



[19] المملكة العربية السعودية SA

مدينة الملك عبدالعزيز للعلوم والتقنية

[11] رقم البراءة: ٢٤١

[45] تاريخ المنح: ١٤٢٥/٠٧/١٤ هـ

الموافق: ٢٠٠٤/٠٨/٣٠ م

[12] براءة اختراع

[24] بداية سريان حقوق الملكية الفكرية: ١٤٢٥/٠٧/١٤ هـ الموافق: ٢٠٠٤/٠٨/٣٠ م	[72] اسم المخترع: لوشيانو لوشيانو، ماريو بوليسيلو، فيديريكو ميلاني، رينزو أنفيرنيزي، جيوفاني سوفيريني
[30] بيانات الأسبقية: ٩١MI٢٦٨٢ [IT] إيطاليا ١٩٩١/١٠/٠٩ م	[73] مالك البراءة: بوليميري يوروبا أس آر آل عنوانه: فياروجيرو ستيمو ٥٥، باليرمو، ميلان، إيطاليا
[51] التصنيف الدولي ^٧ : Int. Cl. ⁷ : C08F 10/00, C08F 4/635	[74] الوكيل: سليمان ابراهيم العمار رقم الطلب: ٩٢١٣٠٢٦٩
[56] المراجع: براءة بريطانية ٢٠١٨٧٨٩ ١٩٧٩/١٠/٢٤ م براءة أوروبية ٩٣٤٩٤ ١٩٨٦/٠٦/٠٤ م	[21] تاريخ الإيداع: ١٤١٣/٠٦/٠٦ هـ الموافق: ١٩٩٢/١١/٣٠ م

معلق suspension أو مستحلب emulsion على
التوالي .

١٢ عنصر حماية

[54] اسم الاختراع: حفازات لبلمرة الاوليفينات Olefins

[57] الملخص: يتعلق هذا الاختراع بحفاز لبلمرة
الاوليفينات polymerization of olefins يحتوي
على المغنسيوم magnesium والكلور chlorine
والالومينيوم aluminium وأحد المعادن الانتقالية
transition metal على الأقل في هيئة معلق
dispersed أو مستحلب emulsified في مخفف
خامل inert diluent ويحصل عليه كما يلي :

- ملامسة ثنائي الكيل مغنسيوم magnesium
dialkyl وثلاثي كلوريد الالومينيوم aluminium
trichloride بنسبة مولارية تساوي أو تساوي
تقريباً ٢ : ١ ، في مخفف خامل inert diluent ،
عند درجة حرارة تقل عن ٠.٥ أم للحصول على
حفاز خام في هيئة معلق ، أو عند درجة حرارة
تزيد عن ٠.٥ أم للحصول على حفاز خام في هيئة
مستحلب غروي colloidal emulsion ، في
المخفف المستعمل .

- ملامسة الحفاز الخام المعلق أو المستحلب
المذكور مع مركب واحد على الأقل من معدن
انتقالي transition metal لتكوين الحفاز في هيئة

حفازات لبلمرة الاوليفينات Olefins

الوصف الكامل

خلفية الاختراع

يتعلق هذا الاختراع بحفازات catalysts لبلمرة الاوليفينات polymerization of olefins في هيئة مستحلب emulsion وبطريقة انتاجها واستخدامها في بلمرة الاوليفينات polymerization of olefins .

٥ حفازات زيغلر - ناتا Ziegler-Natta معروفة في ذلك المجال ، وهي نشطة في بلمرة الالفنا - اوليفينات polymerization of α - olefins وتتكون عموماً باتحاد مركب عضو معدني organometallic من العناصر التابعة للمجموعة ١ - ٣ مع مركب معدن انتقالي transition metal تابع للمجموعة ٤ - ٦ بالجدول الدوري (Boor Jr.) ، " زيغلر - ناتا Ziegler-Natta ، الحفازات والبلمرة Catalysts and Polymerization " ، اكاديميك Academic ، نيويورك ، (١٩٩٧) . وعموماً فإن الكيل الالومينيوم aluminium alkyl هو الذي يستخدم كمركب عضو معدني كما ان هاليد التيتانيوم titanium halide هو الذي يستخدم كمعدن انتقالي . وتعد إمكانية ترسب هاليد التيتانيوم titanium halide أو ارتباطه مع داعم صلب حيبي معروفة (Karol F.J. ، catal. Rev. - Sci. Eng. ، ٢٦ ، ٣٨٤ ، ٥٥٧ - ٥٩٥ ، ١٩٨٤) . وبالتحديد ، فإن تنشيط كلوريد المغنسيوم magnesium chloride واستخدامه في تحضير حفازات مبنية على املاح التيتانيوم titanium salts التي تتميز بفاعلية عالية في بلمرة الاوليفينات هو أمر معروف حيث وصف مثلاً :

في البراءة الالمانية ٢١٥٣٥٢٠ (٧٧ CA ، ٦٢٥٠٥ ، ١٩٧٢)

وفي البراءة الالمانية ٢٦٣٨٤٢٩ (٨٣ CA ، ٥٩٨٧٠ ، ١٩٧٢)

وفي البراءة الالمانية ٢٦٣٨٤٢٩ (٨٦ CA ، ١٤٠٧٠٦ ، ١٩٧٥)

٢٠ وفي البراءة البلجيكية ٨٤٨٤٢٧ (٨٧ CA ، ٦٨٨٣٩ ، ١٩٧٧)

