفاعلة. ومن ثم يحضر المسحوق الهيدروكربوني hydrocarbon الطلق الناتج في صورة مركبات لاستخدامها في تطبيقات مختلفة.

وفي تجسيد آخر 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), والأفضل ما يزيد عن ٥٠٠٠ رطل/ساعة (٢٢٦٨ كغم/ساعة), والأكثر تفضيلاً ما يزيد عن ١٠٠٠٠ رطل/ساعة (٤٥٤٠كغم/ساعة). وفي تجسيد آخر، ينتج المفاعل ردغي الطور المستخدم في عملية الاختراع ما يزيد عن ١٥٠٠٠ رطل من البوليمر لكل ساعة (٦٨٠٤ كغم/ساعة) ويفضل ما يزيد عن ٢٥٠٠٠ رطل/ساعة (١١٣٤٠ كغم/ساعة) إلى حوالي ١٠٠٠٠٠ رطل/ساعة (٤٥٥٠٠ كغم/ساعة).

وفي تجسيد آخر، في عملية الاختراع ردغية الطور يتراوح ضغط المفاعل الكلي من ٤٠٠ رطل/بوصة^2 قياسي (٢٧٥٨ كيلوباسكال) إلى ٨٠٠ رطل/بوصة^2 قياسي (٥٥١٦ كيلوباسكال)، ويفضل من ٤٥٠ رطل/بوصة^2 قياسي (٣١٠٣ كيلوباسكال) إلى حوالي ٧٠٠ رطل/بوصة^2 قياسي (٤٨٢٧ كيلوباسكال), والأفضل من ٥٠٠ رطل/بوصة^2 قياسي (٣٤٤٨ كيلوباسكال) إلى حوالي ٦٥٠ رطل/بوصة^2 قياسي (٤٤٨٢ كيلوباسكال), والأكثر تفضيلاً من حوالي ٥٢٥ رطل/بوصة^2 قياسي (٣٦٢٠ كيلوباسكال) إلى ٦٢٥ رطل/بوصة^2 قياسي (٤٣٠٩ كيلوباسكال).

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

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 منقية scavengers، مثل ثلاثي إثيل ألومنيوم triethylaluminum، ثلاثي مثيل ألومنيوم trimethylaluminum، ثلاثي-أيزوبيوتيل ألومنيوم tri-isobutylaluminum وثلاثي-عـ-هكسيل ألومنيوم tri-n-hexylaluminum وكلوريد ثنائي إثيل ألومنيوم diethyl aluminum chloride, وثنائي بيوتيل خارصين zinc dibutyl وما أشبه. وتوصف العملية المفضلة هذه في نشرة براءة الاختراع الدولية وفقاً لمعاهدة التعاون في مجال براءات الاختراع رقم ٩٦/٠٨٥٢٠ وبراءة الاختراع الأمريكية رقم ٥٧١٢٣٥٢ واللتان ذكرتا في هذا البيان بكامل محتواها للإحالة إليهما كمرجع.

وفي تجسيد مفضل آخر يمزج حفاز واحد أو كل الحفازات مع مالا يزيد عن ١٠٪ بالوزن من إستيارات فلز metal stearate (ويفضل إستيارات ألومنيوم aluminum stearate, والأفضل ثنائي إستيارات الألومنيوم aluminum distearate) على أساس وزن نظام الحفاز (أو مكوناته), وأي حامل والإستيارات stearate. وفي تجسيد بديل، يغذى محلول من إستيارات الفلز metal stearate إلى المفاعل. وفي تجسيد آخر يمزج إستيارات الفلز metal stearate مع الحفاز ويغذى الناتج إلى المفاعل بشكل منفصل. وقد تمزج هذه العوامل مع الحفاز أو قد تغذى إلى المفاعل في محلول أو ردغة مع أو بدون نظام الحفاز أو مكوناته.

وفي تجسيد مفضل آخر تقلب الحفازات المحمولة الممزوجة مع المنشطات مع ١٪ بالوزن من ثنائي إستيارات الألومنيوم aluminum distearate أو ٢٪ بالوزن من مادة مانعة لتكون الشحنات الكهربائية الساكنة antistat, مثل أمين مثوكسيلي methoxylated amine مثل كيمامين من نوع AS-990 باسم ويتكو Witco' s Kemamine AS-990 من شركة آي سي آي سبيشالتيز ICI Specialties في بلومينجتون ولاية ديلاوير. وفي تجسيد آخر يمزج نظام حفازي محمول من المكون مع ٢ إلى ٣٪ بالوزن من إستيارات فلزي metal stearate بناءً على وزن نظام الحفاز (أو مكوناته) وأي حامل والإستيارات stearate.

ويمكن الحصول على المزيد من المعلومات عن استخدام إضافات من نوع إستيارات الألومنيوم aluminum stearate في طلب براءة الاختراع الأمريكية بالرقم المتسلسل ٠٩/١١٣٢٦١ المودع في ١٠ يوليو، ١٩٩٨م, والذي ذكر في هذا البيان للإحالة إليه كمرجع.

وفي تجسيد مفضل تغذى ردغة من الإستيارات stearate في زيت معدني mineral oil في المفاعل بشكل منفصل عن المركبات الفلزية أو المنشطات.

وأظهرت الخبرة السابقة باستخدام محلول للحفاز أن معدل تدفق MMAO منتظم يعتبر أفضل للمحافظة على مستوى سكوني منخفض low static level في المفاعل كما أنه يفضل تفادي التغيرات السريعة في تدفق MMAO, سواء كانت بشكل أعلى أو أدنى, وإلا يمكن تشكل مستويات سكونية شديدة.

وسيؤدي تقليل المستويات السكونية إلى تقليل سلسلة التراكم والتصفيح agglomeration and sheeting episodes.

ومع أن المحلول أو الردغة يشكل تجسيداً مرجعياً إلا أنه قد يوضع الحفاز و/أو المنشط على حامل, يرسب deposited عليه, يتلامس معه, يدمج فيه, يمتز adsorbed أو يمتص absorbed فيه. وعادة يمكن أن يكون الحامل أي حامل مسامي porous صلب solid, بما في ذلك الحوامل دقيقة المسام microporous supports. وتشتمل المواد الحاملة النموذجية على الطلق talc؛ والأكاسيد غير العضوية inorganic oxides مثل السليكا silica، كلوريد المغنيسيوم, magnesium chloride, الألومينا alumina، سليكا-ألومينا silica-alumina؛ وحوامل بوليمرية polymeric supports مثل متعدد الإثيلين polyethylene، متعدد البروبيلين polypropylene، متعدد الستيرين polystyrene، متعدد السيترين متقاطع الروابط cross-linked polystyrene؛ وما شابه، ويفضل استخدام الحامل في صورته دقيقة التجزئة. ويفضل إزالة الماء dehydrated عن الحامل بشكل جزئي أو كلي قبل الاستخدام. وقد تجرى إزالة الماء فيزيائياً physically عن طريق التكليس calcining أو كيميائياً chemically بتحويل كل المركبات الهيدروكسيلية الفعالة active hydroxyls أو جزء منها. وللحصول على معلومات أوفى عن كيفية تحميل الحفازات انظر براءة الاختراع الأمريكية رقم ٤٨٠٨٥٦١ التي تصف

كيفية حمل نظام من حفاز متالوسيني metallocene. وتكون التقنيات المستخدمة في براءة الاختراع هذه عادة قابلة للتطبيق في هذا الاختراع.

وفي تجسيد آخر تستخدم معدات الرنين النووي المغناطيسي nuclear magnetic resonance (NMR) أو معدات أخرى لتحليل analyze تركيب تيار التغذية لمحلول الحفاز قبل حقنه في مفاعل بلمرة. ثم تستخدم المعلومات للتحكم بتيارات التغذية المستقلة وبالتالي منتج البوليمر النهائي.

وفي تجسيد آخر يتم إضافة مادة سامة انتقائية selective poison للبلمرة تثبط فعالية deactivates أحد الحفازات بشكل انتقائي في كيفية مضبوطة وبالتالي يتحكم بالانقسام الفعال active split للبوليمر الناتج. وتشتمل السموم الانتقائية المفضلة على ثاني أكسيد الكربون carbon dioxide، أول أكسيد الكربون carbon monoxide، أولفينات olefins وديينات dienes داخلية مختلفة، أكسجين oxygen، قواعد لويس Lewis bases مثل الإيثرات ethers، الإسترات esters والأمينات amines المختلفة.

وفي تجسيد آخر إذا فقد أو قطع حفاز من أحد أجهزة التغذية feeder أثناء الإضافة المستقلة (لكن المخلطة) لحفازين أو أكثر للبلمرة, فإن جهاز (أجهزة) تغذية حفازية أخرى توقف خلال حوالي ٣٠ دقيقة, ويفضل خلال حوالي ٥ دقائق, والأفضل خلال حوالي دقيقتين أو مباشرة. وقد يخمد killed المفاعل أو يخمد بشكل قليل minikilled إذا توقع أن تأثيرات البقاء تدفع الانقسام بعيداً عن المواصفات عندما يشغل المفاعل بدون استخدام تيار تغذية حفازي جديد ولا يمكن استعادة تيار تغذية الحفاز خلال فترة زمنية معينة بناءً على أداء الحفازات.

