مدينة الملك عبدالعزيز للعلوم والتقنية KACST

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

[11] رقم البراءة: ٣٦٨٦
[45] تاريخ المنح: ١٤٣٥/١٢/٢٨ هـ
الموافق: ٢٠١٤/١٠/٢٢ م

[12] براءة اختراع

[72] اسم المخترع: ويلي لي، زيانزهي زيا، يوكسيانج ليو، جيجوي زهانج، سوزهين كياو، جين زهاو، بينج جاو، زينشينج وانج، يانج تان، لينا يانج، زهيهوي زهانج، رويلين دوان، رينكي بينج

[73] مالك البراءة: تشاينا بيتروليوم آند كيميكال كوربوريشن
عنوانه: ٦ ايه، هيوكسن إيست ستريت، تشاويانغ ديستركت، بيجين ١٠٠٠٢٩، الصين
جنسيته: صينية

[74] الوكيل: ناصر علي كدسة

[21] رقم الطلب: ١١٠٣١٠٧٧٣

[22] تاريخ الإيداع: ١٤٣١/١١/٠٨ هـ
الموافق: ٢٠١٠/١٠/١٦ م

[30] بيانات الأسبقية:

CN	٢٠٠٩١٠٢٣٥٥٦٢.٣	٢٠٠٩/١٠/١٦م
CN	٢٠٠٩١٠٢٣٥٥٦٣.٨	٢٠٠٩/١٠/١٦م
CN	٢٠٠٩١٠٢٣٥٥٦٤.٢	٢٠٠٩/١٠/١٦م
CN	٢٠٠٩١٠٢٣٥٥٦٥.٧	٢٠٠٩/١٠/١٦م
CN	٢٠١٠١٠٥٠٦٨٨.٤	٢٠١٠/١٠/١٤م

[51] التصنيف الدولي (IPC^8):
C08F 010/000, C08F 004/000

[56] المراجع:

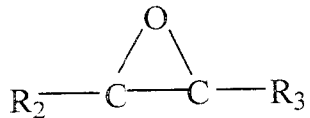
CN	١٦١١٥١٦	٢٠٠٥/٠٥/٠٤م
CN	١٦١١٥١٧	٢٠٠٥/٠٥/٠٤م

اسم الفاحص: عبدالله بن سعد العبدالجبار

[54] اسم الاختراع: مكون حفاز لبلمرة الأولفين وحفاز يشتمل عليه

Catalyst component for olefin polymerization and catalyst comprising the same

[57] الملخص: يتعلق الاختراع الحالي بمكون حفاز catalyst component لإجراء olefin polymerization، تشتمل على منتج تفاعل من: (١) مادة حاملة كروية spheric carrier؛ (٢) مركب titanium؛ واختياريا، (٣) مانح إلكترون، حيث تشتمل المادة الحاملة الكروية spheric carrier على منتج تفاعل واحد من المكونات التالية على الأقل: (i) magnesium halide متمثل في الصيغة العامة $MgX_{2-n}R_n$، حيث يكون X هو، على حدة، chloride أو bromide، R هو، على حدة، C_1-C_{14} alkyl، C_6-C_{14} aryl، alkoxy، أو C_6-C_{14} aryloxy، وn هو صفر أو ١؛ (ب) مركب alcohol؛ و(جـ) مركب epoxy متمثل في الصيغة العامة (I)، حيث يكون R_2 وR_3 هما، كل على حدة، hydrogen، alkyl خطي أو متفرع C_1-C_5، أو haloalkyl خطي أو متفرع C_1-C_5. عند الاستخدام في إجراء olefin polymerization، بالتحديد في إجراء propylene polymerization، يحقق المكون الحفزي للاختراع واحد على الأقل من التأثيرات المطلوبة التالية: نشاط حفزي عالي للحفاز، خصوصية فراغية عالية للحفاز، استجابة hydrogen جيدة للحفاز، انتظام فراغي عالي لأجل polymer له مؤشر انصهار عالي، ومحتوى قليل من دقائق polymer.



(I)

عدد عناصر الحماية (١٥)، عدد الأشكال (٦)

مكون حفاز لبلمرة الأولفين وحفاز يشتمل عليه

Catalyst component for olefin polymerization and catalyst comprising the same

الوصف الكامل

خلفية الاختراع

يتعلق الاختراع الحالي بمكون حفاز كروي لأجل olefin polymerization، حفاز يشتمل على مكون الحفاز (catalyst component)، واستخدام الحفاز في olefin polymerization $CH_2=CHR$، حيث R هو hydrogen أو C_{1-12} alkyl، وبصفة خاصة أكثر، بمكون حفاز يمكن الحصول عليه بتفاعل حامل (carrier) مركب يحتوي على magnesium كروي مع مركب titanium ومركب مانح إلكترون (electron donor) اختياري، وباستخدام مكون الحفاز.

إن مكونات الحفاز المشتملة على مركب titanium ومركب مانح إلكترون مدعم على مادة حاملة magnesium halide نشطة تكون معروفة في الفن. إن المادة الحاملة magnesium halide نشطة معتادة عبارة عن مادة مجمعة من magnesium halide و alcohol، بصفة عامة في شكل جسيمات كروية. يمكن الحصول على الحفازات الكروية بتفاعل مادة حاملة مجمعة magnesium halide-alcohol مع مركب titanium، مثل titanium halide، ومركب مانح إلكترون. عند الاستخدام في olefin polymerization، تحديدا في propylene polymerization، تثبط هذه الحفازات نشاطات polymerization عالية وانتقائيات فراغية عالية (stereospecificities)، وتكون polymers الناتجة لها شكل جسيم جيد.

إن المواد الحاملة المجمعة magnesium halide-alcohol المعلن عنها تشتمل بصفة عامة على magnesium dichloride و alcohol فقط. تشتمل إضافيا بعض المواد الحاملة المجمعة magnesium halide-alcohol المعلن عنها على كميات قليلة من الماء. يمكن تحضير هذه المواد الحاملة المجمعة magnesium halide-alcohol بواسطة عمليات معروفة، مثل عملية التجفيف بالرش، عملية التبريد بالرش، عملية الانبثاق تحت ضغط عالي، أو عملية التقليب بسرعة عالية. انظر، مثلا، طلب البراءة الامريكي رقم ٤٤٢١٦٧٤ ، ٤٤٦٩٦٤٨ ، الطلب الدولي رقم ٨٧٠٧٦٢٠ ، ٩٣١١١٦٦ ، طلب البراءة الامريكي رقم ٥١٠٠٨٤٩ ، ٦٠٢٠٢٧٩ ، ٤٣٩٩٠٥٤، الطلب الاوروبي رقم ٠٣٩٥٣٨٣ ، وطلب البراءة الامريكي رقم ٦١٢٧٣٠٤ ، ٦٣٢٣١٥٢.

تكشف طلبات براءات الاختراع الصينية رقم ١٦١١٥١٦ (أ) و ١٦١١٥١٧ (أ) عن عملية لبلمرة أو بلمرة تساهمية لأجل ethylene، تشمل هذه العملية إجراء بلمرة ملاط ethylene و-C_3 C_8 alpha-olefin واحد على الأقل في وجود حفاز في مفاعل حلقة، حيث يشمل الحفاز منتج تفاعل من مكون حفاز titanium ومكون ألومنيوم عضوي.

الوصف العام للاختراع

بعد إمعان الدراسة، وجد المخترعون أن مركب magnesium دقائقي جديد يمكن الحصول عليه بتفاعل محلول مادة مجمعة magnesium halide-alcohol مع مركب epoxy. يمكن أن يستخدم مركب magnesium الدقائقي كمادة حاملة لتتفاعل مع مركب titanium ومانح إلكترون داخلي اختياري، بذلك يتوفر مكون حفاز لأجل olefin polymerization. على هذا الأساس، تم إجراء الاختراع الحالي.

إن غرض الاختراع هو توفير مكون حفاز كروي معتمد على titanium مدعم على المادة الحاملة لمركب magnesium الجديدة.

إن غرض إضافي للاختراع هو توفير عملية لتحضير مكون الحفاز طبقا للاختراع.

إن غرض إضافي أيضا للاختراع هو توفير حفاز لأجل olefin polymerization، يشتمل على منتج تفاعل لمكون الحفاز، مركب alkyl aluminum كحفاز تساهمي ومانح إلكترون خارجي اختياري.

إن غرض إضافي أيضا للاختراع هو توفير عملية لأجل polymerizing olefin(s)، تشتمل على اتصال olefin واحد من الصيغة CH_2=CHR، حيث يكون R هو hydrogen أو C_{1-12} alkyl، وmonomer تساهمي اختياري مع حفاز الاختراع تحت شروط polymerization، لتشكيل olefin polymer؛ واسترجاع polymer الناتج.