وفي البراءة اليابانية ٧٩١١٨٤٨٤ (٩٢ CA ، ٥٩٤٥٠ ، ١٩٧٩)

وأخيراً فإن تحضير المكونات المحفزة هو شيء معروف وذلك عن طريق معالجة النواتج الصلبة المشتقة من كلوريد المغنسيوم اللامائي anhydrous magnesium chloride مع مانح الكترونات electron-donor ومركبات تيتانيوم (IV) titanium compounds مع هاليدات البورون boron halides of aluminium أو الجاليوم gallium أو الانديوم indium أو الثاليوم tallium أو القصدير tin أو الانتيوم antimony في حالتها عالية التأكسد higher oxidation ، كما وصف مثلاً في البراءة الاوروبية رقم ٢٩٦٢٣ .

وصف عام للاختراع

وفقاً لهذا الاختراع ، فقد وجد أن بالإمكان مفاعلة ثنائي الكيل المغنسيوم magnesium dialkyl مع ثلاثي كلوريد الالومينيوم aluminium trichloride بنسبة مولارية نحو ٢ : ١ مع العمل في مذيب خامل inert solvent للحصول على حفاز خام في هيئة مستحلب إعتماداً على درجة الحرارة . ومن المعروف أيضاً أن المستحلب المذكور يمكنه أن يتفاعل مع مركب أو أكثر من مركبات العناصر الانتقالية transition metals للحصول على حفازات فائقة الفاعلية في بلمرة الاوليفينات .

وطبقاً لذلك ، فإن الجانب الأول من هذا الاختراع يتعلق بطريقة لتحضير حفاز لبلمرة الاوليفينات يحتوي على مغنسيوم magnesium وكلور chlorine والومينيوم aluminium ومعدن انتقالي transition metal واحد على الأقل ، ويكون الحفاز في هيئة مستحلب في مخفف خامل inert diluent ، وتتضمن الطريقة ما يلي :

(١) ملامسة ثنائي الكيل مغنسيوم magnesium dialkyl وثلاثي كلوريد الالومينيوم aluminium trichloride في مخفف خامل ، بنسبة مولارية تساوي أو تساوي تقريباً ٢ : ١ ، عند درجة حرارة أعلى من ١٠٥°م للحصول على حفاز خام في هيئة مستحلب غروي colloidal emulsion في المخفف diluent المستعمل .

(٢) ملامسة المستحلب الخام emulsioned precursor المذكور مع مركب لمعدن انتقالي واحد على الأقل لتكوين حفاز في هيئة مستحلب .

ثنائي الكيالات المغنسيوم magnesium dialkyls الممكن استخدامها في الخطوة (١) للطريقة هي مركبات يمكن تعريفها بالصيغة $MgR'R''$ حيث R' و R'' اما متماثلتين أو مختلفتين وتمثل كل منهما استقلالياً مجموعة الكيل alkyl group اما خطية أو متفرعة وتحتوي على ١ - ١٠ ذرات كربون carbon . وتشمل النماذج الخاصة لثنائي الكيل المغنسيوم magnesium dialkyl كلاً من ثنائي ايثيل مغنسيوم magnesium diethyl و ايثيل بيوتيل مغنسيوم magnesium ethyl butyl وثنائي هكسيل مغنسيوم magnesium dihexyl وبيوتيل أوكتيل مغنسيوم magnesium butyl octyl وثنائي أوكتيل مغنسيوم magnesium dioctyl . الهاليدات halides المقابلة ، على سبيل المثال ، الكلوريدات chlorides لالكيالات المغنسيوم magnesium dialkyl يمكن استخدامها أيضاً .

١٠. والمخففات الملائمة لهذا الغرض هي مخففات عضوية سائلة organic diluents في ظروف التشغيل وخاملة بالنسبة لكواشف ثنائي الكيل المغنسيوم magnesium dialkyl و كلوريد الالومينيوم aluminium chloride . ويمكن اختيارها في العادة من الهيدروكربونات الاليفاتية aliphatic hydrocarbons أو زيوت السيليكون silicon oils .

١٥. وقد وجد بنحو خاص أن ملامسة ثنائي الكيل المغنسيوم magnesium dialkyl مع ثلاثي كلوريد الالومينيوم aluminium trichloride في مخفف حامل inert diluent ذي لزوجة متوسطة أو منخفضة وعند حرارة تساوي $105^{\circ}C$ تقريباً ، وعموماً بين $70^{\circ}C$ و $100^{\circ}C$ ، لمدة ٠,٥ - ٣ ساعات تقريباً في الخطوة (١) من الطريقة ، تؤدي إلى الحصول على معلق يحتوي على كلوريد المغنسيوم magnesium chloride الصلد المتبلور في حبيبات متجانسة يتراوح قطر البللورة من عدة ميكرونات إلى ١ مم وفقاً لتركيز الكواشف والهيئة الهندسية للمفاعل ولزوجة وسط التعليق ، وأكثر عمومية ، لديناميكية تدفق النظام .

عند إجراء التلامس بين ثنائي الكيل المغنسيوم magnesium dialkyl و ثلاثي كلوريد الالومينيوم aluminium trichloride عند درجة حرارة تزيد عن $105^{\circ}C$ وعموماً $110 - 150^{\circ}C$ لفترة ٠,٥ - ٣ ساعات تقريباً ، يحدث تحول كامل وغير عكسي في الحالة

الفيزيائية للمخلوط الذي يكون معلقاً مشتمت بشكل متزايد يقارب حدود المستحلب المكون من قطرات دقيقة للغاية بأبعاد مجهرية في المخفف المستعمل .