وينبغي أن يكون الاختراع الراهن قابلاً للتطبيق على بلمرة غازية الطور باستخدام نظام تغذية محلول أو تغذية محلول هجين.

وفي تجسيد مفضل يكون للبوليمر الناتج قيمة I_{21} (كما قيست وفقاً لطريقة الجمعية الأمريكية لفحص المواد (ASTM 1238)، البند (هـ)، عند ١٩٠°م) تبلغ ٢٠ غم/١٠ دقائق (g/min) أو أقل, ويفضل ١٥ غم/١٠ دقائق أو أقل, ويفضل ١٢ أو أقل, والأفضل بين ٥ و ١٠ غم/١٠ دقائق, والأفضل بين ٦ و ٨ غم/١٠ دقائق و"نسبة تدفق صهارة (MIR) Melt index Ratio" لـ I_2/I_{21} (كما قيس عن طريق ASTM 1238، البند (هـ) و (و)، عند

١٩٠°م) يبلغ ٨٠ أو أكثر, ويفضل ٩٠ أو أكثر, ويفضل ١٠٠ أو أكثر, ويفضل ١٢٥ أو أكثر.

وفي تجسيد آخر يكون للبوليمر قيمة I_{21} (كما قيست عن طريق ASTM 1238، البند (هـ)، عند ١٩٠°م) تبلغ ٢٠ غم/١٠ دقائق أو أقل, ويفضل ١٥ غم/١٠ دقائق, ويفضل ١٢ أو أقل, والأفضل بين ٥ و ١٠ غم/١٠ دقائق, والأفضل بين ٦ و ٨ غم/١٠ دقائق ونسبة تدفق صهارة "MIR" لـ I_2/I_{21} كما قيس عن طريق ASTM 1238، البند (هـ)، عند ١٩٠°م) يبلغ ٨٠ أو أكثر, ويفضل ٩٠ أو أكثر, ويفضل ١٠٠, أو أكثر ويفضل ١٢٥ أو أكثر ويكون له خاصية واحدة أو أكثر من الخواص التالية:

(أ) Mw/Mn تتراوح بين ١٥ و ٨٠, ويفضل بين ٢٠ و ٦٠, ويفضل بين ٢٠ و ٤٠؛

(ب) Mw يبلغ ١٨٠٠٠٠ أو أكثر, ويفضل ٢٠٠٠٠٠ أو أكثر, ويفضل ٢٥٠٠٠٠ أو أكثر, ويفضل ٣٠٠٠٠٠ أو أكثر؛

(جـ) كثافة (كما قيست وفقاً لـ ASTM 2839) تتراوح من ٠,٩٤ إلى ٠,٩٧ غم/سم^3 (g/cm^3)؛ ويفضل من ٠,٩٤٥ إلى ٠,٩٦٥ غم/سم^3؛ ويفضل من ٠,٩٥ إلى ٠,٩٦ غم/سم^3؛

(هـ) محتوى فلزي متبقٍ residual metal content يبلغ ٢ جزء في المليون ppm من الفلز الانتقالي أو أقل، ويفضل ١,٨ جزء في المليون من الفلز الانتقالي أو أقل، ويفضل ١,٦ جزء في المليون من الفلز الانتقالي أو أقل، ويفضل ١,٥ جزء في المليون من الفلز الانتقالي أو أقل، ويفضل ٢,٠ جزء في المليون من فلز من فلزات المجموعة ٤ أو أقل، ويفضل ١,٨ جزء في المليون من فلز من فلزات المجموعة ٤ أو أقل، ويفضل ١,٦ جزء في المليون من فلز من فلزات المجموعة ٤ أو أقل، ويفضل ١,٥ جزء في المليون من فلز من فلزات المجموعة ٤ أو أقل، ويفضل ٢ جزء في المليون من فلز الزركونيوم zirconium أو أقل، ويفضل ١,٨ جزء في المليون من فلز الزركونيوم zirconium أو أقل، ويفضل ١,٦ جزء في المليون من فلز الزركونيوم zirconium أو أقل، ويفضل ١,٥ جزء في المليون من فلز الزركونيوم zirconium أو أقل، (كما قيس بمطيافية الانبعاث الضوئي للبلازما المقترن بشكل تحريضي Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy التي تجرى على مواد عيارية standards متوفرة تجارياً حيث تسخن العينة لتحليل كل المواد العضوية organics بشكل كامل

ويوجد مذيب يحتوي على حمض النتريك nitric acid، وحمض آخر في حالة وجود أي حامل، لإذابة أي حامل (مثل حمض الهيدروفلوريك hydrofluoric acid لإذابة حوامل السليكا silica)؛

(و) ٣٥٪ بالوزن أو اكثر من مكون له متوسط وزني للوزن الجزيئي مرتفع كما قيس بالاستشراب بالاقصاء الحجمي size-exclusion chromatography, ويفضل ٤٠٪ أو أكثر. وفي تجسيد مفضل بصفة خاصة يوجد جزء له الوزن الجزيئي المرتفع بين ٣٥ و ٧٠٪ بالوزن, والأفضل بين ٤٠ و ٦٠٪ بالوزن.

ويقاس الوزن الجزيئي (Mw و Mn) كما سيوصف أدناه في فقرة الأمثلة.

وفي تجسيد آخر, يكون للمنتج البوليمري محتوى فلزي متبق يبلغ ٢ جزء في المليون من الفلز الانتقالي أو أقل, ويفضل ١,٨ جزء في المليون من الفلز الانتقالي أو أقل, ويفضل ١,٦ جزء في المليون من الفلز الانتقالي أو أقل, ويفضل ١,٥ جزء في المليون من الفلز الانتقالي أو أقل, ويفضل ٢ جزء في المليون أو اقل من فلز من فلزات المجموعة ٤, ويفضل ١,٨ جزء في المليون أو أقل من فلز من فلزات المجموعة ٤, ويفضل ١,٦ جزء في المليون أو أقل من فلز من فلزات المجموعة ٤, ويفضل ١,٥ جزء في المليون أو أقل من فلز من فلزات المجموعة ٤, ويفضل ٢ جزء في المليون أو أقل من الزركونيوم zirconium ويفضل ١,٨ جزء في المليون أو أقل من الزركونيوم zirconium, ويفضل ١,٦ جزء في المليون أو أقل من الزركونيوم zirconium, ويفضل ١,٥ جزء في المليون أو أقل من الزركونيوم zirconium, (كما قيس عن طريق مطيافية الانبعاث الضوئي للبلازما المقترن بشكل تحريضي التي تجرى على مواد عيارية متوفرة تجارياً حيث تسخن العينة لتحليل كل المركبات العضوية بشكل كامل ويوجد مذيب يحتوي على حمض النتريك nitric acid وحمض آخر، في حالة وجود أي حامل، لإذابة أي حامل (مثل حمض الهيدروفلوريك hydrofluoric acid لإذابة حوامل السليكا silica).

وفي تجسيد آخر يكون للمنتج البوليمري محتوى نتروجيني nitrogen متبق يبلغ ٢ جزء في المليون أو اقل, ويفضل ١,٨ جزء في المليون من النتروجين nitrogen أو أقل, ويفضل ١,٦ جزء في المليون من النتروجين nitrogen أو أقل، ويفضل ١,٥ جزء في المليون من النتروجين nitrogen أو اقل (كما قيس عن طريق مطيافية الانبعاث الضوئي للبلازما المقترن بشكل تحريضي التي تجرى على مواد عيارية متوفرة تجارياً حيث تسخن العينة لتحليل كل

المركبات العضوية بشكل كامل ويوجد مذيب يحتوي على حمض النتريك nitric acid وحمض آخر، في حالة وجود أي حامل، لإذابة أي حامل (مثل حمض الهيدروفلوريك hydrofluoric acid لإذابة حوامل السليكا silica)؛

وفي تجسيد آخر يكون للبوليمر الناتج في هذا الاختراع معامل اتساع توزيع distribution breadth index (CDBI) للتركيب يبلغ ٧٠ أو أكثر, ويفضل ٧٥ أو أكثر, والأفضل ٨٠ أو أكثر. ويعتبر معامل اتساع توزيع التركيب وسيلة لقياس توزيع المونمر الاسهامي بين السلاسل البوليمرية polymer chains في عينة محددة. ويقاس CDBI وفقاً للإجراء الموصوف في طلب براءة الاختراع الدولي رقم ٩٣/٠٣٠٩٣ الصادر في ١٨ فبراير، ١٩٩٣م، شريطة أن يكون للأجزاء وزن جزيئي يقل عن ١٠٠٠٠ وتهمل قيمة Mn عند الحساب.