إن عملية تحضير مكون حفاز الاختراع بسيطة وسهلة، ويكون لمكون الحفاز الناتج مقاس جسيم وشكل جسيم يمكن التحكم فيهما. عند الاستخدام في olefin polymerization، تحديدا في propylene polymerization، يحقق حفاز الاختراع على الأقل واحد من التأثيرات المطلوبة التالية: نشاط حفازي عالي للحفاز، انتقائية فراغية عالية للحفاز، استجابة hydrogen جيدة للحفاز، تنظيم فراغي عالي لأجل polymer له مؤشر انصهار عالي، ومحتوى منخفض من دقائق polymer.

شرح مختصر للرسومات

شكل ١ يبين منحنى DSC للمادة الحاملة المحضرة في مثال ١.

شكل ٢ يبين منحنى DSC للمادة المجمعة magnesium dichloride-ethanol المعروفة من الصيغة $MgCl_2 \cdot 2.7C_2H_5OH$.

شكل ٣ يبين نمط حيود أشعة X للمادة الحاملة المحضرة في مثال ١.

شكل ٤ يبين نمط حيود أشعة X للمادة المجمعة magnesium dichloride-ethanol المعروفة من الصيغة $MgCl_2 \cdot 2.7C_2H_5OH$.

شكل ٥ يبين أنماط حيود أشعة X لمواد حاملة متعددة، حيث يكون a هو واحد لأجل $MgCl_2$؛ b هو واحد لأجل $MgCl_2 \cdot 2.7C_2H_5OH$؛ c هو واحد لأجل diethoxy magnesium؛ و d هو واحد لأجل المادة الحاملة الحالية.

شكل ٦ يبين صورة مجهرية للمادة الحاملة المحضرة في مثال ١.

الوصف التفصيلي

يعد المصطلح polymerization كما هو مستخدم هنا ليتضمن polymerization متماثلة و polymerization تساهمية. يعد المصطلح (polymer) كما هو مستخدم هنا ليتضمن polymer متماثل، polymer تساهمي و polymer ثالثي.

كما هو مستخدم هنا يعد المصطلح "مكون حفاز (catalyst component)" يعني مكون حفاز رئيسي أو مصدر حفاز (procatalyst)، الذي مع حفاز تساهمي تقليدي مثل مركب alkyl aluminum ومانح إلكترون خارجي اختياري يشكل الحفاز من أجل olefin polymerization.

كما هو مستخدم هنا، يعني المصطلح "مادة حاملة كروية (spheric carrier)" أن جسيمات المادة الحاملة لها شكل جسيم شبه كروي، ولكن لا يعني هذا أن جسيمات المادة الحاملة في شكل كروي تام. بالمثل، كما هو مستخدم هنا، يعني المصطلح "مكون حفاز كروي (spheric catalyst component) أو "حفاز كروي (spheric catalyst)" أن جسيمات مكون الحفاز أو جسيمات الحفاز لها شكل جسيم شبه كروي، لكن ليس بالضرورة أن تكون جسيمات مكون الحفاز أو جسيمات الحفاز في شكل كروي تام.

في جانب أول، يوفر الاختراع الحالي مكون حفاز من أجل olefin polymerization، يشمل مكون تفاعل من:

(١) مادة حاملة كروية؛

(٢) مركب titanium؛ و

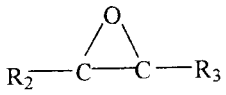
واختياريًا (٣) مانح إلكترون،

حيث تشمل المادة الحاملة كروية الشكل منتج تفاعل من على الأقل المكونات التالية:

(أ) يتمثل magnesium halide بالصيغة العامة $MgX_{2-n}R_n$، حيث X هو على حدة chloride أو bromide، و R هو على حدة C_1-C_{14} alkyl، C_6-C_{14} aryl، C_1-C_{14} alkoxy، أو C_6-C_{14} aryloxy، و n تكون صفر أو ١؛

(ب) مركب lacohol، يفضل مركب alcohol يتمثل بالصيغة العامة R_1OH، حيث R_1 تكون C_1-C_{12} alkyl، C_3-C_{10} cycloalkyl أو C_6-C_{10} aryl ويفضل C_1-C_8 alkyl؛ و

(جـ) مركب epoxy يتثمل بالصيغة العامة (I):



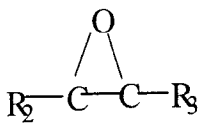
(I)

حيث R_2 و R_3 كل على حدة hydrogen، C_1-C_5 alkyl خطي أو متفرع، C_1-C_5 haloalkyl خطي أو متفرع، ويفضل hydrogen، C_1-C_3 alkyl أو C_1-C_3 haloalkyl.

يجوز تحضير المادة الحاملة الكروية المستخدمة في تحضير مكون حفاز من الاختراع الحالي عن طريق عملية تشمل:

(أ) خلط magnesium halide من الصيغة العامة $MgX_{2-n}R_n$، مركب alcohol ووسط سائل خامل اختياري في وعاء، يفضل في وعاء مغلق، تسخين الخليط الناتج إلى درجة حرارة من ٣٠ إلى ١٦٠°مئوية وتركه ليتفاعل، ليشكل محلول مجمع magnesium halide-alcohol؛ و

(ب) تفاعل المحلول المجمع magnesium halide-alcohol مع مركب epoxy من الصيغة العامة (I)،



(I)

عند درجة حرارة من ٣٠ إلى ١٦٠°مئوية، لتشكيل المادة الحاملة الكروية، حيث R، X، R_2 وR_3 هم كما هو محدد أعلاه.

في العملية المذكورة أعلاه، بالنسبة لجزيء واحد من magnesium halide، تتراوح كمية alcohol المستخدمة من ٤ إلى ٤٠ جزيء، يفضل من ٤ إلى ٣٠ جزيء، يفضل أكثر من ٦ إلى ٢٥ جزيء، ويفضل أكثر أيضًا من ٦ إلى ٢٠ جزيء، وتتراوح كمية مركب epoxy من ١ إلى ١٠ جزيء، ويفضل من ٢ إلى ٦ جزيء.

تتضمن أمثلة على مركب magnesium halide، لكن لا تقتصر على magnesium dichloride، magnesium dibromide، phenoxy magnesium chloride، isopropoxy magnesium chloride، butoxy magnesium chloride، ومع تفضيل magnesium dichloride. يجوز استخدام magnesium halides وحده أو في اتحاد.

يفضل أن يكون مركب alcohol واحد على الأقل من الصيغة العامة R_1OH، حيث R_1 هو C_1-C_{12} alkyl، C_3-C_{10} cycloalkyl، C_7-C_{12} aralkyl أو C_6-C_{10} aryl، ويفضل أكثر C_1-C_8 alkyl. قد يكون مركب alcohol أيضًا glycol. تتضمن أمثلة على مركب alcohol النافع في الاختراع، لكن لا تقتصر على methanol، ethanol، propanol، isopropanol، n-butanol، isobutanol، pentanol، isopentanol، n-hexanol، n-octanol، 2-ethylhexanol, ethylene glycol و propylene glycol. يجوز استخدام مركبات alcohol وحدها أو في اتحاد.

تتضمن أمثلة على مركب epoxy من الصيغة العامة (I)، لكن لا تقتصر على epoxy ethane، epoxy propane، epoxy butane، epoxy chloropropane، epoxy chlorobutane، epoxy bromopropane، و epoxy bromobutane. يجوز استخدام مركبات epoxy وحدها أو في اتحاد.

يجوز اختيار الوسط السائل الخامل من aliphatic، aromatic أو alicyclic hydrocarbons سائلة، زيوت silicone، وخلطات منها. تتضمن أمثلة، لكن لا تقتصر على hexane، heptane، octane، nonane، decane، dodecane، kerosene، زيت paraffin، زيت vaseline، زيت أبيض، زيت methylsilicone، وخلطات من منها. عند استخدام الوسط السائل الخامل، لا يوجد حد معين على كميته. مع هذا، يفضل استخدام الوسط السائل الخامل في

كمية من ٣/١ إلى ٢٠ لتر، ويفضل من ٣/٢ إلى ١٠ لتر، بالنسبة لجزيء واحد من magnesium halide.

في العملية أعلاه، كمية ضئيلة من الماء الموجود في magnesium halide و/أو alcohol يمكنها التداخل في التفاعل لتشكيل محلول مجمع من magnesium halide-alcohol.

في الخطوة (أ) من العملية أعلاه، تجوز إضافة المواد الفردية في الوعاء بأي ترتيب.

في أحد التجسيدات، يجوز تحضير المادة الحاملة الكروية المحتوية على magnesium عن طريق عملية تشمل:

١) تحضير محلول مجمع من magnesium halide-alcohol عن طريق تسخين خليط من magnesium halide، alcohol والوسط السائل الخامل في وعاء مغلق مع التقليب إلى درجة حرارة من ٣٠ إلى ١٦٠°مئوية، يفضل من ٦٠ إلى ١٢٠°مئوية وترك الخليط ليتفاعل بدرجة كافية؛ و

٢) تشكيل مادة حاملة كروية محتوية على magnesium دقائقي عن طريق إضافة مركب epoxy في المحلول المجمع المكون من magnesium halide-alcohol مع التقليب وترك الخليط الناتج يتفاعل عند درجة حرارة من ٣٠ إلى ١٦٠°مئوية، يفضل من ٦٠ إلى ١٢٠°مئوية.