ولا تعتمد استقرارية ذلك المستحلب على التقليب مطلقاً أو على الحرارة المستخدمة (إلى -٢٠م° على الأقل) أو على مدة التخزين قبل الاستخدام .

٥ ووفقاً لهذا الاختراع فإن المستحلب الناتج يستخدم كخام لتحضير حفازات نشطة في بلمرة الاوليفينات. ولذلك الغرض ، فإن المستحلب يلامس ويفاعل في الخطوة (٢) من الطريقة مع مركب واحد على الأقل من المعادن الانتقالية حيث يختار في العادة من بين الهاليدات halides ، وخاصة الكلوريدات chlorides ، الكوكسيدات alkoxides وخاصة المحتوية على ٢ - ٤ ذرات كربون C_١-C_٤ وهالوجينات الألكوكسيدات halogenalkoxides وخاصة ١٠ كلورو الكوكسيدات التيتانيوم والزركونيوم والهفنيوم والفانديوم chloroalkoxides of titanium, zirconium, hafnium and vanadium . ومن نماذج المركبات المفضلة لذلك الغرض كل من رباعي كلوريد التيتانيوم titanium tetrachloride ورباعي كلوريد الزركونيوم zirconium tetrachloride ورباعي كلوريد الهفنيوم hafnium tetrachloride وأكسي كلوريد الفانديوم vanadium oxychloride .

١٥ يجرى التفاعل بين المستحلب ومركب المعدن الانتقالي عادة بنسبة ذرية بين المغنسيوم magnesium والمعدن الانتقالي تتراوح بين ١ : ٣٠ و ١ : ٠,٥ ويفضل بين ٢٠ : ١ - ٢٥ : ١ . بالإضافة إلى ذلك فإن التفاعل يجرى عند درجة حرارة تتراوح بين ٥٠ و ١٢٠م° ويفضل ٦٠ - ٩٠م° ولمدة ٠,٥ - ٤ ساعات ويفضل ١ - ٢ ساعة للحصول على حفاز في هيئة مستحلب ، وفقاً لنوع الخام المستخدم . وتحتوي الحفازات ٢٠ الناتجة عموماً على المغنسيوم magnesium ومعدن انتقالي والالومينيوم aluminium والكلور chlor بنسبة ذرية تتراوح بين ٤ - ٢٥ : ١ : ١٠ - ٥٠ : ٤٠ - ١٥٠ .

وفي حالة المحفز المستحلب catalytic emulsions ، فإنه يمكن فصل الصلبد عن المخفف عند نهاية الخطوة (٢) . في الطريقة المفضلة ، فإن مستحلبات الحفاز تستخدم مباشرة في عمليات

البلمرة نظراً لمزاياها التي تضيفها عليها هيئتها الفيزيائية والتي تساعد على تغذيتها في مضخات السائل وبالتالي تبسيط معدات المصنع .

عندما يرغب في حفاز نشط للبلمرة النوعية الفراغية للالفا - اوليفينات فإن الخطوة (٢) من الطريقة تجرى في وجود قاعدة لويس (أو مانح الكترولونات داخلي) . وبالامكان اختيار قاعدة لويس Lewis base تلك من بين الاثيرات ethers والامينات amines والاسترات esters والكحولات alcoholats ومركبات السيلانيك silanic compounds والكيونونات ketones والفوسفوراميدات phosphoramides .

تستخدم حفازات هذا الاختراع في طريق البلمرة (المشاركة) للالفا - اوليفينات ، متحدة مع حفاز مشارك يختار عادة من بين ثلاثي الكيل والالومينيوم aluminium trialkyls وهاليدات halides (الكلوريدات chlorides خصوصاً) الكيل الالومينيوم aluminium alkyl ، المحتوية على ١ - ٦ ذرات كربون في الجزء الالكيلي . ومن ضمن تلك المركبات تفضل ثلاثي الكيلات الالومينيوم aluminium trialkyls مثل ثلاثي اثيل الومينيوم aluminium triethyl وثلاثي ايزوبوتيل الومينيوم aluminium triisobutyle وثلاثي هكسيل الومينيوم aluminium trihexyl .

تتراوح النسبة الذرية بين الالومينيوم aluminium (في الحفاز المشارك) والتيتانيوم titanium (في الحفاز) بين ٠,٥ : ١ إلى ١٠٠ : ١ ويفضل ٥٠ : ١ إلى ٢٠٠ : ١ . وفي حالة البلمرة الفراغية النوعية للالفا - اوليفينات يمكن تعقيد المحفز المشارك مع مركب مانح للالكترولونات مثل الكوكسي سيلان silane alkoxy كثنائي ميثوكسي ثنائي فينيل سيلان dimethoxy diphenyl silane .

وتبعاً لنوعية التركيب فانه بالامكان استخدام حفازات هذا الاختراع في انتاج بوليمرات polymers وبوليمرات مشاركة copolymers من الاثيلين ethylene والبروبيلين propylene والبيوتين-١ ١-butene و ٤-ميثيل-١-pentene - methyl-١ و هكسين-١ ١-hexene ، وذلك بطرق تجرى في مستحلب emulsion في مخفف حامل inert diluent أو في محلول بطرق تجرى عند درجات حرارة مرتفعة وضغط كبير في مفاعلات أنبوبية أو وعائية .