وفي تجسيد مفضل، يكون لمتعدد الأولفين polyolefin المستخلص عادةً دليل صهارة (كما قيس وفقا لإجراء الجمعية الأمريكية لفحص المواد (ASTM D-1238)، البند (هـ) عند ١٩٠°م)، يبلغ ٣٠٠٠ غم/١٠ دقائق أو أقل. وفي تجسيد مفضل يكون متعدد الأولفين polyolefin عبارة عن بوليمر متجانس homopolymer أو بوليمر إسهامي من إثيلين ethylene. وفي تجسيد مفضل لتطبيقات معينة، مثل أغشية films, مادة مقولبة molded article وما أشبه يفضل أن يكون دليل الصهارة ١٠٠ غم/١٠ دقائق أو أقل. ولبعض الأغشية والمادة المقولبة يفضل أن يكون دليل الصهارة ١٠ غم/دقائق أو اقل.

وفي وجه آخر يتعلق الاختراع الراهن ببوليمر ناتج في مفاعل مفرد له قيمة I_{21} تقل عن أو تساوي ٢٠ غم/١٠ دقائق ونسبة دليل صهارة (I_2/I_{21} = MIR) تزيد عن أو تساوي ٨٠. ويقاس I_{21} و I_2 وفقاً لـ ASTM 1238، البند (هـ)، عند ١٩٠°م.

وفي وجه آخر يتعلق هذا الاختراع بأغشية ناتجة من البوليمر الناتج في هذا البيان وفي تجسيد مفضل يستخدم نظام الحفاز الموصوف أعلاه لتحضير متعدد إثيلين polyethylene له كثافة بين ٠,٩٤ و ٠,٩٧ غم/سم^3 (كما قيس عن طريق ASTM 1505) ودليل صهارة يبلغ ٠,٥ غم/١٠ دقائق أو أقل (كما قيس عن طريق ASTM D-1238) البند (هـ)، عند ١٩٠°م).

ويفضل إنتاج متعدد إثيلين polyethylene له دليل صهارة يتراوح من ٠,٠١ إلى ١٠ ديسغرام/دقيقة (dg/min).

ويمكن إنتاج متعددات أولفين polyolefins وخاصة متعددات إثيلين polyethylene لها كثافة تتراوح من ٠,٨٩ إلى ٠,٩٧ غم/سم^{٣} باستخدام هذا الاختراع. ويمكن إنتاج متعددات إثيلين polyethylene بصفة خاصة لها كثافة تتراوح من ٠,٩١ إلى ٠,٩٦٥, ويفضل من ٠,٩١٥ إلى ٠,٩٦٠, ويفضل من ٠,٩٢ إلى ٠,٩٥٥. وفي بعض التجسيدات تفضل كثافة تتراوح من ٠,٩١٥ إلى ٠,٩٤٠غم/سم^{٣}, وفي تجسيدات أخرى تفضل كثافة تتراوح من ٠,٩٣ إلى ٠,٩٧ غم/سم^{٣}.

ويمكن تغيير دليل الصهارة (والخواص الأخرى) للبوليمر الناتج عن طريق معالجة نظام البلمرة عن طريق:

١) تغيير مقدار الحفاز الأول في نظام البلمرة، و/أو

٢) تغيير مقدار الحفاز الثاني في نظام البلمرة، و/أو

٣) إضافة الهيدروجين hydrogen إلى عملية البلمرة أو إزالته منها؛ و/أو

٤) تغيير مقدار السائل و/أو الغاز المسحوب و/أو المنظف من العملية؛ و/أو

٥) تغيير مقدار و/أو تركيب سائل مستخلص و/أو غاز مستخلص معاد إلى عملية البلمرة بحيث يسترجع السائل المستخلص أو الغاز المستخلص المذكور من البوليمر المنصرف من عملية البلمرة؛ و/أو

٦) استخدام حفاز هدرجة hydrogenation catalyst في عملية البلمرة؛ و/أو

٧) تغيير درجة حرارة البلمرة؛ و/أو

٨) تغيير الضغط الجزئي للإثيلين ethylene في عملية البلمرة؛ و/أو

٩) تغيير نسبة الإثيلين ethylene إلى المونمر الاسهامي في عملية البلمرة؛ و/أو

١٠) تغيير نسبة المنشط إلى الفلز الانتقالي في سلسلة التنشيط activation sequence و/أو

١١) تغيير طول الفترة الزمنية التي يتم ملامسة خلالها المنشط مع الفلز الانتقالي في سلسلة التنشيط؛ و/أو

١٢) تغيير مقدار المنشط (المنشطات) و/أو الحفازين أو أكثر التي غذيت في جهاز التغذية، و/أو

١٣) تغيير النقطة التي أضيفت عندها الحفازات المتعددة و/أو المنشطات إلى جهاز التغذية، و/أو

١٤) تغيير أزمان بقاء الحفازات المتعددة في جهاز التغذية، و/أو

١٥) تغيير معدل تدفق الحامل، و/أو

١٦) تغيير درجة حرارة المزيج في جهاز التغذية

وفي تجسيد مفضل يتراوح تركيز الهيدروجين hydrogen في المفاعل من حوالي ٢٠٠-٢٠٠٠ جزء في المليون, ويفضل من ٢٥٠-١٩٠٠ جزء في المليون, ويفضل من ٣٠٠-١٨٠٠ جزء في المليون, ويفضل من ٣٥٠-١٧٠٠ جزء في المليون, ويفضل من ٤٠٠-١٦٠٠ جزء في المليون, ويفضل من ٥٠٠-١٥٠٠ جزء في المليون, ويفضل من ٥٠٠-١٤٠٠ جزء في المليون, ويفضل من ٥٠٠-١٢٠٠ جزء في المليون, ويفضل من ٦٠٠-١٢٠٠ جزء في المليون, ويفضل من ٧٠٠-١١٠٠ جزء في المليون, والأفضل من ٨٠٠-١٠٠٠ جزء في المليون.

ومن ثم يمكن تشكيل متعددات الأولفين polyolefins في صورة أغشية ومواد مقولبة (بما في ذلك مواسير) وصفائح وطبقة مغلفة للأسلاك wire والكبلات cable وما شابه. ويمكن تشكيل الأغشية باستخدام أي تقنية تقليدية معروفة في التقنية بما في ذلك البثق extrusion, البثق الاسهامي co-extrusion, التصفيح lamination, النفخ blowing والصب casting. ويمكن الحصول على الغشاء عن طريق عملية تشكيل غشاء مسطح flat film أو أنبوبي tubular قد يتبعها توجيه باتجاه أحادي المحور uniaxial direction أو باتجاهين متعامدين بشكل تبادلي 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 الاسهامي على خط تشكيل غشاء cast 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

للتضبب antifog, مثبت الأشعة فوق البنفسجية DV stabilizers, عوامل مضادة كهرسكونية antistats, عوامل مساعدة لمعالجة البوليمرات polymer processing aids, مركبات معادلة neutralizers, مواد مزلقة lubricants, خوافض للتوتر السطحي surfactants, أصباغ, عوامل ملونة dyes وعوامل تنويه nucleating agents. وتشمل المواد المضافة ثاني أكسيد سليكون silicon dioxide, سليكا تخليقية synthetic silica, ثاني أكسيد تيتانيوم titanium dioxide, متعدد ثنائي مثيل سيلوكسان polydimethylsiloxane, كربونات كالسيوم calcium carbonate, إستيارات فلز metal stearates, إستيارات كالسيوم calcium stearate, إستيارات خارصين zinc stea:rate, طلق, $BaSO_4$, تراب دياتومي diatomaceous earth, شمع wax, أسود الكربون carbon black, مواد مضافة تعيق الاشتعال flame retarding additives, راتنجات resins منخفضة الوزن الجزيئي, راتنجات هيدروكربونية hydrocarbon resins وخرزات زجاجية glass beads وما شابه. وقد توجد المواد المضافة بالمقادير الفعالة النموذجية المعروفة جيداً في التقنية مثل ٠,٠٠١٪ بالوزن إلى ١٠٪ بالوزن.

الأمثلة:

تم قياس قيمة Mn و Mw عن طريق الاستشراب بالإنفاذ الهلامي gel permeation chromatography (GPC) باستخدام أداة وترز waters لـ GPC عند ١٥٠°م مزودة بكواشف دليل الانكسار التفاضلي differential refraction index detectors. وعويرت أعمدة GPC بصب سلسلة من معايير للوزن الجزيئي molecular weight standards، وحسبت الأوزان الجزيئية molecular weights باستخدام معاملات مارك هونيك Mark Houwink coefficients للبوليمر موضوع الاختراع.

Mn/Mw = **MWD**

وقيست **الكثافة** وفقاً لـ (ASTM D 1505).

وقيس دليل الصهارة (MI) I_2 باستخدام الإجراء وفقاً لـ ASTM D-1238، البند (هـ)، عند ١٩٠°م.

وقيس I_{21} باستخدام الإجراء وفقاً لـ ASTM D-1238، البند (و)، عند ١٩٠°م.

وتمثل نسبة دليل الصهارة (MIR) نسبة I_{21} على I_2.

وقيست النسبة المئوية الوزنية للمونمر الاسهامي باستخدام الرنين النووي المغناطيسي البروتوني proton NMR.