في تجسيد آخر، يجوز تحضير المادة الحاملة الكروية المحتوية على magnesium عن طريق العملية التالية:

١) تحضير محلول مجمع من magnesium halide-alcohol عن طريق تسخين خليط من magnesium halide، alcohol والوسط السائل الخامل في وعاء مغلق مع التقليب إلى درجة حرارة من ٣٠ إلى ١٦٠°مئوية، يفضل من ٦٠ إلى ١٢٠°مئوية وترك الخليط ليتفاعل بدرجة كافية؛ و

٢) تشكيل مادة حاملة كروية محتوية على magnesium دقائقي عن طريق إضافة المحلول المجمع المكون من magnesium halide-alcohol في خليط من مركب epoxy والوسط السائل الخامل مع التقليب وترك الخليط الناتج يتفاعل عند درجة حرارة من ٣٠ إلى ١٦٠°مئوية، يفضل من ٦٠ إلى ١٢٠°مئوية.

تتراوح الكمية الكلية من الوسط السائل الخامل المستخدم في الخطوتين (١) و(٢) من ٣/١ إلى ٢٠ لتر، ويفضل من ٣/٢ إلى ١٠ لتر، بالنسبة إلى لجزيء واحد من magnesium

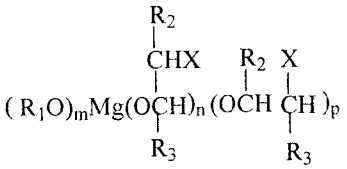
halide. يجوز توزيع الوسط السائل الخامل في أي نسبة مناسبة بين الخطوتين (١) و(٢). على سبيل المثال، تتراوح نسبة الوسط السائل المستخدم في الخطوة (١) إلى المستخدم في الخطوة (٢) من ١:١٠-١:٥.

في تجسيد آخر، يجوز تحضير المادة الحاملة الكروية المحتوية على magnesium عن طريق عملية تشمل: تفاعل magnesium halide مع alcohol في الوسط السائل الخامل في وعاء مغلق عند درجة حرارة أقل من ٦٠°مئوية مع التقليب، لتشكيل محلول مجمع من magnesium halide-alcohol؛ إضافة مركب epoxy إليه؛ تسخين الخليط الناتج مع التقليب إلى درجة حرارة من ٦٠ إلى ١٦٠°مئوية، يفضل من ٦٠ إلى ١٢٠°مئوية وترك الخليط ليتفاعل بدرجة كافية، ليشكل جسيمات المادة الحاملة الكروية المحتوية على magnesium. في هذا التجسيد، يفضل أن تتراوح كمية alcohol المستخدم من ١٠ إلى ٣٠ جزيء، ويفضل أكثر من ١٥ إلى ٢٥ جزيء، بالنسبة لجزيء واحد من magnesium halide.

تكون المادة الحاملة الكروية المحتوية على magnesium من الاختراع لها منحنى DSC، له ذروة طاردة للحرارة مميزة بين ٧٠ و٢٥٠°مئوية وتتراوح أقصى ذروة من ١٠٠ إلى ٢٢٠°مئوية ومحتوى طرد حراري مقابل أكبر من ٤٠ جول/ جرام. في أحد التجسيدات، تتراوح أقصى ذروة من ١٠٠ إلى ٢٠٠°مئوية. في تجسيد آخر، تتراوح أقصى ذروة من ١٣٠ إلى ٢١٠°مئوية. في تجسيد آخر، تتراوح أقصى ذروة من ١٣٠ إلى ٢٠٠°مئوية. في أحد التجسيدات، يكون محتوى الطرد الحراري المقابل للذروة الطاردة للحرارة أكبر من ١٠٠ جول/ جرام.

إن المادة الحاملة الكروية المحتوية على magnesium من الاختراع لها نمط حيود أشعة X، والذي يكون له على الأقل خطي حيود عند 2θ من ٥ إلى ١٥°، حيث يظهر خط الحيود الأشد كثافة عند زاوية حيود 2θ من ١٠±٠,٤°، ويظهر خط الحيود الأشد كثافة الثاني عند زاوية حيود 2θ من ١٠,٥ إلى ١٢,٥°، على سبيل المثال عند زاوية حيود 2θ من ١١,٥±٠,٤°، ولها شدة على الأقل ٠,٢ مرة من شدة خط الحيود الأشد كثافة؛ ويكون لها ذروة حيود عريضة عند 2θ من ١٥ إلى ٣٢° مع أقصى ذروة عند 2θ من ٢٠ إلى ٢١°، وعلى الأقل ذروة كتف واحدة عند 2θ من ١٦,٥±٠,٤° و/أو 2θ من ٢٥,٦±٠,٤°.

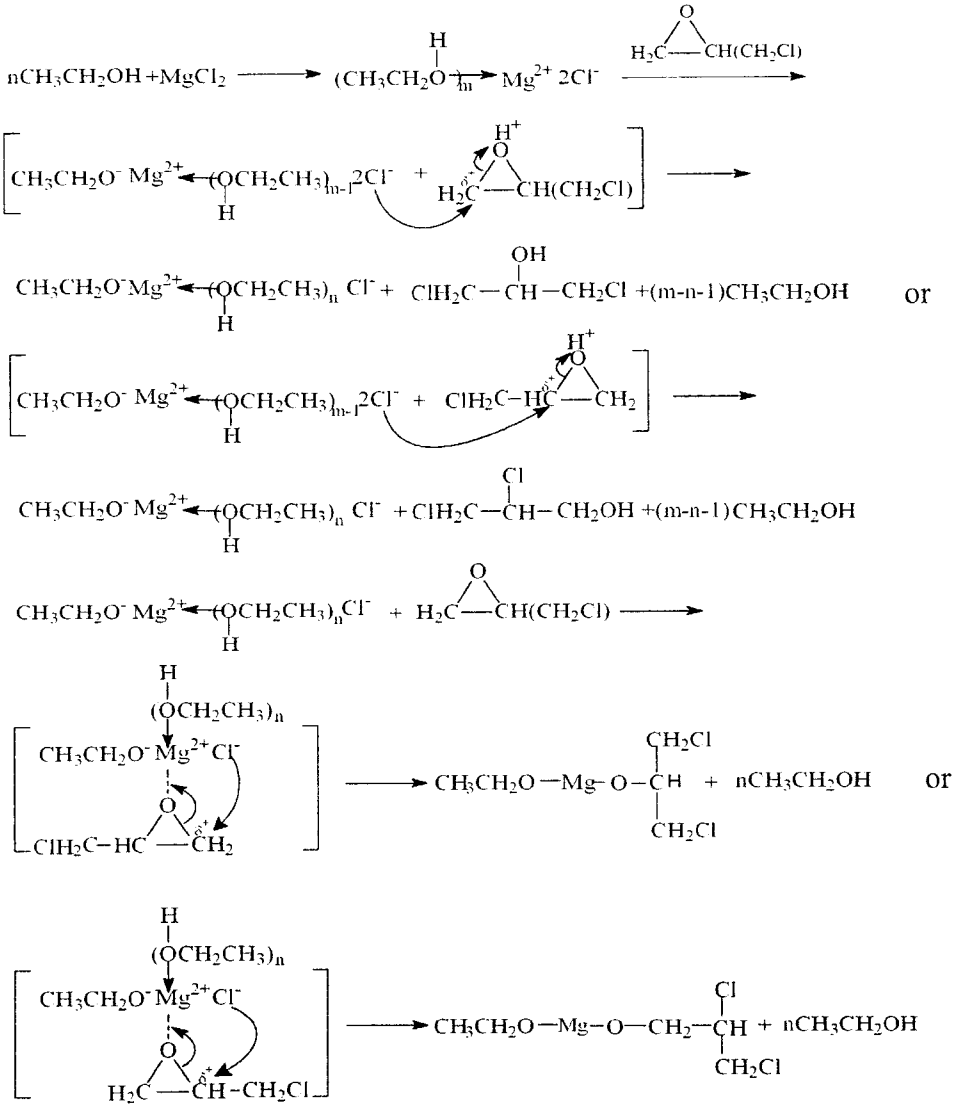
بدون الرغبة في الاقتصاد على نظرية معينة، يعتقد أن المادة الحاملة الكروية المحتوية على magnesium من الاختراع، المحضرة من magnesium dihalide من الصيغة MgX_2، alcohol من الصيغة R_1OH ومركب epoxy من الصيغة (I)، لها الصيغة:



(II)

حيث $p + m + n = ٢$.