الوصف التفصيلي

توضح النماذج التجريبية التالية هذا الاختراع بشكل أفضل .

المثال ١

تحضير خام الحفاز

٥ يشحن ٢١٦ مل من محلول ٢٠٪ وزناً من بيوتيل اوكتيل مغنسيوم magnesium butyl octyl في هبتان عادي n - heptane و ٢٠٠ مل هبتان عادي لامائي و ٥٠ جم ثلاثي كلوريد الالومينيوم aluminium trichloride في مفاعل سعته ١٠٠٠ مل تحت التقليب عند حرارة الغرفة .

١٠ يسخن المعلق المقلب تدريجياً خلال ساعة تقريباً إلى ٩٠°م ثم يترك عند هذه الدرجة لمدة ساعة واحدة . يلاحظ تغيير لوني في المعلق حيث يظهر صلب بلوري رمادي . يبرد المعلق إلى حرارة الغرفة وبعد غسل الصلب عدة مرات بـ هبتان عادي n - heptane لامائي يكون له التحليل التالي :

Mg = ٢٤,٥٪ وزن ، Cl = ٧٠,٢٪ وزن .

١٥ يستخدم ذلك الصلب الذي يتكون من كلوريد المغنسيوم magnesium chloride في صورة صلبة وبللورات منتظمة قطرها ١٠ ميكرون في المتوسط ، في معلق مع هبتان عادي n-heptane في تحضير الحفاز في النماذج التالية .

المثال ٢ (مقارن)

تحضير الحفاز

٢٠ يوضع ١٠٠ مل من المعلق في هبتان عادي n - heptane الذي حصل عليه في المثال ١ ، يحتوي على ٤,٥ جم من الصلب في قارورة ٢٥٠ مل مجهزة بقلاب ميكانيكي ثم يضاف ٥٠ جم من رباعي كلوريد التيتانيوم titanium tetrachloride بالتنقيط إلى القارورة عند درجة حرارة الغرفة . يسخن ذلك المعلق تدريجياً إلى ٩٠°م لمدة ساعة ثم يحتفظ به عند تلك الدرجة

لمدة ساعتين . يغسل الصلب الناتج من تلك المعالجة بـ هبتان عادي n - heptane عدة مرات عند ٩٠°م حتى يختفي التيتانيوم titanium من محلول الغسيل نهائياً .

يرد حيث يكون هذا الصلب له نتائج التحليل التالية :

Ti = ١,٣ ٪ ، وزن ، Mg = ٢٢,٧ ٪ ، وزن ، Cl = ٦٨,٤ ٪ ، وزن

٥ المثال ٣ (مقارن)

تحضير الحفاز

يوضع ١٠٠ مل من المعلق في هبتان عادي n - heptane الناتج من المثال ١ ، يحتوي على ٤,٥ جم من الصلب في قارورة ٢٥٠ مل بمجهزة بقلاب ميكانيكي ثم يضاف ٠,٨ جم من رباعي كلوريد التيتانيوم titanium tetrachloride بالتنقيط عند درجة حرارة الغرفة . يسخن المعلق تدريجياً إلى ٦٠°م خلال نصف ساعة ثم يحتفظ به عند تلك الدرجة لمدة ساعتين إضافيتين .

عند هذه المرحلة يستبدل المبرد المكثف بعمود تقطير ثم تحفظ الحرارة ثابتة حتى يتم التخلص نهائياً من هكسان عادي n-hexane حيث يحصل عندئذ على حفاز مجفف له التحاليل التالية :

Ti = ٢,٩ ٪ ، وزن ، Mg = ١٥,٤ ٪ ، وزن ، Cl = ٥١,٥ ٪ ، وزن

١٥ المثال ٤ (مقارن)

اختبار بلمرة

تشحن النواتج التالية على هذا الترتيب ، في مفاعل سعته ٥ لترات تحت التقليب :

٢٠ ١٩٠٠ مل من هكسان عادي لامائي anhydrous n-hexane و ٠,٥ جم من ثلاثي ايثيل الومينيوم aluminium triethyl كحفاز مشارك co-catalyst و ٠,٠٧ جم من الحفاز المحضر في المثال ٢ . وهكذا تصبح النسبة الذرية بين الالومينيوم aluminium في الحفاز المشارك والتيتانيوم titanium في الحفاز ٢٠٠ : ١ . يسخن المفاعل إلى ٨٥°م، ثم يضغط بالهيدروجين إلى نحو ٥ جوي ويغذى بالايثيلين ethylene إلى ٩ جوي (النسبة المولارية للهيدروجين /

ايثيلين ethylene = ١:١) . يحافظ على الضغط الساعيتين التاليتين ثابتاً مع تغذية الايثيلين ethylene باستمرار .

عند نهاية هذه الفترة توقف البلمرة بشحن ٢٠ مل من ١٠٪ وزناً من محلول كحولي alcohol solution من الإيونول ionol (٢,٦ - ثنائي t- بيوتيل - بارا - كريسول di-t-butyl-p- ٢,٦ - cresol) في المفاعل .