الحفاز ١

يمكن تحضير ثلاثي بيفالات إندينيل الزركونيوم Indenyl Zirconium tris pivalate، مركب متالوسين metallocene يحتوي على ربيطة ضخمة، تمثله كذلك الصيغة (IV), عن طريق إجراء التفاعلات العامة التالية:

$$Zr(NEt_2)_4 + IndH \rightarrow IndZr(NEt_2)_3 + Et_2NH \quad (١)$$

$$IndZr(NEt_2)_3 + 3(CH_3)_3CCO_2H \rightarrow IndZr[O_2CC(CH_3)]_3 + Et_2NH \quad (٢)$$

حيث يمثل Ind إندينيل indenyl ويمثل Et إثيل ethyl.

تحضير الحفاز ١

تحضير ١٪ بالوزن من الحفاز ١ في محلول هكسان Hexane

أجريت جميع الإجراءات في صندوق ذي قفازات glove box.

١. نقل ١لتر من هكسان نقي purified hexane إلى قارورة إرلنماير Erlenmeyer flask سعتها ١ لتر مزودة بقضيب تقليب مغلف بتفلون Teflon coated stir bar.

٢. أضيف ٦,٦٧ غم gram من مسحوق جاف من ثلاثي بيفالات إندينيل الزركونيوم indenyl zirconium tris pivalate.

٣. وضع المحلول على قالاب مغناطيسي magnetic agitator وقلب لمدة ١٥ دقيقة.

وأذيبت كل المواد الصلبة في المحلول.

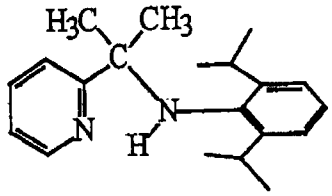
٤. صب محلول في أسطوانة عينة ويتي Whitey sample cylinder سعتها ١ لتر منظفة ومطهرة, وكتبت بطاقة عليها وأزيلت من الصندوق ذي القفازات ووضعت في منطقة حفظ إلى أن يحين استخدامها في العملية.

الحفاز ٢

الحفاز ٢ عبارة عن ثلاثي بنزيل [١-(٢-بيريديل)-N-١-مثيل إثيل][١-N-٢, ٦-ثنائي أيزوبروبيل فنيل أميدو] زركونيوم [1-N-2,6- [1-(2-Pyridyl)N-l-Methylethyl] Diisopropylphenyl Amido] ZirconiumTribenzyl وحضر كما يلي:

تحضير [١-(٢-بيريديل)-N-١-مثيل إثيل][١-N-٢, ٦-ثنائي أيزوبروبيل فنيل] أمين

1-(2-Pyridyl)N-1-Methylethyl][l-N-2,6- Diisopropylphenyl]Amine



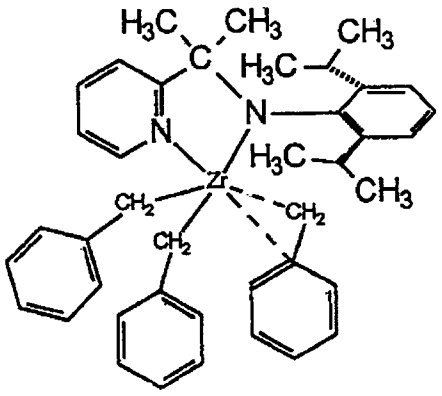
في صندوق جاف شحن ٦,٣٤ غم (٢٢,٤٥ ملي مول mmol) من ٢-أستيل بيريدين (٢, ٦-ثنائي أيزوبروبيل فنيل إيمين) 2-acetylpyridine(2,6-diisopropylphenylimine) إلى قارورة كروية القاع round bottom flask سعتها ٢٥٠ مل مزودة بقضيب تقليب stir bar وحواجز septa. وأحكم سد القارورة وأزيلت من الصندوق الجاف ووضعت في جو من النتروجين nitrogen المنظف. وأضيف ٥٠ مل من تولوين toluene جاف وقلب لإذابة الربيطة. وبرد الإناء عند الصفر المئوي في حمام ثلجي رطب. وأضيف ثلاثي مثيل ألومنيوم Trimethyl aluminum (تقدمة شركة ألدريتش Aldrich، بتركيز ٢ جزيئي في التولوين toluene) نقطة نقطة خلال ١٠ دقائق. ولم يسمح لدرجة حرارة التفاعل أن تتجاوز ١٠°م. وعندما اكتملت إضافة ثلاثي مثيل ألومنيوم Trimethyl aluminum ترك المزيج يدفأ ببطء إلى درجة حرارة الغرفة ثم وضع في حمام زيتي oil bath وسخن إلى ٤٠°م لمدة ٢٥ دقيقة. وأزيل الإناء من الحمام الزيتي ووضع في حمام ثلجي، ووصل قمع تقطير dropping funnel يحتوي على ١٠٠ مل من KOH تركيزه ٥٪ بالقارورة وشحنت المادة الكاوية caustic إلى التفاعل نقطة نقطة خلال فترة زمنية تبلغ ساعة واحدة. ونقل المزيج إلى قمع فصل separatory funnel، وأزيلت الطبقة المائية aqueous layer. وغسلت طبقة المذيب solvent layer بـ ١٠٠ مل من

الماء ثم بـــ ١٠٠ مل من ماء أجاج brine. وجفف المنتج السائل ذو اللون البني الضارب إلى الحمرة فوق Na_2SO_4 ونزع في خواء vacuum stripped ووضع تحت خواء عالٍ طوال الليل.

ونقل ٨٠ مل من السائل ذي اللون البني الضارب إلى الحمرة إلى قارورة شلنك Schlenk flask سعتها ٢٠٠ مل مزودة بقضيب تقليب. ووصل عمود تقطير distillation head يحتوي على مكثف يستخدم الثلج الكربوني dry ice condenser بالقارورة. وقطر المزيج في خواء مما أدى إلى إنتاج ٧٠ غم تقريباً من منتج سائل لزج لونه أصفر غامق.

تحضير ثلاثي بنزيل [١-(٢-بيريديل)-N-١-مثيل إثيل][١-N-٢, ٦-ثنائي أيزوبروبيل فنيل أميدو] زركونيوم

l-(2-Pyridyl)N-1-Methvlethyl)(l-N-2,6-Diisopropylphenyl Amido] Zirconium Tribenzvl



في غرفة معتمة وصندوق جاف معتم شحن ١,٤٥ غم (٥ ملي مول) مـــن الربيطـــة المحضرة في المثال ١ في أنبوب شلنك Schlenk tube سعته ١٠٠ مل مزود بقضيب تقليـــب. وأذيبت الربيطة في ٥ مل من التولوين toluene. وإلى إناء ثانٍ مزود بقضيب تقليـــب شـــحن ٢,٥ غم (٥،٥ ملي مول) من رباعي بنزيل زركونيوم tetrabenzyl zirconium و ١٠ مل مـــن التولوين toluene.

ونقل محلول الربيطة إلى محلول رباعي بنزيـــل زركونيـــوم tetrabenzyl zirconium. وغطي الإناء برقاقة معدنية foil وترك يتقلب عند درجة حرارة الغرفة في الصندوق الجاف. وبعد ٦ ساعات عند درجة حرارة الغرفة أضيف ٨٠ مل من هكسان hexane جاف إلى محلول

التفاعل وترك يتقلب طوال الليل. ورشح مزيج التفاعل من خلال فريتة مسامية متوسطة medium porosity frit بحيث جمع حوالي ٢ غم من مواد صلبة لونها أصفر باهت.

الحفاز ٣

الحفاز ٣ عبارة عن ثلاثي بيفالات رباعي هيدروإنديل الزركونيوم tetrahydroindenyl zirconium trispivalate، وهو عبارة عن مركب متالوسين metallocene يحتوي على ربيطة ضخمة، وتمثله كذلك الصيغة (IV) ويمكن تحضيره بإجراء التفاعلات العامة التالية:

$$Zr(NEt_2)_4 + IndH \rightarrow IndZr(NEt_2)_3 + Et_2NH \quad (١)$$

$$IndZr(NEt_2)_3 + 3(CH_3)_3CCO_2H \rightarrow IndZr[O_2CC(CH_3)]_3 + Et_2NH \quad (٢)$$

حيث Ind يمثل رباعي هيدروإنديل tetrahydroindenyl و Et يمثل إثيل ethyl.