عند أخذ المادة الحاملة المحضرة من magnesium dichloride، epoxy chloropropane و ethanol كمثال، من الممكن تشكيل مركب magnesium من خلال آلية التفاعل التالية:



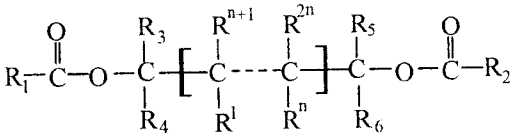
يفضل بصفة خاصة أن يكون مركب titanium كالمكون (٢) من مكون الحفاز طبقا للاختراع هو واحد على الأقل من الصيغة $Ti(OR^5)_{4-m}X_m$، حيث يكون R^5 هو، على حدة، C_1-C_{20} hydrocarbyl، ويفضل C_1-C_{14} aliphatic hydrocarbyl، X هو، على حدة، F، Cl، Br أو I، و m هو عدد صحيح يتراوح من ١ إلى ٤. إن أمثلة تتضمن، لكن لا تقتصر على، titanium tetrachloride، titanium tetrabromide، titanium tetraiodide، titanium tetrabutoxy، titanium tetraethoxy، tributoxy titanium chloride، dibutoxy titanium dichloride، butoxy titanium trichloride، triethoxy titanium chloride، diethoxy titanium dichloride، ethoxy titanium trichloride، وخلطات منهم، يفضل titanium tetrachloride. قد يكون أيضا مركب titanium كالمكون (٢) هو titanium trichloride.

قد ينتقى مانح الإلكترون الداخلي كالمكون الاختياري (٣) من مكون الحفاز طبقا للاختراع من المركبات المتنوعة المعروفة في الفن عادة المفيدة كمانح إلكترون داخلي، مثل esters، ethers، ketones، amines و silanes. يفضل أن ينتقى مانح الإلكترون الداخلي من esters من mono-carboxylic acids و poly-carboxylic acids، esters من diol و ethers.

إن esters من mono-carboxylic acids و poly-carboxylic acids مفضلة تتضمن benzoates، phthalates، malonates، succinates، glutarates، pivalates، adipates، sebacates، maleates، dicarboxylates، naphthalene trimellitates، benzene-1,2,3-tricarboxylates، pyromellitates و carbonates. إن أمثلة تتضمن ethyl benzoate، diethyl phthalate، di-iso-butyl phthalate، di-n-butyl phthalate، di-iso-octyl phthalate، di-n-octyl phthalate، diethyl malonate، dibutyl malonate، diisobutyl malonate، diethyl 2,3-di-isopropylsuccinate، di-isobutyl 2,3-di-isopropylsuccinate، diethyl 2,2-diisobutyl malonate، di-n-butyl 2,2-di-isobutyl malonate، di-isobutyl 2,2-diisobutyl malonate، di-n-butyl 2,3-diisopropylsuccinate، dimethyl 2,3-di-isopropylsuccinate، di-iso-butyl 2,2-dimethylsuccinate، di-iso-butyl 2-ethyl-2-methylsuccinate، diethyl 2-ethyl-2-methylsuccinate، diethyl adipate، dibutyl adipate،

،di-n-butyl maleate ،diethyl maleate ،dibutyl sebacate ،diethyl sebacate ،dibutyl naphthalene dicarboxylate ،diethyl naphthalene dicarboxylate ،triethyl benzene-1,2,3-tricarboxylate ،tributyl trimellitate ،triethyl trimellitate ،tetraethyl pyromellitate ،tributyl benzene-1,2,3-tricarboxylate tetrabutyl pyromellitate، إلخ. من بين هؤلاء، تفضل esters من aromatic carboxylic acids و esters من aliphatic dicarboxylic acids، وتفضل بالتحديد diisobutyl phthalate و di-n-butyl phthalate.

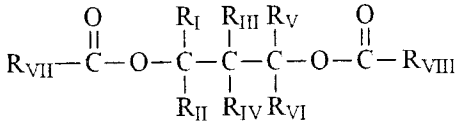
إن مركبات ester مفضلة تتضمن إضافيا esters من polyols متمثلة في الصيغة العامة (III):



(III)

حيث يكون R_1 إلى R_6 و R^1 إلى R^{2n}، متماثلين أو مختلفين، هم hydrogen، halogen، أو C_1-C_{20} alkyl خطي أو متفرع مستبدل اختياريا، C_3-C_{20} cycloalkyl، aryl حلقة أحادية أو حلقة متعددة C_6-C_{20}، C_7-C_{20} alkylaryl، C_7-C_{20} arylalkyl، C_2-C_{10} alkenyl، أو مجموعة C_2-C_{10} ester، بشرط أن R_1 و R_2 ليسا hydrogen؛ يشتمل اختياريا R_3 إلى R_6 و R^1 إلى R^{2n} على ذرة مغايرة واحدة أو أكثر، التي تكون مختارة من nitrogen، oxygen، sulfur، silicon، phosphorus و halogen، باستبدال carbon أو hydrogen أو كلاهما؛ ويرتبط اختياريا واحد أو أكثر من R_3 إلى R_6 و R^1 إلى R^{2n} لتشكيل حلقة؛ و n هو عدد صحيح يتراوح من صفر إلى ١٠.

إن esters مفضلة من diol هي هذه المتمثلة في الصيغة العامة (IV):



(IV)

حيث يكون R_I-R_{VI} متماثلين أو مختلفين، يمثلون hydrogen، alkyl خطي أو متفرع C_1-C_{10}، C_3-C_{10} cycloalkyl، C_6-C_{10} aryl، C_7-C_{10} alkaryl أو C_7-C_{10} aralkyl؛ قد ترتبط اثنتين أو أكثر من مجموعات R_I-R_{VI} لتشكيل بناء حلقة واحد أو أكثر؛ R_{VII} و R_{VIII} متماثلان

أو مختلفان، يمثلان alkyl خطي أو متفرع C_1-C_{10}، cycloalkyl C_3-C_{20}، aryl C_6-C_{20}، alkaryl C_7-C_{20} أو aralkyl C_7-C_{20}، حيث تستبدل اختياريا ذرة (ذرات) hydrogen على حلقة phenyl في aryl، alkaryl أو aralkyl مع ذرة (ذرات) halogen.

ضمن esters من diol من الصيغة العامة (IV)، تفضل هذه حيث يكون R_I، R_{II}، R_V وR_{VI} ليسوا hydrogen في وقت واحد؛ تفضل أكثر هذه حيث يكون واحد على الأقل R_I، R_{II}، R_V وR_{VI} هو hydrogen؛ وتفضل أكثر أيضا هذه حيث يكون واحد من R_I وR_{II} هو hydrogen والآخر هو methyl، ethyl، propyl، isopropyl، butyl، tert-butyl، phenyl أو halophenyl؛ وواحد من R_V وR_{VI} هو hydrogen والآخر هو methyl، ethyl، propyl، isopropyl، butyl، tert-butyl، phenyl أو halophenyl.

إن أمثلة على esters من diol مناسبة تتضمن، لكن لا تقتصر على:

1,3-propylene glycol dibenzoate, 2-methyl-1,3-propylene glycol dibenzoate, 2-ethyl-1,3-propylene glycol dibenzoate, 2,2-dimethyl-1,3-propylene glycol dibenzoate, (R)-1-phenyl-1,3-propylene glycol dibenzoate, 1,3-diphenyl-1,3-propylene glycol dibenzoate, 1,3-diphenyl-1,3-propylene glycol dipropionate, 2-methyl-1,3-diphenyl-1,3-propylene glycol dipropionate, 2-methyl-1,3-diphenyl-1,3-propylene glycol diactate, 2,2-dimethyl-1,3-diphenyl-1,3-propylene glycol dibenzoate, 2,2-dimethyl-1,3-diphenyl-1,3-propylene glycol dipropionate, 1,3-di-tert-butyl-2-ethyl-1,3-propylene glycol dibenzoate, 1,3-diphenyl-1,3-propylene glycol diactate, 1,3-diisopropyl-1,3-propylene glycol di-4-butylbenzoate, 2-amino-1-phenyl-1,3-propylene glycol dibenzoate, 2-methyl-1-phenyl-1,3-butylene glycol dibenzoate, phenyl-2-methyl-1,3-butylene glycol dipivalate, 3-butyl-2,4-pentylene glycol dibenzoate, 3,3-dimethyl-2,4-pentylene glycol dibenzoate, (2S,4S)-(+)-2,4-pentylene glycol dibenzoate, (2R,4R)-(+)-2,4-pentylene glycol dibenzoate, 2,4-pentylene glycol di-p-chlorobenzoate, 2,4-pentylene glycol di-m-chlorobenzoate, 2,4-pentylene glycol di-p-bromobenzoate, 2,4-pentylene glycol di-o-bromobenzoate, 2,4-pentylene glycol di-p-methylbenzoate, 2,4-pentylene glycol di-p-tert-butylbenzoate, 2,4-pentylene glycol di-p-butylbenzoate, 2-methyl-1,3-pentylene