يحصل على ٤٨٠ جم من البولي ايثيلين polyethylene بانتاجية ٦,٤ كجم ، مقدرة بالكيلو جرام الواحد من البولي ايثيلين polyethylene لكل جرام من الحفاز وبعائد قدره ٤٩١ كجم ، مقدر بالكيلو جرام من البولي ايثيلي polyethylene لكل جرام من التيتانيوم titanium في الحفاز . ويتميز البوليمر الناتج بالمواصفات الآتية :

١٠ دليل الانصهار (١٩٠ م ، ٢,١٦ كجم) = ٢,٨ جم / ١٠ (ASTM D١٢٣٨) .

دليل الانصهار (١٩٠ م ، ٢١,٦ كجم) = ٨٥,٧ جم / ١٠ (ASTM D١٢٣٨) .

دليل الانصهار ٢١,٦ / دليل الانصهار ٢,١٦ = ٣٠,٦ .

الكثافة عند ٢٣ م = ٠,٩٦٣ (ASTM D١٥٠٥) .

معدل القطر = ١٨٠ ميكرومتر

١٥ المثال ٥ (مقارن)

اختبار بلمرة

تستخدم ذات الطريقة الموصوفة في المثال ٤ ، مع استعمال ١,٠ جم من ثلاثي ايثيل

الومينيوم aluminium triethyl كحفاز مشارك و ٠,٢١ جم من الحفاز المحضر في المثال ٣ .

تبلغ النسبة الذرية بين الالومينيوم aluminium في الحفاز المشارك والتيتانيوم titanium في

٢٠ الحفاز ١٠٠ : ١ .

يحصل على ١,٢٢٤ جم من البولي ايثيلين polyethylene بانتاجية ٥,٨ كجم ، مقدرة

بالكجم من بولي ايثيلين polyethylene لكل جم من الحفاز وبعائد ٤١٦ كجم ، مقدر

بالكيلوجرام من البولي ايثيلين polyethylene لكل جم من التيتانيوم titanium في الحفاز . ٢٤١

يتميز البوليمر الناتج بالمواصفات التالية :

دليل الانصهار (١٩٠ م، ٢,١٦ كجم) = ٢,٢ جم / ١٠ (ASTM D١٢٣٨) .

دليل الانصهار (١٩٠ م، ٢١,٦ كجم) = ٦٩,٦ جم / ١٠ (ASTM D١٢٣٨) .

دليل الانصهار ٢١,٦ / دليل انصهار ٢,١٦ = ٣١,٦ .

الكثافة عند ٢٣ م° = ٠,٩٦١ (ASTM D١٥١٥) .

القطر المتوسط = ٣١٠ ميكرون .

المثال ٦

تحضير خام الحفاز في مستحلب

١٠ يشحن ١٠٨ مل من محلول ٢٠٪ وزنا من بيوتيل اوكتيل المغنسيوم magnesium butyl octyl في هبتان عادي n-heptane و ١٥٠ مل من ايزوبار ISOPAR L L (منتج تجاري ، خليط من ايزوباراينات isoparaffins ١٤-١٠ C) عند درجة حرارة الغرفة في مفاعل سعة ٥٠٠ مل مع التقليب . يسخن المحلول الناتج إلى ٩٨ م° ثم يقطر هبتان عادي n-heptane بالكامل .

١٥ بعد التبريد الى درجة حرارة الغرفة ، يضاف ٢٥ جم من ثلاثي كلوريد الالمينيوم aluminium trichloride ويقلب المعلق ويسخن تدريجياً خلال ساعة واحدة إلى ١٢٥ م° . وعند هذه المرحلة يتغير لون المخلوط مع التقليب الشديد حيث يتكون مستحلب رمادي باهت ثابت لمدة من الزمن .

المثال ٧

تحضير الحفاز

٢٠ يوضع ٣٠٠ مل من المستحلب المحضر في المثال ٦ ويحتوي على ٠,٠٨٥ مول من المغنسيوم magnesium في قارورة سعة ٥٠٠ مل بمهزة بقلاب ميكانيكي ، ثم يضاف ١,٠ مل من رباعي كلوريد التيتانيوم titanium tetrachloride عند درجة حرارة الغرفة (النسبة الذرية

للمغنسيوم magnesium / تيتانيوم titanium = ١٠ : ١) . تسخن القارورة تدريجياً إلى ٦٠°م لمدة نصف ساعة ثم تستمر عند تلك الدرجة لساعتين آخرين . عند نهاية تلك المدة ، تبرد القارورة إلى درجة حرارة الغرفة فيحصل على مستحلب بنفسجي يحتوي على ما يلي بالنسب الذرية :

٥ Mg (٨,٨) ، Ti (١) ، Al (١٦,٠) ، Cl (٥٠,٦)

المثال ٨

اختبار بلمرة

تشحن النواتج التالية على هذا الترتيب في مفاعل مقلب سعته ٥ لترات : ١٩٠٠ مل من هكسان عادي n-hexane لامائي و ٠,٥ جم من ثلاثي ايثيل الالومينيوم aluminium triethyl كحفاز مشارك و ١,٥ مل من المستحلب الناتج في المثال ٧ ، يحتوي على ٠,٠٤ مول من التيتانيوم titanium . وهكذا تصبح النسبة الذرية بين الالومينيوم aluminium في الحفاز المشارك والتيتانيوم titanium بالحفاز = ١٠٠ : ١ . يسخن المفاعل إلى ٨٥°م ثم يضغط بالهيدروجين إلى نحو ٥ جوي ويغذي بالايثيلين ethylene إلى ٩ جوي (النسبة المولارية للهيدروجين / ايثيلين ethylene = ١/١) . يحافظ على الضغط خلال ساعتين ثابتاً مع تغذية الايثيلين ethylene . ١٥

يحصل على ١٣٥ جم من البولي ايثيلين polyethylene بعائد قدره ٧٠,٣ كجم ، مقدراً بالكيلوجرام من البولي ايثيلين polyethylene لكل جرام من التيتانيوم titanium في المستحلب . يتميز البوليمر الناتج بالموصفات الآتية :

٢٠ دليل الانصهار (١٩٠°م، ٢,١٦ كجم) = ١,٤ جم / ١٠ (ASTM D١٢٣٨) .