المثال ١:

حضر بوليمر اسهامي من إثيلين ethylene وهكسين hexene في مفاعل غازي الطور من قياس وحدة تجريبية صناعية pilot plant scale قطره ١٤ بوصة inch (٣٥,٦ سم) يشغل عند ٨٥°م وضغط كلي للمفاعل يبلغ ٣٥٠ رطل/بوصة^2 قياسي (٢,٤ ميغاباسكال MPa) يحتوي على مبادل حراري مبرد بالماء water cooled heat exchanger. وزود المفاعل بأداة امتلاء plenum يتدفق الغاز الدائر فيها بمعدل حوالي ١٦٠٠ رطل/ساعة (وأداة الامتلاء عبارة عن أداة تستخدم لتكوين منطقة فقيرة بالجسيمات في مفاعل غازي الطور ذي طبقة مميعة. انظر براءة الاختراع الأمريكية رقم ٥٦٩٣٧٢٧). ووضعت فوهة مستدقة الطرف لحقن الحفاز tapered catalyst injection nozzle ذات حجم فجوي hole size يبلغ ٠,٠٤١ بوصة (٠,١ سم) في تدفق غاز الامتلاء plenum gas flow. وقبل البدء بتغذية الحفاز كان ضغط الإثيلين ethylene حوالي ٢٢٠ رطل/بوصة^2 مطلق (١,٥ ميغاباسكال)، وكان تركيز ١-هكسين 1-hexene حوالي ٠,٦٪ مول وتركيز الهيدروجين hydrogen حوالي ٠,٢٥٪ مول. وغذي النتروجين nitrogen إلى المفاعل بصفته غاز تكميلي make-up gas بمعدل حوالي ٥-٨ رطل/ساعة. وكانت النسبة المولية لمحلول الحفاز ١:١ من الحفاز ٢: الحفاز ٣ في محلول التولوين toluene. وبدأت تغذية الحفاز بمعدل ١٣ سم^3 cubic centimetr's (cc's)

لكل ساعة وهو معدل كافٍ للحصول على معدل الإنتاج المرغوب الذي يبلغ ١٧ رطل/ساعة (٧,٧ كغم/ساعة). ومزج الحفاز والحفاز الاسهامي (MMAO 3A يحتوي على ألومنيوم aluminum بنسبة ١٪ بالوزن) بشكل متصل قبل امرارها من خلال فوهة الحقن في الطبقة المميعة. وضبطت نسبة MMAO إلى الحفاز بحيث كانت النسبة المولية لـ Zr:AL تبلغ ١:٣٠٠. وغذي كذلك النتروجين nitrogen بمعدل ٥ رطل/ساعة (٢,٣ كغم/ساعة) و ١-هكسين 1-hexene بمعدل ٢٠ رطل/ساعة (٩,١ كغم/ساعة) في فوهة الحقن. وحصل على بوليمر ثنائي النسق bimodal polymer له خواص إسمية من I_{21} تبلغ ٠,٤٣ ديسيغرام/دقيقة dg/min وكثافة تبلغ ٠,٩٤٢ غم/سم^3 gram/cubic centimetres (g/cc). وكان متوسط الحجم الجسيمي للراتنج ٠,٠٢٣ بوصة (٠,٥٨ سم). وقيس مقدار الزركونيوم zirconium المتبقي الذي يبلغ ٢,٢ جزء في المليون عن طريق فلورة الأشعة السينية x-ray fluorescence.

المثال ٢-أمثلة على مكون من ثلاثة حفازات:

المثال ٢أ تحضير محلول مكون من حفازين

١. في صندوق ذي قفازات وزن مسبقاً ٦٨٨,٤ غم من تولوين toluene منقى في قارورة ارلنماير ErleIimeyer flask سعتها ١ لتر مزودة بقضيب تقليب مغلف بتفلون Teflon.

٢. أضيف ٣,٤٥ غم من الحفاز ٢ و ٠,٤٣ غم من ثنائي كلوريد ثنائي ـ-بيوتيل بنتاديينيل حلقي زركونيوم bis n-butylcyclopentadienyl zirconium dichloride ووضع على قلاب وقلب لمدة ١٥ دقيقة. وأذيبت كل المواد الصلبة في المحلول.

٣. شحن ١ لتر من محلول الحفاز في أسطوانة عينة ويتي Whitey sample cylinder وكتبت بطاقة عليها وأزيلت من الصندوق ذي القفازات ووضعت في منطقة حفظ حتى تستخدم في العمليات.

المثال (٢ب) تحضير محلول مكون من الحفاز الثالث

١. في صندوق ذي قفازات وزن مسبقاً ٦٤٧ غم من هكسان hexane منقى في قارورة ارلنماير ErleIimeyer flask سعتها ١ لتر مزودة بقضيب تقليب مغلف بتفلون Teflon.

٢. أضيف ٠,٨١ غم من حفاز ثلاثي بيفالات إندينيل الزركونيوم indenylzirconium tris-pivalate من شركة بولدر سينتيفيك Boulder Scientific، ووضع على قلاب وقلب لمدة ١٥ دقيقة وأذيبت كل المواد الصلبة في المحلول.

٣. شحن ١ لتر من محلول الحفاز في أسطوانة عينة ويتي Whitey sample cylinder وكتبت بطاقة عليها وأزيلت من الصندوق ذي القفازات ووضعت في منطقة حفظ حتى تستخدم في العمليات.

المثال (٢جـ) تحضير راتنج يحتوي على مكونات الحفاز الثلاثة

حضر بوليمر إسهامي من إثيلين ethylene وهكسين hexene في مفاعل غازي الطور من قياس وحدة تجريبية صناعية قطره ١٤ بوصة (٣٥,٦ سم) يشغل عند ٨٥°م وضغط كلي للمفاعل يبلغ ٣٥٠ رطل /بوصة^{٢} قياسي (٢,٤ ميغاباسكال) يحتوي على مبادل حراري مبرد بالماء. وغذي الإثيلين ethylene إلى المفاعل بمعدل حوالي ٠,٣٨ رطل/ساعة (١٧,٢ كغم/ساعة) وغذي الهكسان hexene إلى المفاعل بمعدل حوالي ٣,٠ رطل/ساعة (٠,١٤ كغم/ساعة) وغذي الهيدروجين hydrogen إلى المفاعل بمعدل ٨ ملي رطل/ساعة (mPPH). وغذي النتروجين nitrogen إلى المفاعل بصفته غاز تكميلي بمعدل حوالي ٤-٨ رطل/ساعة. وكان معدل الإنتاج حوالي ٣٠ رطل/ساعة. وزود المفاعل بأداة امتلاء يتدفق الغاز الدائر فيها بمعدل حوالي ١٦٠٠ رطل/ساعة. (وأداة الامتلاء عبارة عن أداة تستخدم لتكوين منطقة فقيرة بالجسيمات في مفاعل غازي الطور ذي طبقة مميعة (انظر براءة الاختراع الأمريكية رقم ٥٦٩٣٧٢٧). ووصفت فوهة مستدقة الطرف لحقن الحفاز ذات حجم فجوي يبلغ ٠,٠٥٥ بوصة (٠,١٤ سم) في تدفق غاز الامتلاء. وتلامس الحفاز من المثال ب بشكل متصل مع ١-هكسين 1-hexene و ٣,٥٥٪ من Al (الموجود في MMAO-3A) في الهكسان hexene لمدة حوالي ٣٠ دقيقة قبل ضمها مع تيار من الحفاز المختلط في المثال أ. وحوفظ على نسبة الحفاز عند ١:٢,٢ (المثال ب: المثال أ) وتحكم بـ MMAO-3A بحيث كانت النسبة المولية الكلية لـ Zr:AL تبلغ ١:٢٣٠ وغذي كذلك النتروجين nitrogen إلى فوهة الحقن كما ينبغي للمحافظة على متوسط حجم جسيمات ثابت.

وحصل على بوليمر له توزيع وزن جزيئي واسع له خواص إسمية من I_{21} يبلغ ٤,٦٩ ديسيغرام/دقيقة من I_2 يبلغ ٠,٠٢ ديسيغرام/دقيقة، ونسبة I_2/I_{21} تبلغ ٢٣٤ وكثافة تبلغ ٠,٩٤٨ غم/سم^3. وحسب مقدار الزركونيوم zirconium المتبقي الذي يبلغ ١,١٨ جزء في المليون بالوزن part per million weight (ppmw) على أساس موازنة كتلة مفاعل reactor mass balance. وميز البوليمر عن طريق الاستشراب بالاقصاء الحجمي size exclusion chromatography (انظر الشكل ١) وحدد بأنه عبارة عن بوليمر مرتفع الوزن الجزيئي بنسبة ٥٣٪ تقريباً. وكان للبوليمر النهائي قيمة Mn تبلغ ١٢٢٢٢ وقيمة Mw تبلغ ٣٧٢٦٦١ ونسبة Mn/Mw تبلغ ٣٠,٤٩.

ولقد ذكرت جميع الوثائق الموصوفة في هذا البيان للإحالة إليها كمرجع بما في ذلك أي وثائق لها أولوية و/أو إجراءات اختبار. وكما هو واضح من الوصف العام السابق والتجسيدات الخاصة السابقة, مع أنه وضحت ووصفت أشكال الاختراع إلا انه يمكن إجراء تعديلات مختلفة بدون الخروج عن مبدأ الاختراع ونطاقه. ووفقاً لذلك لا يقتصر الاختراع عليها.

عناصر الحماية

١- طريقة لبلمرة polymerize أولفين (أولفينات) olefin(s) في مفاعل غازي الطور gas-phase reactor بحيث يغذى حفازان catalysts على الأقل ومنشط activator واحد على الأقل في مفاعل reactor في حامل سائل liquid carrier, بحيث ينشط كل حفاز catalyst بشكل مستقل وتمزج الحفازات catalysts والمنشط (المنشطات) activator(s) في حامل سائل liquid carrier قبل تغذيتها في المفاعل reactor.