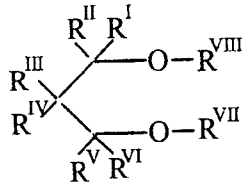
glycol di-p-chlorobenzoate, 2-methyl-1,3-pentylene glycol di-p-methylbenzoate, 2-butyl-1,3-pentylene glycol di-p-methylbenzoate, 2-methyl-1,3-pentylene glycol di-p-tert-butylbenzoate, 2-methyl-1,3-pentylene glycol pivalate, 2-methyl-1,3-pentylene glycol monobenzoate monocinnamate, 2,2-dimethyl-1,3-pentylene glycol dibenzoate, 2,2-dimethyl-1,3-pentylene glycol monobenzoate monocinnamate, 2-ethyl-1,3-pentylene glycol dibenzoate, 2-butyl-1,3-pentylene glycol dibenzoate, 2-allyl-1,3-pentylene glycol dibenzoate, 2-methyl-1,3-pentylene glycol dibenzoate, 2-ethyl-1,3-pentylene glycol dibenzoate, 2-propyl-1,3-pentylene glycol dibenzoate, 2-butyl-1,3-pentylene glycol dibenzoate, 2,2-dimethyl-1,3-pentylene glycol dibenzoate, 1,3-pentylene glycol di-p-chlorobenzoate, 1,3-pentylene glycol di-m-chlorobenzoate, 1,3-pentylene glycol di-p-bromobenzoate, 1,3-pentylene glycol di-o-bromobenzoate, 1,3-pentylene glycol di-p-methylbenzoate, 1,3-pentylene glycol di-p-tert-butylbenzoate, 1,3-pentylene glycol di-p-butylbenzoate, 1,3-pentylene glycol monobenzoate monocinnamate, 1,3-pentylene glycol dicinnamate, 1,3-pentylene glycol dipropionate, 2-methyl-1,3-pentylene glycol monobenzoate monocinnamate, 2,,2-dimethyl-1,3-pentylene glycol dibenzoate, 2,2-dimethyl-1,3-pentylene glycol monobenzoate monocinnamate, 2-ethyl-1,3-pentylene glycol dibenzoate, 2-butyl-1,3-pentylene glycol dibenzoate, 2-allyl-1,3-pentylene glycol dibenzoate, 2-methyl-1,3-pentylene glycol monobenzoate monocinnamate, 2,2,4-trimethyl-1,3-pentylene glycol diisopropylformate, 1-trifluoromethyl-3-methyl-2,4-pentylene glycol dibenzoate, 2,4-pentylene glycol di-p-fluoromethylbenzoate, 2,4-pentylene glycol di-2-furancarboxylate, 2-methyl-6-ene-2,4-heptylene glycol dibenzoate, 3-methyl-6-ene-2,4-heptylene glycol dibenzoate, 4-methyl-6-ene-2,4-heptylene glycol dibenzoate, 5-methyl-6-ene-2,4-heptylene glycol dibenzoate, 6-methyl-6-ene-2,4-heptylene glycol dibenzoate, 3-ethyl-6-ene-2,4-heptylene glycol dibenzoate, 4-ethyl-6-ene-2,4-heptylene glycol dibenzoate, 5-ethyl-6-ene-2,4-heptylene glycol dibenzoate, 6-ethyl-6-ene-2,4-heptylene glycol dibenzoate, 3-

propyl-6-ene-2,4-heptylene glycol dibenzoate, 4-propyl-6-ene-2,4-heptylene glycol dibenzoate, 5-propyl-6-ene-2,4-heptylene glycol dibenzoate, 6-propyl-6-ene-2,4-heptylene glycol dibenzoate, 3-butyl-6-ene-2,4-heptylene glycol dibenzoate, 4-butyl-6-ene-2,4-heptylene glycol dibenzoate, 5-butyl-6-ene-2,4-heptylene glycol dibenzoate, 6-butyl-6-ene-2,4-heptylene glycol dibenzoate, 3,5-dimethyl-6-ene-2,4-heptylene glycol dibenzoate, 3,5-diethyl-6-ene-2,4-heptylene glycol dibenzoate, 3,5-dipropyl-6-ene-2,4-heptylene glycol dibenzoate, 3,5-dibutyl-6-ene-2,4-heptylene glycol dibenzoate, 3,3-dimethyl-6-ene-2,4-heptylene glycol dibenzoate, 3,3-diethyl-6-ene-2,4-heptylene glycol dibenzoate, 3,3-dipropyl-6-ene-2,4-heptylene glycol dibenzoate, 3,3-dibutyl-6-ene-2,4-heptylene glycol dibenzoate, 3-ethyl-3,5-heptylene glycol dibenzoate, 4-ethyl-3,5-heptylene glycol dibenzoate, 5-ethyl-3,5-heptylene glycol dibenzoate, 3-propyl-3,5-heptylene glycol dibenzoate, 4-propyl-3,5-heptylene glycol dibenzoate, 3-butyl-3,5-heptylene glycol dibenzoate, 2,3-dimethyl-3,5-heptylene glycol dibenzoate, 2,4-dimethyl-3,5-heptylene glycol dibenzoate, 2,5-dimethyl-3,5-heptylene glycol dibenzoate, 2,6-dimethyl-3,5-heptylene glycol dibenzoate, 3,3-dimethyl-3,5-heptylene glycol dibenzoate, 4,4-dimethyl-3,5-heptylene glycol dibenzoate, 4,5-dimethyl-3,5-heptylene glycol dibenzoate, 4,6-dimethyl-3,5-heptylene glycol dibenzoate, 4,4-dimethyl-3,5-heptylene glycol dibenzoate, 6,6-dimethyl-3,5-heptylene glycol dibenzoate, 3-ethyl-2-methyl-3,5-heptylene glycol dibenzoate, 4-ethyl-2-methyl-3,5-heptylene glycol dibenzoate, 5-ethyl-2-methyl-3,5-heptylene glycol dibenzoate, 3-ethyl-3-methyl-3,5-heptylene glycol dibenzoate, 4-ethyl-3-methyl-3,5-heptylene glycol dibenzoate, 5-ethyl-3-methyl-3,5-heptylene glycol dibenzoate, 3-ethyl-4-methyl-3,5-heptylene glycol dibenzoate, 4-ethyl-4-methyl-3,5-heptylene glycol dibenzoate, 9,9-bis(benzoyloxymethyl)fluorene, 9,9-bis((m-methoxybenzoyloxy)methyl)fluorene, 9,9-bis((m-chlorobenzoyloxy)methyl)fluorene, 9,9-bis((p-chlorobenzoyloxy)methyl)fluorene, 9,9-bis(cinnoyloxymethyl)fluorene, 9-

(benzoyloxymethyl)-9-(propionyloxymethyl)fluorene, 9,9-bis(propionyloxymethyl)fluorene, 9,9-bis(acryloyloxymethyl)fluorene, 9,9-bis(pivalyloxymethyl)fluorene.

يتم الكشف عن هذه esters من diol بالتفصيل في طلب براءة الاختراع الصينية أرقام CN1453298A و CN1436796A، 03/068828A1 WO و 03/068723A1 WO، كل محتوياتها ذات الصلة مندمجة هنا كمرجع.

إن مركبات ether المفيدة في الاختراع كمانح إلكترون داخلي تتضمن مركبات 1,3-diether متمثلة في الصيغة العامة (V):



(V)

حيث ينتقي R^I، R^{II}، R^{III}، R^{IV}، R^V وR^{VI} كل على حدة من hydrogen، halogen، مجموعات C_1-C_{20} alkyl خطية أو متفرعة، مجموعات C_3-C_{20} cycloalkyl، مجموعات C_6-C_{20} aryl، مجموعات C_7-C_{20} alkaryl، ومجموعات C_7-C_{20} aralkyl، ويرتبط اختياريا اثنين من R^I، R^{II}، R^{III}، R^{IV}، R^V وR^{VI} مع بعضها البعض لتشكيل حلقة؛ ينتقي R^{VII} وR^{VIII} كل على حدة من مجموعات C_1-C_{20} alkyl خطية ومتفرعة، مجموعات C_3-C_{20} cycloalkyl، مجموعات C_6-C_{20} aryl، مجموعات C_7-C_{20} alkaryl ومجموعات C_7-C_{20} aralkyl.