٢٠ دليل الانصهار (١٩٠°م، ٢١,٦ كجم) = ٣٥,٧ جم / ١٠ (ASTM D١٢٣٨) .

دليل الانصهار ٢١,٦ / دليل الانصهار ٢,١٦ = ٢٥,٥ .

الكثافة عند ٢٣°م = ٠,٩٦٢ (ASTM D١٥٠٥) .

متوسط القطر = ٦٠٠ ميكرون .

المثال ٩

تستخدم عينة مستحلب الحفاز الناتج في المثال ٧ في اختبار بلمرة الايثيلين ethylene / بيوتين butene المشتركة عند ضغط عالٍ في مفاعل وعائي ومع استخدام ثلاثي ايثيل الومينيوم aluminium triethyl كحفاز مشارك ، بنسبة ذرية بين الالومينيوم aluminium والتيتانيوم titanium = ١ : ١٠ .

وظروف الاختبار هي كالتالي :

درجة الحرارة = ١٥٠ م° .

الضغط الكلي = ١,٢ بار .

زمن البقاء = ٥٠ ثانية .

١٠ . النسبة المولية للايثيلين ethylene / بيوتين butane = ١ : ١ .

يحصل على عائد قدره ١٥٦ مقدراً بالكيلو جرام من البوليمر المشترك لكل جرام من التيتانيوم titanium ، كما يتصف البوليمر المشترك الناتج بالخصائص الآتية :

دليل الانصهار (١٩٠ م° ، ٢,١٦ كجم) = ٣,٠ جم / ١٠ (ASTM D١٢٣٨) .

الكثافة عند ٢٣ م° = ٠,٩٣٠ (ASTM D١٥٠٥) .

المثال ١٥

تحضير الحفاز

يوضع ٣٠٠ مل من المستحلب المحضر كما في المثال ٦ ويحتوي على ٠,١٩ مول من

المغنسيوم magnesium في قارورة سعة ٥٠٠ مل مجهزة بقلاب ميكانيكي ثم يضاف ٠,٢٥

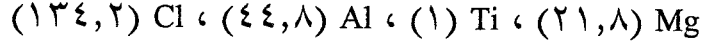
مل من رباعي كلوريد التيتانيوم titanium tetrachloride إلى القارورة ويستمر العمل في درجة

٢٠ حرارة الغرفة (النسبة الذرية للمغنسيوم magnesium / تيتانيوم titanium = ٢٠ : ١) .

تسخن القارورة تدريجياً خلال نصف ساعة إلى ٦٠ م° وتستمر تلك الدرجة لمدة ساعة

أخرى .

يبرد المخلووط عند هذه المرحلة إلى درجة حرارة الغرفة فيحصل على مستحلب بنفسجي يحتوي على النسب الذرية التالية :

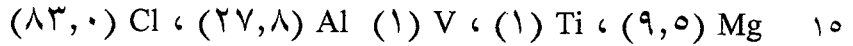


المثال ١١

٥ تحضير الحفاز

يوضع ٣٠٠ مل من المستحلب المحضر كما في المثال ٦ يحتوي على ٠,١٩ مول من المغنسيوم magnesium في قارورة سعة ٥٠٠ مل مجهزة بقلاب ميكانيكي ثم يضاف ٠,٤٥ مل من رباعي كلوريد التيتانيوم titanium tetrachloride و ٠,٤١ مل من اكسي كلوريد الفاناديوم vanadium oxychloride مع استمرار العمل في درجة حرارة الغرفة (النسبة الذرية للتيتانيوم titanium / فاناديوم vanadium = ١:١ والمغنسيوم magnesium / تيتانيوم titanium + فاناديوم vanadium = ١:٥). تسخن القارورة تدريجياً خلال نصف ساعة إلى ٦٠°م وتستمر عند تلك الحرارة لمدة ساعة إضافية .

وعند نهاية هذه الفترة تبرد القارورة إلى درجة حرارة الغرفة فيتكون مستحلب بنفسجي داكن ويحتوي على ما يلي بالنسب الذرية :



المثال ١٢

اختبار بلمرة

٢٠ تشحن النواتج التالية على هذا الترتيب ، في مفاعل مقلب سعته ٥ لترات : ١٩٠٠ مل من هبتان عادي n-heptane لامائي و ٠,٢٥ جم من ثلاثي ايثيل الالومينيوم aluminium triethyl كحفاز مشارك و ٢ مل من المستحلب الناتج في المثال ١٠ ، يحتوي على ٠,٠٢ مل مول من التيتانيوم titanium . وهكذا تصبح النسبة الذرية بين الالومينيوم aluminium في الحفاز المشارك والتيتانيوم titanium في المعلق ١٠٠ : ١ . يسخن المفاعل إلى ٨٥°م، ثم يضغط بالهيدروجين إلى ٥ جوي ويشحن بالايثيلين ethylene إلى ٩ جوي (النسبة المولارية

للهدروجين / ايثيلين ethylene = ١ : ١) . يحافظ على الضغط ثابتاً على مدى ساعتين مع تغذية الايثيلين ethylene .