٢- الطريقة وفقاً لعنصر الحماية ١ بحيث تنشط الحفازات catalysts بشكل متتالٍ.

٣- الطريقة وفقاً لعنصر الحماية ١ حيث

i) تمزج الحفازات catalysts في حامل سائل liquid carrier ومن ثم يغذى المنشط (المنشطات) activator(s) في الحامل السائل؛

أو حيث

ii) تمزج الحفازات catalysts في حامل سائل liquid carrier ثم يغذى في وسيلة توجيه channeling means متصلة بالمفاعل reactor ومن ثم يغذى المنشط (المنشطات) activator(s) في وسيلة التوجيه عند نقطة مماثلة أو مختلفة لنقطة تغذية الحفازات catalysts.

٤- الطريقة وفقاً لعنصر الحماية ٣ حيث يوضع الحامل السائل liquid carrier الذي يحتوي على الحفازات catalysts والمنشط (المنشطات) activator(s) في جهاز لتغذية الحامل السائل liquid carrier في المفاعل reactor.

٥- الطريقة وفقاً لعنصر الحماية ٤ حيث تغذى الحفازات catalysts والحامل السائل liquid carrier في الجهاز قبل تغذية المنشط activator في الجهاز.

٦- الطريقة وفقاً لعنصر الحماية ٥ حيث يشتمل التركيب الذي يحتوي على الحامل السائل liquid carrier على تيار سائل liquid stream يتدفق أو يرش في المفاعل reactor.

٧- الطريقة وفقاً لعنصر الحماية ١ حيث يوضع حفاز catalyst واحد على الأقل, منشط activator واحد على الأقل والحامل السائل liquid carrier في جهاز لتغذيتها في المفاعل حيث يغذى حفاز (حفازات) catalyst(s) إضافي في الجهاز بعد تغذية الحفاز catalyst الأول والمنشط activator في الجهاز.

٨- الطريقة وفقاً لعنصر الحماية ١ حيث

i) تغذى توليفة أولى تحتوي على حفاز catalyst واحد على الأقل في حامل سائل liquid carrier في جهاز موصول بالمفاعل reactor, ويغذى تركيب ثانٍ يحتوي على منشط activator واحد على الأقل في حامل سائل liquid carrier في الجهاز الموصول بالمفاعل reactor, ثم، بعد فترة زمنية معينة، يغذى حفاز catalyst مختلف في حامل سائل liquid carrier في الجهاز الموصول بالمفاعل reactor, ثم تغذى توليفة الحفاز-المنشط catalyst-activator في المفاعل reactor؛

أو حيث

ii) يمزج حفاز catalyst (a) واحد على الأقل ومنشط activator (a) واحد على الأقل في حامل سائل liquid carrier, ويمزج حفاز catalyst (b) واحد على الأقل ومنشط activator (b) واحد على الأقل في حامل سائل liquid carrier, حيث يكون الحفاز catalyst (b) مختلفاً عن الحفاز catalyst (a) و/أو يكون المنشط activator (b) مختلفاً عن المنشط activator (a), ومن ثم تغذى كلا التوليفتين في جهاز موصول بالمفاعل reactor وبالتالي تغذى كلا التوليفتين في المفاعل reactor؛

أو حيث

iii) يغذى الحامل السائل liquid carrier الذي يحتوي على الحفاز catalyst (b) والمنشط activator (b) في الجهاز الموصول بالمفاعل reactor بعد تغذية الحامل السائل

liquid carrier الذي يحتوي على الحفاز catalyst (a) والمنشط activator (a) في الجهاز الموصول بالمفاعل reactor؛

أو حيث

iv) يوضع تركيب أول يحتوي على حفاز catalyst (a) واحد على الأقل, ومنشط activator (a) واحد على الأقل وحامل سائل liquid carrier في جهاز موصول بالمفاعل reactor ويغذى تركيب ثانٍ يحتوي على حفاز catalyst (b) واحد على الأقل, ومنشط activator (b) واحد على الأقل وحامل سائل liquid carrier، حيث يكون الحفاز catalyst (b) و/أو المنشط activator (b) مختلفاً عن الحفاز catalyst (a) و/أو المنشط activator (a) في الجهاز الموصول بالمفاعل reactor بعد تغذية التركيب الأول وبالتالي تغذى التراكيب الممزوجة في المفاعل reactor؛

أو حيث

v) يوضع حفاز catalyst واحد على الأقل والحامل السائل liquid carrier في جهاز لتغذيتها في المفاعل reactor حيث تغذى كمية إضافية من الحفاز (الحفازات) catalyst(s) والمنشط (المنشطات) activator(s) في الجهاز بعد تغذية الحفاز الأول في الجهاز؛

أو حيث

vi) يغذى تركيب أول يحتوي على حفاز catalyst (a) واحد على الأقل ومنشط activator (a) واحد على الأقل وحامل سائل liquid carrier في جهاز تغذية إلى المفاعل reactor, ومن ثم يضاف حفاز ثانٍ في حامل سائل liquid carrier إلى جهاز التغذية إلى المفاعل reactor, ومن ثم يضاف منشط activator ثانٍ في حامل سائل liquid carrier إلى جهاز التغذية إلى المفاعل reactor وبالتالي تغذى التوليفة الكلية في المفاعل reactor.

٩- الطريقة وفقاً لعنصر الحماية ١ حيث يختار حفاز catalyst واحد على الأقل من الفئة التي تتكون من حفاز متالوسين يحتوي على ربيطة ضخمة bulky ligand metallocene catalyst, حفاز زيغلر-ناطا Ziegler-Natta catalyst, حفاز فناديوم vanadium catalyst, حفاز كروم chromium catalyst, حفاز فنوكسيد

phenoxide catalyst وتوليفات منها.

١٠- الطريقة وفقاً لعنصر الحماية ١ حيث يمثل حفاز catalyst واحد على الأقل بالصيغة:

$$L^AL^BMQ_n$$

حيث

M يمثل فلزاً metal من فلزات المجموعة ٣ إلى ١٢ أو من فلزات سلسلة اللنثانيد lanthanide أو الأكتينيد actinide من الجدول الدوري لتوزيع العناصر،

L^A و L^B يمثل كل منهما على حدة حلقة (حلقات) ring(s) أو نظام حلقة (حلقات) ring system(s) مفتوحة open, لا حلقية acyclic أو مدمجة fused وهي عبارة عن أي نظام ربيطة ligand system إضافية بما في ذلك ربيطات البنتاديينيل الحلقي cyclopentadienyl ligands أو ربيطات من نوع البنتاديينيل الحلقي cyclopentadienyl-type ligands التي تحمل بدائل أو تخلو منها أو ربيطات من نوع البنتاديينيل الحلقي cyclopentadienyl-type ligands التي تحمل بدائل من ذرات مغايرة heteroatom و/أو التي تحتوي على ذرات مغايرة heteroatom،

كل Q يمثل على حدة مجموعة سهلة الإزالة leaving group،

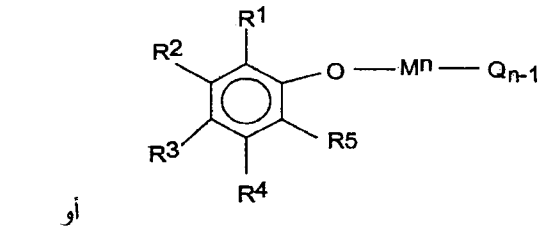
n يمثل عدداً يبلغ صفر، ١ أو ٢ بناءً على حالة تأكسد oxidation state الفلز بحيث يكون المركب الذي تمثله الصيغة متعادلاً neutral،

وقد ترتبط مجموعتا L جسرياً bridged مع بعضهما البعض عن طريق المجموعة A حيث تحتوي المجموعة A على ذرة واحدة على الأقل من ذرات المجموعة ١٣ إلى ١٦ وقد تحمل بدائل أو تخلو منها.

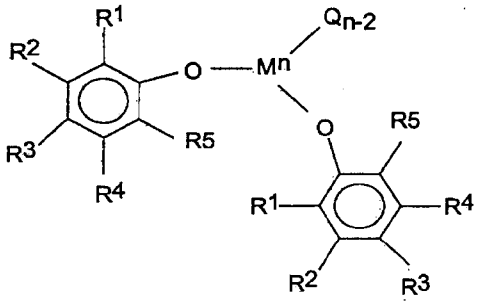
١١- الطريقة وفقاً لعنصر الحماية ١ حيث يكون حفاز catalyst واحد على الأقل عبارة عن حفاز فنوكسيد phenoxide يحتوي على مركب من فلزات اللنثانيد lanthanide metal أو فلزات انتقالية transition metals من

المجموعة ٣ إلى ١٠ يحتوي على مركب فنوكسيد phenoxide واحد أو أكثر يحمل بدائل من ذرات مغايرة heteroatom.