إن أمثلة على مركب 1,3-diether تتضمن، لكن لا تقتصر على:

2-(2-ethylhexyl)-1,3-dimethoxypropane, 2-isopropyl-1,3-dimethoxypropane, 2-butyl-1,3-dimethoxypropane, 2-secbutyl-1,3-dimethoxypropane, 2-cyclohexyl-1,3-dimethoxypropane, 2-phenyl-1,3-dimethoxypropane, 2-(2-phenylethyl)-1,3-dimethoxypropane, 2-(2-cyclohexylethyl)-1,3-dimethoxypropane, 2-p-chlorophenyl-1,3-dimethoxypropane, 2-diphenylmethyl-1,3-dimethoxypropane, 2,2-dicyclohexyl-1,3-dimethoxypropane, 2,2-dicyclopentyl-1,3-dimethoxypropane, 2,2-diethyl-1,3-dimethoxypropane, 2,2-dipropyl-1,3-dimethoxypropane, 2,2-diisopropyl-1,3-dimethoxypropane, 2,2-dibutyl-1,3-dimethoxypropane, 2-methyl-2-propyl-1,3-

dimethoxypropane, 2-methyl-2-benzyl-1,3-dimethoxypropane, 2-ethyl-2-methyl-1,3-dimethoxypropane, 2-methyl-2-isopropyl-1,3-dimethoxypropane, 2-methyl-2-phenyl-1,3-dimethoxypropane, 2-cyclohexyl-2-methyl-1,3-dimethoxypropane, 2,2-bis(2-cyclohexylethyl)-1,3-dimethoxypropane, 2-isobutyl-2-methyl-1,3-dimethoxypropane, 2-(2-ethylhexyl)-2-methyl-1,3-dimethoxypropane, 2,2-diisobutyl-1,3-dimethoxypropane, 2,2-diphenyl-1,3-dimethoxypropane, 2,2-dibenzyl-1,3-dimethoxypropane, 2,2-bis(cyclohexylmethyl)-1,3-dimethoxypropane, 2-isobutyl-2-isopropyl-1,3-dimethoxypropane, 2-(1-methylbutyl)-2-isopropyl-1,3-dimethoxypropane, 2-isopentyl-2-isopropyl-1,3-dimethoxypropane, 2-phenyl-2-isopropyl-1,3-dimethoxypropane, 2-sec-butyl-2-phenyl-1,3-dimethoxypropane, 2-benzyl-2-isopropyl-1,3-dimethoxypropane, 2-cyclopentyl-2-isopropyl-1,3-dimethoxypropane, 2-sec-butyl-2-cyclopentyl-1,3-dimethoxypropane, 2-cyclohexyl-2-isopropyl-1,3-dimethoxypropane, 2-sec-butyl-2-cyclohexyl-1,3-dimethoxypropane, 2-sec-butyl-2-isopropyl-1,3-dimethoxypropane, 2-cyclohexyl-2-cyclohexylmethyl-1,3-dimethoxypropane,

إلخ.

يتم الكشف عن مركبات 1,3-diether هذه في براءة الاختراع الصينية رقم ١٠٢٠٤٤٨، براءة الاختراع الصينية رقم ١٠٠٣٤٨٦٢٤ ، وبراءة الاختراع الصينية رقم ١١٤١٢٨٥ ، كل محتوياتها ذات الصلة مندمجة هنا كمرجع.

في جانب ثاني، يوفر الاختراع الحالي عملية لتحضير مكون الحفاز من الاختراع، تشتمل على: (١) توفير مادة حاملة كروية تحتوي على magnesium طبقا للاختراع؛ (٢) تلامس المادة الحاملة الكروية المحتوية على magnesium مع مركب titanium ومركب مانح الإلكترون الداخلي الاختياري، لتشكيل مكون الحفاز؛ و(٣) استرجاع مكون الحفاز.

في أحد التجسيدات، يحضر مكون الحفاز طبقا للاختراع بواسطة عملية تشتمل على الخطوات: تعليق المادة الحاملة الكروية المحتوية على magnesium في titanium tetrachloride بارد أو خليط من titanium tetrachloride ومذيب خامل، مع درجة حرارة للسائل تكون بصفة عامة في مدى من -٣٠°مئوية إلى صفر°مئوية، يفضل من

-٢٠°مئوية إلى -١٠°مئوية، ثم تسخين الخليط الناتج إلى درجة حرارة من ٤٠°مئوية إلى ١٣٠°مئوية، يفضل من ٨٠°مئوية إلى ١٣٠°مئوية، ومع الحفاظ على درجة الحرارة لمدة ٠,٥ إلى ساعتين؛ استرجاع المواد الصلبة بالترشيح؛ اختياريا، تكرار المعالجة أعلاه مع titanium tetrachloride مرة واحدة أو أكثر، ويفضل ١ إلى ٤ مرات؛ وأخيرا، غسل المواد الصلبة الناتجة مع مذيب خامل عدة مرات، على سبيل المثال، ٢ إلى ٥ مرات. يفضل أن يكون المذيب الخامل هو aliphatic hydrocarbon أو aromatic hydrocarbon، مثل hexane، heptane، octane، decane، toluene، إلخ.

قبل، خلال أو بعد التفاعل بين المادة الحاملة الكروية المحتوية على magnesium الدقائقي ومركب titanium، قد يستخدم مركب مانح إلكترون داخلي واحد على الأقل لعلاج المادة الحاملة الكروية المحتوية على magnesium. بالتحديد، عندما يراد استخدام مكون الحفاز في إجراء propylene polymerization، فإن الإضافة للمركب المانح الإلكترون الداخلي هذا قد تكون حاسمة لكي نحصل على propylene polymer مع تماثل ترتيب عالي.

في العملية أعلاه، فيما يتعلق بجزيء جرامي واحد من magnesium في المادة الحاملة الكروية المحتوية على magnesium، قد تتراوح كمية المركب المانح الإلكترون الداخلي المستخدمة من صفر إلى ٠,٥ جزيء جرامي، ويفضل من ٠,٠٥ إلى ٠,٣ جزيء جرامي؛ وقد تتراوح كمية مركب titanium المستخدمة من ٥ إلى ٥٠ جزيء جرامي، ويفضل من ٨ إلى ٣٠ جزيء جرامي.

في جانب ثالث، يوفر الاختراع الحالي حفاز لإجراء olefin polymerization، تشتمل على منتج تفاعل من المكونات التالية:

(١) مكون حفاز يحتوي على titanium طبقا للاختراع؛

(٢) مركب alkylaluminum كحفاز تساهمي؛ و

(٣) اختياريا، مركب مانح إلكترون خارجي.

إن مركبات alkyl aluminum المفيدة كحفازات تساهمية معروفة جيدا للشخص الماهر في الفن. يفضل أن تكون مركبات alkyl aluminum هي هذه المتمثلة في الصيغة العامة $AlR^7_{3-a}X^1_a$، التي فيها يكون R^7 هو، على حدة، hydrogen أو hydrocarbyl C_1-C_{20}، وبصفة خاصة C_1-C_8 alkyl؛ X^1 هو، على حدة، halogen، وبصفة خاصة chloride؛ وله قيمة تتراوح من صفر إلى ٢. إن أمثلة على مركب alkyl aluminum تتضمن، لكن لا تقتصر على،

trialkyl aluminums، مثل trimethyl aluminum، triethyl aluminum، triisobutyl aluminum، tri-n-butyl aluminum، tri-n-hexyl aluminum، trioctyl aluminum؛ alkyl aluminum hydrides، مثل diethyl aluminum hydride، diisobutyl aluminum hydride؛ و alkyl aluminum chlorides، مثل diethyl aluminum chloride، di-isobutyl aluminum chloride، ethyl aluminum sesquichloride، ethyl aluminum dichloride، يفضل triethyl aluminum و triisobutyl aluminum. يستخدم بصفة عامة مركب alkyl aluminum في كمية بنسبة جزيئية جرامية من aluminum هنا إلى titanium في مكون الحفاز (١) تتراوح من ١ إلى ٥٠٠٠، يفضل من ١ إلى ١٠٠٠، يفضل أكثر من ٢٠ إلى ١٠٠٠، يفضل أكثر أيضا من ٢٠ إلى ٥٠٠، ويفضل أكثر أيضا من ٥٠ إلى ٥٠٠.

قد يكون المركب المانح الإلكترون الخارجي الاختياري هو واحد على الأقل من هذه المركبات المعروفة جيدا للشخص الماهر في الفن. إن مركبات مانحة إلكترون خارجية مفضلة مفيدة في الاختراع تتضمن carboxylic anhydrides، carboxylic esters، ketones، ethers، lactones، مركبات phosphorus عضوية ومركبات silicon عضوية، تفضل مركبات silicon عضوية. عند الاستخدام، يستخدم المركب المانح الإلكترون الخارجي في كمية تتراوح من ٠,٠٠٥ إلى ٠,٥ جزيء جرامي، يفضل من ٠,٠١ إلى ٠,٢٥ جزيء جرامي، ويفضل أكثر من ٠,٠٢ إلى ٠,١ جزيء جرامي، فيما يتعلق بجزيء جرامي واحد من مركب alkyl aluminum.