يحصل على ٢٠٦ جم من البولي ايثيلين polyethylene بعائد ٢٢٦,٤ كجم ، مقدراً بالكيلوجرام من البولي ايثيلين polyethylene لكل جرام من التيتانيوم titanium في المستحلب .

٥ . يتميز البوليمر الناتج بما يلي :

. دليل الانصهار (١٩٠ م° ، ٢,١٦ كجم) = ١,٩٦ جم / ١٠ (ASTM D١٢٣٨) .

. دليل الانصهار (١٩٠ م° ، ٢١,٦ كجم) = ٦٥,٩ جم / ١٠ (ASTM D١٢٣٨) .

. دليل الانصهار ٢١,٦ / دليل الانصهار ٢,١٦ = ٣٣,٦ .

. الكثافة عند ٢٣ م° = ٠,٩٦٣ (ASTM D١٥٠٥) .

١٠. المثال ١٣

اختبار بلمرة

تشحن النواتج التالية على هذا الترتيب ، في مفاعل سعته ٥ لترات مع التقليب : ١٩٠٠ مل من هكسان عادي n-hexane لامائي و ٠,٥ جم من ثلاثي ايثيل الومينيوم aluminium triethyl كحفاز مشارك و ١,٢ مل من المستحلب الناتج في المثال ١١ ، يحتوي على ٠,٠٤ مل مول من التيتانيوم titanium .

تصبح النسبة الذرية بين الالومينيوم aluminium في الحفاز المشارك وبين التيتانيوم titanium في المعلق = ١٠٠ : ١ . يسخن المفاعل إلى ٨٥ م° ، ثم يضغط بالهدروجين إلى ٥ جوي ويغذى بالايثيلين ethylene إلى ٩ جوي (النسبة المولية للهدروجين / ايثيلين ethylene = ١ : ١) . يحافظ على الضغط ثابتاً لساعتين اضافيتين مع التغذية بالايثيلين ethylene .

٢٠ . يحصل على ٢٦٣ جم من البولي ايثيلين polyethylene بعائد ١٣٠,٨ كجم ، مقدراً بالكيلوجرام من بولي ايثيلين polyethylene لكل جرام من التيتانيوم titanium في المستحلب .

ويتميز البوليمر الناتج بالخصائص التالية :

- . دليل الانصهار (١٩٠ م، ٢,١٦ كجم) = ٠,٦٤ جم / ١٠ (ASTM D١٢٣٨)
- . دليل الانصهار (١٩٠ م، ٢١,٦ كجم) = ٢٢,٨ جم / ١٠ (ASTM D١٢٣٨)
- دليل الانصهار ٢١,٦ / دليل الانصهار ٢,١٦ = ٣٥,٦.
- . الكثافة عند ٢٣ م° = ٠,٩٦١ (ASTM D١٥٠٥)

عناصر الحماية

- ١ - طريقة لتحضير حفاز catalyst لبلمرة الأوليفينات polymerization of olefins ١
- ٢ يحتوي على المغنيسيوم magnesium والكلور chlorine والالومينيوم aluminium ، وواحد ٢
- ٣ على الأقل من العناصر الانتقالية transition metal ، ويكون هذا الحفاز catalyst في ٣
- ٤ صورته مستحلبه emulsified في مادة مخففة خامله inert diluent ، ويتميز باشماله على ٤
- ٥ الآتي : ٥
- ٦ (أ) عمل ملامسه ، في مادة مخففة خامله inert diluent ، لثنائي الكيل المغنيسيوم ٦
- ٧ magnesium dialkyl وثلثي كلوريد الالومينيوم aluminium trichloride ، بنسبه جزيئيه ٧
- ٨ تساوي أو تساوي تقريباً ٢ : ١ ، وعند درجة حرارة أعلى من ١٠٥°م ، لتكوين حفاز ٨
- ٩ catalyst خام في صورته مستحلب غروي colloidal emulsion في المادة المخففة diluent ٩
- ١٠ المستخدمة ؛ و ١٠
- ١١ (ب) عمل ملامسه للخام المستحلب emulsion المذكور مع مركب واحد على الأقل ١١
- ١٢ لمعدن انتقالي transition metal لتكوين حفاز catalyst في صورته مستحلب emulsion . ١٢

- ١ -٢ طريقة وفقاً لعنصر الحماية ١ ، يتميز بأن الكيل المغنيسيوم magnesium alkyl ١
- ٢ المذكور هو عبارة عن مركب من الصيغة $M R' R''$ حيث تكون R' ، و R'' متماثلتين ٢
- ٣ أو مختلفتين ، وتمثل كل منهما على حده مجموعته الكيل alkyl group خطية أو متفرعة ، ٣
- ٤ تحتوي ما بين ١ إلى ١٠ ذرات كربون . ٤

- ١ - ٣ طريقة وفقاً لعنصر الحماية ١ ، تتميز بان المادة المخففة الخاملة inert diluent ١
- ٢ المذكورة يتم اختيارها من هيدروكربونات أليفاتيه aliphatic hydrocarbons وزيوت ٢
- ٣ سيليكون silicon oils . ٣

- ١ -٤ طريقة وفقاً لعنصر الحماية ١ ، تتميز بأنه في الخطوة (أ) يتم تحضير مادة خام ١

٢ الحفاز catalyst في صورته مستحلب emulsion بالعمل عند درجة حرارة تتراوح بين
٣ ١١٠ و ١٥٠ م° ولفترة تتراوح بين ٠,٥ إلى حوالي ٣ ساعات .