١٢- الطريقة وفقاً لعنصر الحماية ١١ حيث يمثل حفاز الفنوكسيد phenoxide بالصيغ:



أو



حيث

R^1 إلى R^5 قد يمثل كل منها على حدة هيدروجين hydrogen, مجموعة تحتوي على ذرة مغايرة heteroatom أو مجموعة تحتوي من ذرة إلى ١٠٠ ذرة كربون carbon بحيث تكون مجموعة واحدة على الأقل من المجموعات R^2 إلى R^5 عبارة عن مجموعة تحتوي على ذرة مغايرة heteroatom, وقد ترتبط أي مجموعة من R^1 إلى R^5 بالفلز M أو قد لا ترتبط بها،

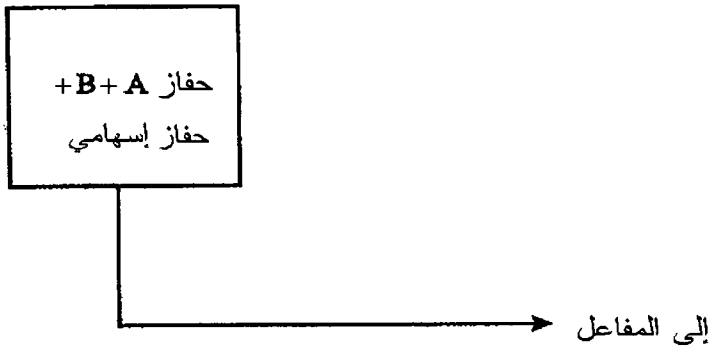
O يمثل أكسجين oxygen،

M يمثل فلز انتقالي transition metal من فلزات المجموعات من ٣ إلى ١٠ أو فلز من سلسلة اللنثانيد lanthanide metal،

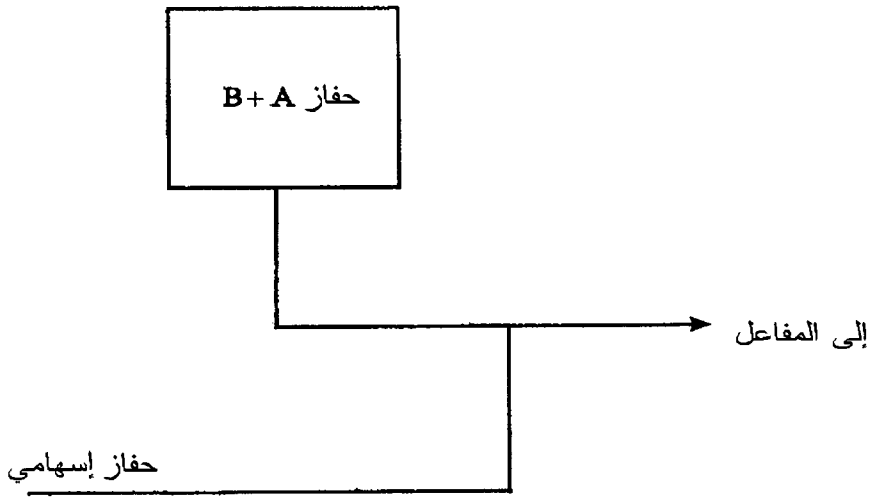
n يمثل حالة التكافؤ valence state لـ M، و

Q يمثـــل ربيطة أنيونيـــة anionic ligand أو رابطـــة بمجموعـــة R تحتـــوي علـــى ذرة مغايرة heteroatom وقد تكون أي من المجموعات من R^1 إلى R^5.