إن مركبات مانحة إلكترون خارجية مفضلة تتضمن مركبات silicon من الصيغة $R^8_aR^9_bSi(OR^{10})_c$، حيث يكون a و b هما، كل على حدة، عدد صحيح يتراوح من صفر إلى ٢، c هو عدد صحيح يتراوح من ١ إلى ٣، ومجموع (a+b+c) هو ٤؛ R^8، R^9 و R^{10} هم، كل على حدة، hydrocarbyl C_1-C_{18}، ويفضل alkyl خطي أو متفرع C_1-C_4 أو cycloalkyl C_5-C_6، يحتوي اختياريا على ذرة (ذرات) مغايرة. من بين مركبات silicon هذه، تفضل بالتحديد هذه المركبات حيث يكون a هو ١، b هو ١، c هو ٢، واحد على الأقل من R^8 و R^9 هو alkyl متفرع، alkenyl، alkylene، cycloalkyl أو aryl له ٣ إلى ١٠ ذرات carbon ويحتوي اختياريا على ذرة (ذرات) مغايرة، و R^{10} هو alkyl C_1-C_{10}، بصفة خاصة methyl. إن أمثلة على مركبات silicon هذه تتضمن، لكن لا تقتصر على، cyclohexyl

،diisopropyl dimethoxy silane ،methyl dimethoxy silane
،di-iso-butyl dimethoxy silane ،di-n-butyl dimethoxy silane
،methyl tert-butyl dimethoxy silane ،diphenyl dimethoxy silane
،2-ethylpiperidino tert-butyl dimethoxy silane ،dicyclopentyl dimethoxy silane
1,1,1-trifluoro-2-propyl 2-ethylpiperidino dimethoxy silane و1,1,1-trifluoro-2-propyl methyl dimethoxy silane. إضافيا، تفضل أيضا مركبات silicon هذه حيث يكون a هو صفر، c هو ٣، R^9 هو alkyl متفرع أو cycloalkyl يحتوي اختياريا على ذرة (ذرات) مغايرة، وR^{10} هو methyl. إن أمثلة على مركبات silicon هذه تتضمن cyclohexyl trimethoxy silane، tert-butyl trimethoxy silane و tert-hexyl trimethoxy silane.

يمكن أن يتلامس ويتفاعل مركب alkyl aluminum (٢) ومركب مانح إلكترون خارجي اختياري (٣) مع مكون الحفاز النشط (١) بصورة منفصلة أو كخليط.

يفيد الحفاز أعلاه في إجراء homopolymerization أو copolymerization لأجل olefin CH_2=CHR، حيث يكون R هو H أو C_{1-12} alkyl.

بذلك، في جانب رابع، يوفر الاختراع الحالي عملية لإجراء olefin polymerization، تشتمل على تلامس olefin واحد من الصيغة CH_2=CHR، حيث يكون R هو hydrogen أو C_{1-12} alkyl، واختياريا واحد أو أكثر من comonomers مع الحفاز من الاختراع تحت شروط polymerization، لتشكيل olefin polymer؛ واسترجاع polymer الناتج.

في تجسيد مفضل، يكون إجراء olefin polymerization عبارة عن إجراء homopolymerization لأجل propylene أو إجراء copolymerization لأجل propylene وcomonomer. إن أمثلة على comonomer القابل لإجراء copolymerization مع propylene تتضمن ethylene، C_{4-12} alphaolefins، وC_{5-20} diolefins.

قد تجرى olefin polymerization في طور سائل أو monomer سائل أو محلول من monomer في مذيب خامل، أو في طور غازي، أو في اتحاد من طور غازي وطور سائل، طبقا للعمليات المعروفة. تجرى بصفة عامة polymerization عند درجة حرارة من صفر°مئوية إلى ١٥٠°مئوية، ويفضل من ٦٠°مئوية إلى ٩٠°مئوية، وعند ضغط طبيعي أو عالي. في

إجراء polymerization، قد يضاف hydrogen كمادة منظمة للوزن الجزيئي الجرامي لأجل polymer إلى مفاعل polymerization لضبط الوزن الجزيئي الجرامي لأجل polymer.

الأمثلة

تتوفر الأمثلة التالية لتوضيح إضافي للاختراع الحالي ولا يقصد بها الحد من نطاقه.

طرق اختبارية:

١. مؤشر انصهار polymers: يقاس طبقا إلى ASTM D1238-99، عند ٢٣٠°مئوية وحمل ٢,١٦ كجم.

٢. تماثل ترتيب polymers: تقاس بطريقة استخلاص heptane تجرى كما يلي: يستخلص ٢ جم من عينة polymer جاف مع غليان heptane في جهاز استخلاص لمدة ٦ ساعات، ثم تجفف المادة المتخلفة إلى وزن ثابت، وتعتبر نسبة وزن polymer المتخلف (جم) إلى ٢ (جم) متماثلة الترتيب.

٣. توزيع مقاس جسيم: يقاس متوسط مقاس جسيم وتوزيع مقاس جسيم للمواد الحاملة الكروية المحتوية على magnesium الدقائقي على جهاز Masters Sizer Model 2000 (مصنع بواسطة Malvern Instruments Co.، Ltd.).

٤. منحنى DSC: المكتسب على مُعدة DSC 7 المتاح من Perkin Elmer Co. عن طريق رفع درجة الحرارة من ٢٥ إلى ٣٠٠°مئوية بمعدل ١٠°مئوية/ دقيقة تحت جو nitrogen.

٥. نمط حيود أشعة-X: المكتسب على مقياس حيود أشعة-X متعدد الوظيفة X'Pert MPD Model مع مقياس لون أحادي جرافيت وعداد وميض متاح من Philips Co.، Netherlands، تحت الشروط التالية: هدف Cu (λ = ١,٥٤٠٦ أنجستروم)، فولطية الأنبوب ٤٠ كيلوفولط، تيار الأنبوب ٤٠ مللي أمبير، نظام شق DS=SS=1°، شق الاستقبال ٠,٣ مم، سرعة الفحص ٣(2θ)°/ دقيقة، ومدى الفحص من ٥° إلى ٨٠° (2θ).

مثال ١

(أ) تحضير مركب يحتوي على magnesium كروي

إلى مفاعل سعة ٥٠٠ ملليلتر يشحن بالتتابع مع ٧,٢ جم من magnesium dichloride، ١٨٠ ملليلتر من زيت أبيض و ٨٢ ملليلتر من ethanol، وتسخن المحتويات مع التقليب إلى ٩٠°مئوية. بعد ترك المحتويات لتتفاعل عند هذه الدرجة لمدة ساعة واحدة، يضاف ٢٤ ملليلتر

من epoxy chloropropane إلى المفاعل، ويترك التفاعل ليستمر عند هذه الدرجة لمدة ٠,٥ ساعة. بعد إزالة السائل بالترشيح، تغسل المواد الصلبة المتخلفة مع hexane ٥ مرات وبعدئذ تجفف تحت ضغط مخفض، لإعطاء مركب يحتوي على magnesium كروي.

(ب) تحضير مكون حفاز كروي

يضاف ١٠٠ ملليلتر من titanium tetrachloride إلى مفاعل زجاجي سعة ٣٠٠ ملليلتر ويبرد إلى -٢٠°مئوية. بعدئذ يضاف إليه ٨ جم من المادة الحاملة الكروية المذكورة أعلاه، وتسخن المحتويات إلى ١١٠°مئوية، مع إضافة ١,٥ ملليلتر من diisobutyl phthalate (DIBP) إلى المفاعل أثناء التسخين. بعد إزالة السائل خلال الترشيح، تغسل المواد الصلبة المتخلفة مع titanium tetrachloride مرتين ومع hexane ثلاث مرات، وبعدئذ تجفف بالشفط لإعطاء مكون حفاز كروي.

(جـ) Propylene polymerization

يتم إجراء polymerization كتلة طور سائل من propylene في أوتوكلاف مصنوع من صلب لا يصدأ سعة ٥ لتر كما يلي: تحت جو nitrogen، يشحن إلى الأوتوكلاف بالتتابع مع ٢,٥ لتر من propylene، ١ مللي جزيء جرامي من triethyl aluminum في ١٠ ملليلتر من hexane، ٠,٠٥ مللي جزيء جرامي من methyl cyclohexyl dimethoxy silane (CHMMS) في ١ ملليلتر من hexane، ١٠ مجم من مكون الحفاز المحضر أعلاه و١,٥ لتر (الحجم القياسي) من غاز hydrogen. تسخن المحتويات إلى ٧٠°مئوية، وتترك polymerization لتستمر لمدة ساعة واحدة عند ٧٠°مئوية. يبرد الأوتوكلاف وبعدئذ يُنَفَّث عن الضغط. يتم فتح الأوتوكلاف ويسترجع راتنج PP.

شكل ١ يبين منحنى DSC للمادة الحاملة المحضرة في هذا المثال، وشكل ٣ يبين نمط حيود أشعة X لهذه المادة الحاملة. شكل ٢ يبين منحنى DSC للمادة المجمعة magnesium dichloride-ethanol المعروفة من الصيغة $MgCl_2 \cdot 2.7C_2H_5OH$، وشكل ٤ يبين نمط حيود أشعة X لهذه المادة المجمعة magnesium dichloride-ethanol. شكل ٥ يبين إضافيا أنماط حيود أشعة X للمواد الحاملة المتعددة، حيث يكون a لأجل $MgCl_2$؛ b لأجل $MgCl_2 \cdot 2.7C_2H_5OH$؛ c لأجل diethoxy magnesium؛ و d لأجل المادة الحاملة الحالية. بمقارنة منحنيات DSC المذكورة وأنماط حيود أشعة X، من الواضح أن المادة الحاملة المحتوية

على magnesium للاختراع تختلف عن المادة الحاملة المجمعة magnesium dichloride-ethanol وتكون المادة الحاملة magnesium dichloride معروفة في الفن.