١ ٥ - طريقة وفقاً لعنصر الحماية ١ ، يتميز بأنه في الخطوة (ب) تتم إضافة مركب
٢ واحد على الأقل لمعدن انتقالي transition metal ، ويتم اختياره من الهاليدات halides ،
٣ وخصوصاً الكلوريدات chlorides ، و الالكوكسيدات alkoxides ، وخصوصاً
٤ الالكوكسيدات alkoxides التي تضم عدداً من ذرات الكربون يتراوح بين ٢-
٥ ٤ (C_٢-C_٤) ، وهالوجينات لالكوكسيدات halogenalkoxides ، وخصوصاً مركبات
٦ كلوروالكوكسيد chloroalkoxides لـ التيتانيوم titanium ، والزركونيوم zirconium ،
٧ والهافنيوم hafnium والفاناديوم vanadium .

١ ٦ - طريقة وفقاً لعنصر الحماية ٥ ، تتميز بأن مركب المعدن الانتقالي transition metal
٢ يتم اختياره من رباعي كلوريد التيتانيوم titanium tetrachloride ورباعي كلوريد
٣ الزركونيوم zirconium tetrachloride ورباعي كلوريد الهافنيوم hafnium tetrachloride
٤ واکسي كلوريد الفاناديوم vanadium oxychloride .

١ ٧ - طريقة وفقاً لعنصر الحماية ١ ، تتميز بأنه يتم تنفيذ الخطوة (ب) باستخدام نسبه
٢ ذرية بين المغنيسيوم magnesium والمعدن الانتقالي transition metal تتراوح بين ٣٠ : ١
٣ إلى ٠,٥ : ١ ويفضل أن تتراوح بين ٢٠ : ١ إلى ٢٥ : ١ ، وعند درجة حرارة تتراوح
٤ بين ٥٠ إلى ١٢٠ م° ، ويفضل أن تتراوح بين ٦٠ و ٩٠ م° ، ولفترة تتراوح بين ٠,٥ إلى
٥ ٤ ساعات ويفضل أن تتراوح بين ساعة واحدة الى ساعتين .

١ ٨ - طريقة وفقاً لعنصر الحماية ١ تتميز بأنه يتم تنفيذ الخطوة (ب) في وجود قاعدة
٢ لويس (Lewis base) يتم اختيارها من الإثيرات ethers ، والأمينات amines ، والإسترات
٣ esters ، والكحولات alcoholates ، ومركبات السيلانيك silane compounds ،

- ٤ والكيتونات ketones و اميدات الفسفور phosphoramides .
- ١ ٩- طريقة وفقاً لعنصر الحماية ١ ، تتميز بأنه في الحفاز catalyst ، يتواجد المغنيسيوم
٢ magnesium ، والمعدن الانتقالي transition metal ، والألومنيوم aluminium ، والكلور
٣ chlorine بالنسب الذرية الآتية : ٤-٢٥ : ١ : ١٠-٥٠ : ٤٠-١٥٠ .
- ١ ١٠ - طريقة للبلمره المشتركة للألفا اوليفينات α - olefins ، تتميز باستخدام حفاز
٢ البلمره polymerization catalyst الذي تم الحصول عليه طبقاً للإجراء المذكور في عناصر
٣ الحماية من ١ الى ٩ ، وذلك مع حفاز catalyst مشارك يتم اختياره من ثلاثي الكيل
٤ الألومنيوم aluminium trialkyls ، وكلوريدات الكيل الألومنيوم aluminium alkyl
٥ chlorides التي تحتوي على عدد يتراوح بين ١ إلى ٦ ذرات كربون في جزء الكيل
٦ alkyl ، ويفضل ثلاثي ايثل الالومنيوم aluminium triethyl أو ثلاثي بيوتيل الالومنيوم
٧ aluminium tributyl ، أو ثلاثي ايزوبيوتل الالومنيوم aluminium triisobutyle ، أو ثلاثي
٨ هكسيل الألومنيوم aluminium trihexyl .
- ١ ١١- طريقة وفقاً لعنصر الحماية ١٠ ، تتميز بأن الحفاز المشارك co-catalyst يكون في
٢ صورته مُعقَّده مع مركب مانح للإلكترونات ، ويفضل أن يكون الكوكسي سيلان
٣ .alkoxy silane
- ١ ١٢- طريقة وفقاً لأي من عنصري الحماية ١٠ أو ١١ ، تتميز بأن الألفا - اوليفينات
٢ α -olefins المطلوب بلمرتها بلمرة مشتركة co-polymerized يتم اختيارها من الايثيلين
٣ ethylene ، والبروبلين propylene ، والبيوتين ١-١ butene ، و ٤- ميثيل -١-
٤ بنتين methyl -١- pentene ، والهكسين ١-١ hexene .