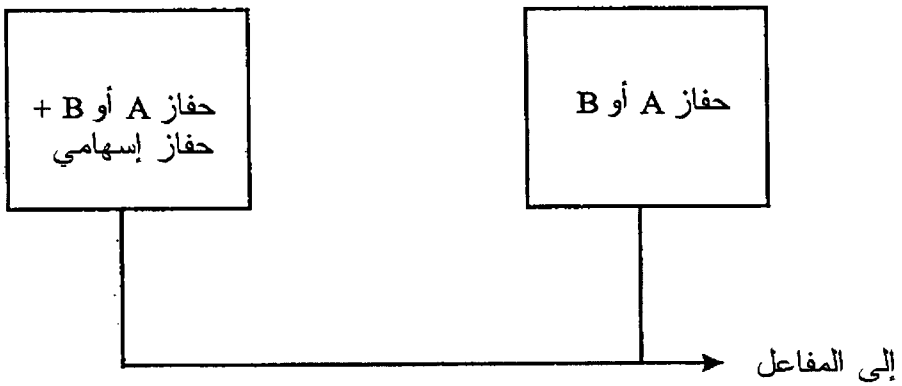
٦/١



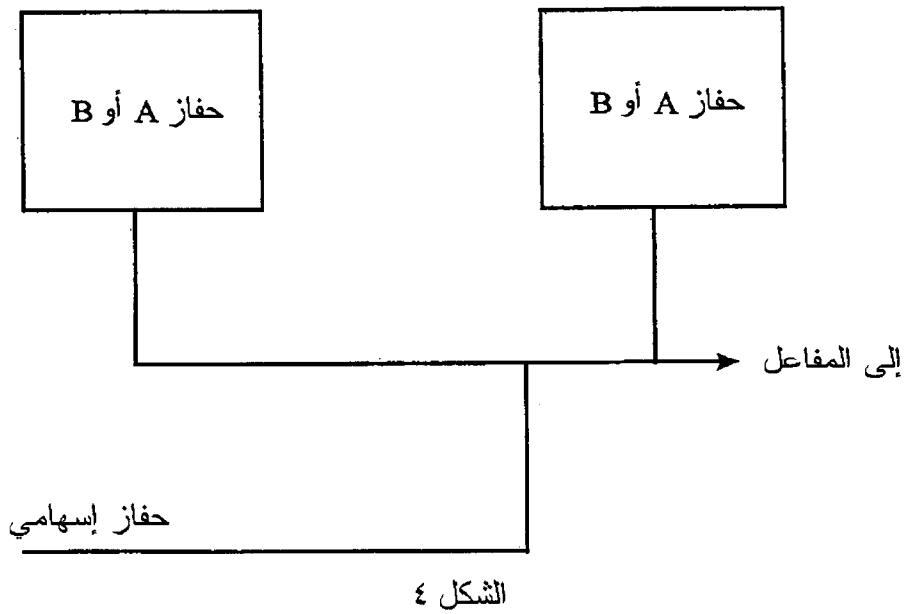
الشكل ١



الشكل ٢

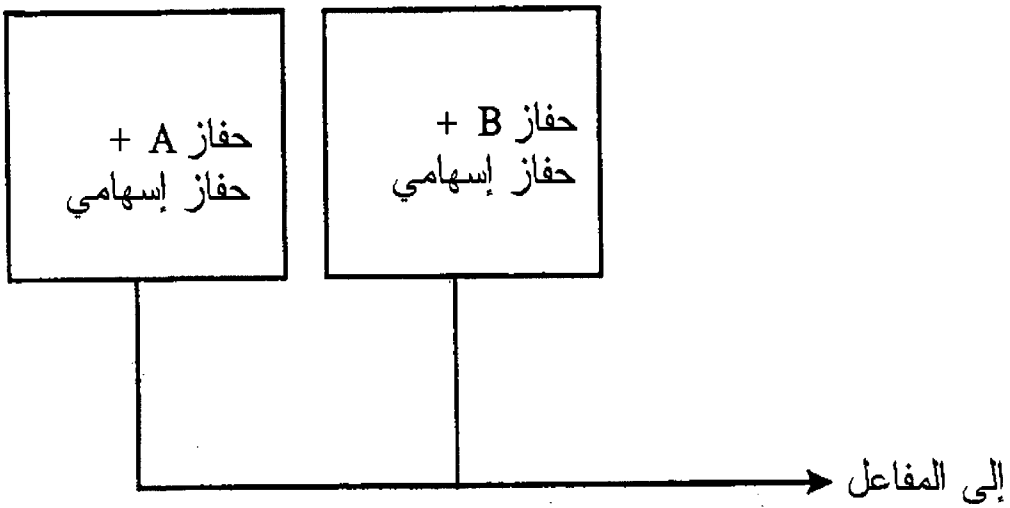


الشكل ٣



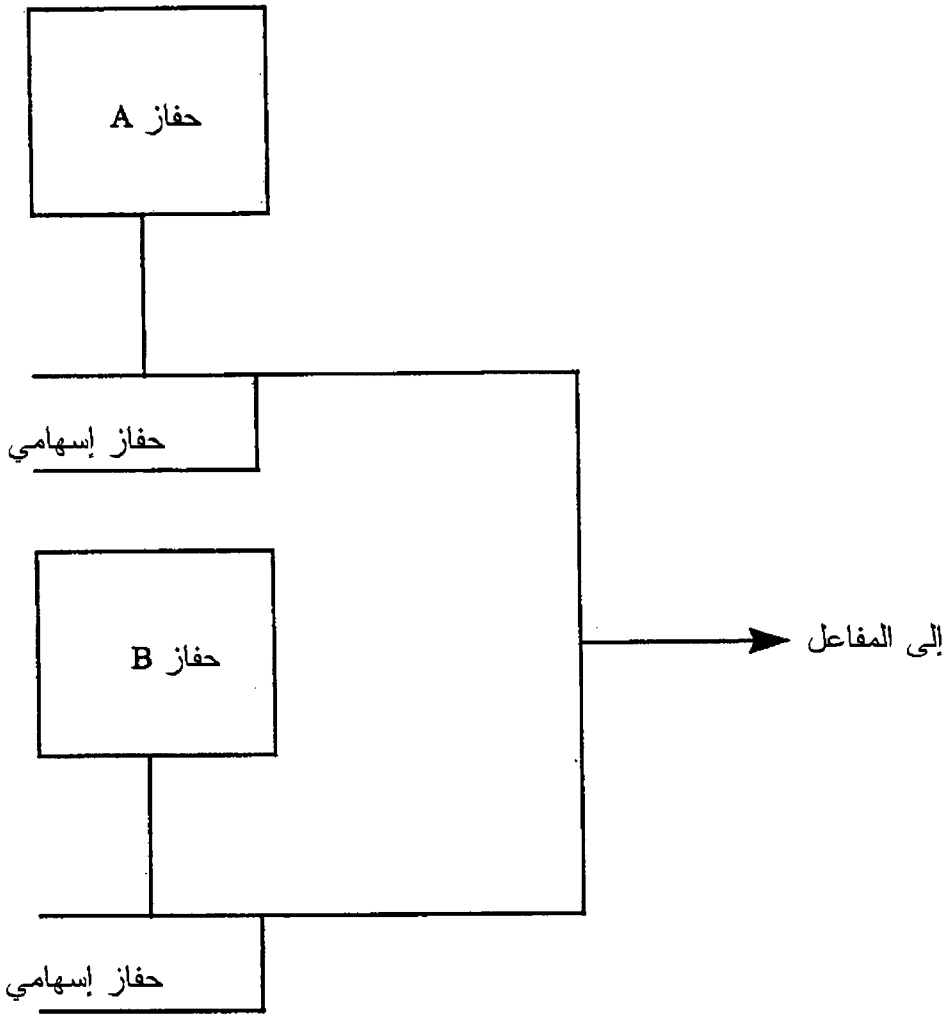
الشكل ٤

٦/٣



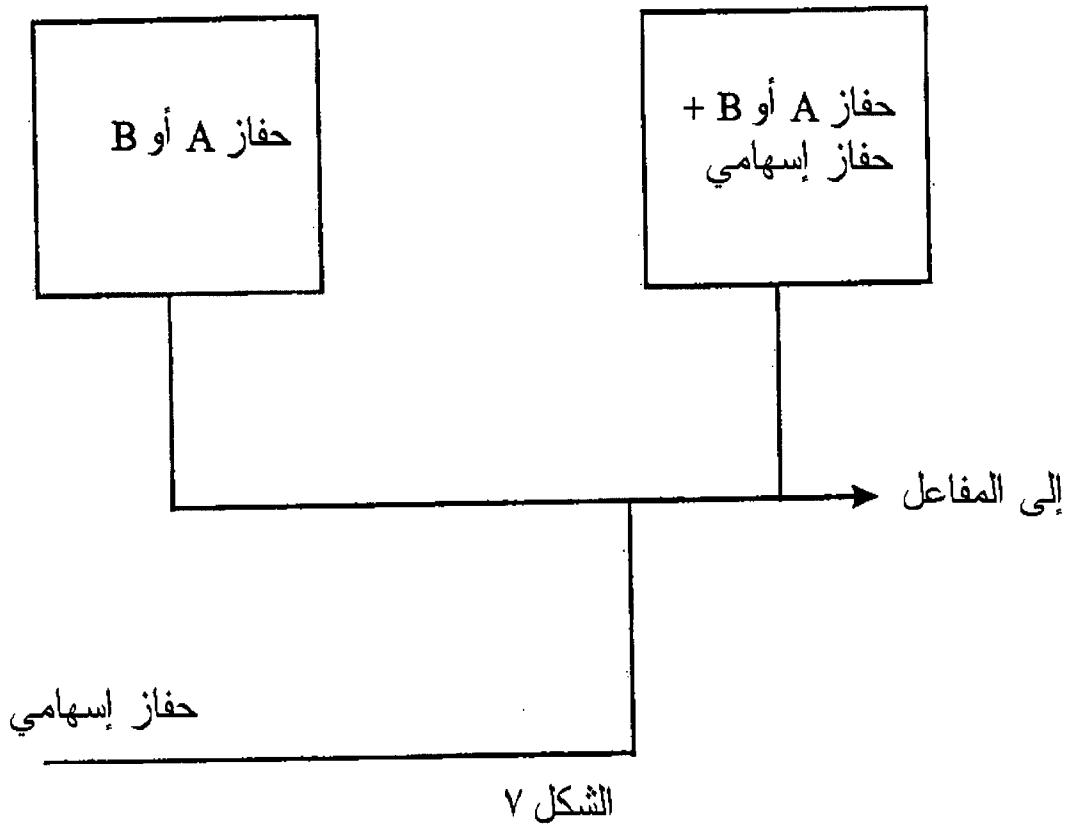
الشكل ٥

٦/٤

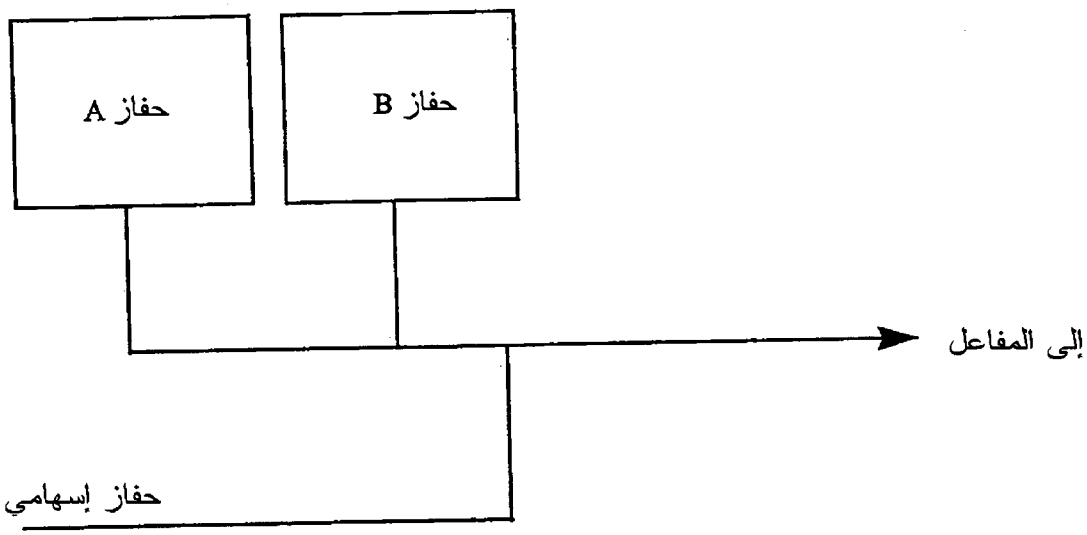


الشكل ٦

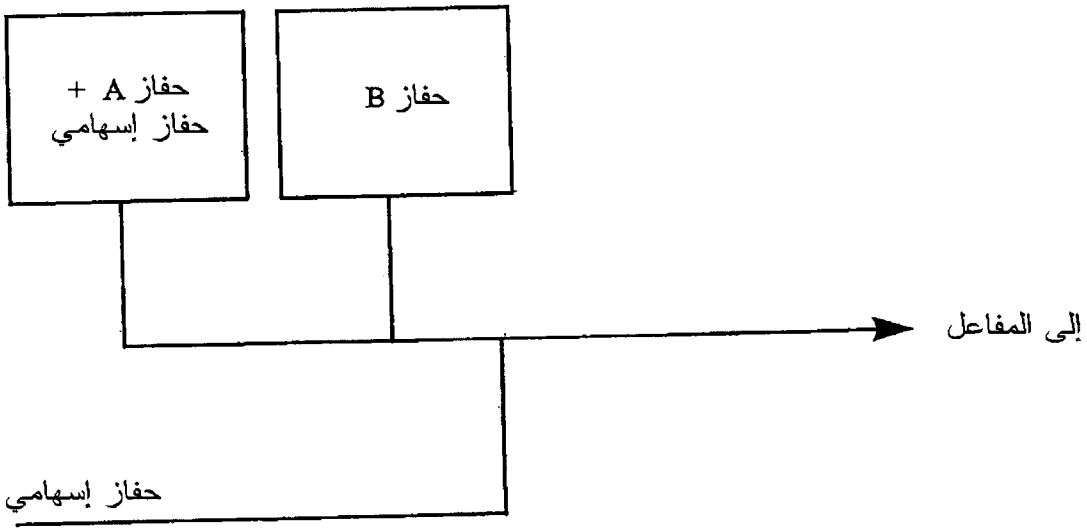
٦/٥



الشكل ٧



الشكل ٨



الشكل ٩