مثال ٢

يضاف ١٠٠ ملليلتر من titanium tetrachloride إلى مفاعل زجاجي سعة ٣٠٠ ملليلتر ويبرد إلى -٢٠°مئوية. بعدئذ يضاف إليه ٨ جم من المادة الحاملة الكروية المحضرة طبقا للخطوة A من مثال 1، وتسخن المحتويات إلى ١١٠°مئوية وتبقى عند هذه الدرجة لمدة ٠,٥ ساعة. بعد إزالة السائل بالترشيح، يضاف ٨٠ ملليلتر من titanium tetrachloride و ١,٥ ملليلتر من diisobutyl phthalate (DIBP) إلى المفاعل، وتسخن المحتويات إلى ١٢٠°مئوية. بعد التفاعل لمدة ٠,٥ ساعة، يزال السائل خلال الترشيح، وتغسل المواد الصلبة المتخلفة مع titanium tetrachloride مرتين ومع hexane ثلاث مرات، وبعدئذ تجفف بالشفط لإعطاء مكون حفاز كروي.

يتم إجراء Propylene polymerization طبقا للإجراء الموصوف في مثال ١.

مثال ٣

يحضر مكون حفاز طبقا للإجراء الموصوف في مثال ٢. يتم إجراء Propylene polymerization طبقا للإجراء الموصوف في مثال ١، باستثناء تغير كمية غاز hydrogen إلى ٣ لتر (الحجم القياسي).

مثال ٤

يحضر مكون حفاز طبقا للإجراء الموصوف في مثال ٢. يتم إجراء Propylene polymerization طبقا للإجراء الموصوف في مثال ١، باستثناء تغير كمية غاز hydrogen إلى ٥ لتر (الحجم القياسي).

مثال ٥

يحضر مكون حفاز طبقا للإجراء الموصوف في مثال ٢. يتم إجراء Propylene polymerization طبقا للإجراء الموصوف في مثال ١، باستثناء تغير كمية غاز hydrogen إلى ٨ لتر (الحجم القياسي).

مثال ٦

يحضر مكون حفاز طبقا للإجراء الموصوف في مثال ٢، باستثناء استبدال diisobutyl phthalate كمانح إلكترون داخلي مع ٢ ملليلتر من 2,4-pentylene glycol dibenzoate (PDB). يتم إجراء Propylene polymerization طبقا للإجراء الموصوف في مثال ١.

مثال ٧

يحضر مكون حفاز طبقا للإجراء الموصوف في مثال ٢، باستثناء استبدال diisobutyl phthalate كمانح إلكترون داخلي مع ٢ ملليلتر من 1,3-2-isopentyl-2-isopropyl-dimethoxypropane (PPDE). يتم إجراء Propylene polymerization طبقا للإجراء الموصوف في مثال ١.

جدول ١: نتائج مكونات الحفاز و propylene polymerization

رقم	مانح إلكترون داخلي	كمية غاز hydrogen (لتر)	نشاط Polymerization (كجم PP/ جم الحفاز)	توازن التضاغط (٪)	مؤشر انصهار polymer (جم/ ١٠ دقائق)	محتوى دقائق polymer* وزن٪
مثال ١	DIBP	١,٥	٣٧,٨	٩٧,٣	١٢	٠,٠١
مثال ٢	DIBP	١,٥	٣٢,٦	٩٧,٧	٧,٨	٠,٠٥
مثال ٣	DIBP	٣	٤٥,٨	٩٧,٦	١١,٥	٠,٢٥
مثال ٤	DIBP	٥	٤١,٣	٩٧,٥	٣٠	٠,٢٧
مثال ٥	DIBP	٨	٤٦	٩٦,٥	٥٨	٠,٢٢
مثال ٦	PDB	١,٥	٤٣,٦	٩٦,٥	٢,٦	٠,١
مثال ٧	PPDE	١,٥	٤٩,٧	٩٨	٩,٨	٠,٣١

* إن المصطلح "دقائق polymer (polymer fines)" كما هو مستخدم هنا يعني جسيمات polymer هذه التي لها مقاس جسيم أقل من ١٨٠ ميكرون.

جدول ١ يبين نتائج مكونات الحفاز الناتجة في الأمثلة ١ إلى ٧ عندما تستخدم في propylene polymerization. يمكن أن نرى من البيانات المبينة في شكل ١ أن مكونات الحفاز للاختراع تثبط نشاطات polymerization عالية وانتقائيات فراغية عالية، وتكون polymers الناتجة لها محتوى منخفض من دقائق polymer. بالإضافة لذلك، فإن مكونات الحفاز لها استجابة hydrogen جيدة. تحديدا، أيضا عندما تكون polymers الناتجة لها مؤشرات انصهار عالية، فلا يزال هناك توازن في التضاغط كبير.

مثال ٨

يضاف ١٠٠ ملليلتر من titanium tetrachloride إلى مفاعل زجاجي سعة ٣٠٠ ملليلتر ويبرد إلى -٢٠°مئوية. بعدئذ يضاف إليه ٨ جم من المادة الحاملة الكروية المحضرة طبقا للخطوة A من مثال ١، وتسخن المحتويات إلى ١١٠°مئوية، مع إضافة ٠,٥ ملليلتر من diisobutyl phthalate (DIBP) و١ ملليلتر من 2,4-pentylene glycol dibenzoate (PDB) إلى المفاعل أثناء التسخين. بعد إزالة السائل خلال الترشيح، تغسل المواد الصلبة المتخلفة مع titanium tetrachloride مرتين ومع hexane ثلاث مرات، وبعدئذ تجفف بالشفط لإعطاء مكون حفاز كروي.

يتم إجراء Propylene polymerization طبقا للإجراء الموصوف في مثال ١.

مثال ٩

يحضر مكون حفاز طبقا للإجراء الموصوف في مثال ٨. يتم إجراء Propylene polymerization طبقا للإجراء الموصوف في مثال ١، باستثناء تغير كمية غاز hydrogen إلى ٥ لتر (الحجم القياسي).

مثال ١٠

يحضر مكون حفاز طبقا للإجراء الموصوف في مثال ٨. يتم إجراء Propylene polymerization طبقا للإجراء الموصوف في مثال ١، باستثناء تغير كمية غاز hydrogen إلى ٨ لتر (الحجم القياسي).

جدول ٢: نتائج مكونات الحفاز و propylene polymerization

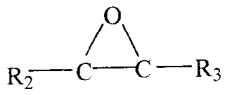
رقم	مانح إلكترون داخلي	كمية غاز hydrogen (لتر)	نشاط Polymerization (كجم PP/ جم الحفاز)	توازن التضاغط (٪)	مؤشر انصهار polymer (جم/ ١٠ دقائق)	محتوى دقائق polymer وزن٪
مثال ٨	PDB+DIBP	١,٥	٤٠,١	٩٨,٧	٣,٤	٠,١
مثال ٩	PDB+DIBP	٥	٤٤,٣	٩٧	٢٤,٤	٠,١٥
مثال ١٠	PDB+DIBP	٨	٣٦,٦	٩٦,٥	٤٨,٦	٠,١٦

تندمج براءات الاختراع، وطلبات براءة الاختراع وطرق الاختبار المذكورة في المواصفة هنا كمرجع.

بينما يوصف الاختراع بالإشارة إلى تجسيدات تمثيلية، يكون من المفهوم لهؤلاء المهرة في الفن أن التغيرات والتعديلات المتنوعة قد تحدث بدون الحيود عن روح ونطاق الاختراع. بذلك، لا يتقيد الاختراع بالتجسيدات المحددة المعلنة بأنه أفضل أسلوب يمكن تصوره لإجراء هذا الاختراع، بينما يتضمن الاختراع كل التجسيدات الواقعة ضمن نطاق عناصر الحماية الملحقة.

عناصر الحماية

١ ١- مكون حفاز catalyst component لإجراء olefin polymerization، تشتمل على منتج من
٢ تفاعل:
٣ (١) مادة حاملة كروية spheric carrier؛
٤ (٢) مركب titanium؛ و
٥ اختياريا، (٣) مانح إلكترون،
٦ حيث تشتمل المادة الحاملة الكروية spheric carrier على منتج تفاعل من المكونات التالية:
٧ (أ) magnesium halide متمثل في الصيغة العامة $MgX_{2-n}R_n$، حيث يكون X هو على
٨ حدة chloride أو bromide ، و R هو على حدة alkyl C_1-C_{14}، aryl C_6-C_{14}،
٩ C_1-C_{14} alkoxy، أو C_6-C_{14} aryloxy ، و n هو صفر أو ١؛
١٠ (ب) مكون alcohol؛ و
١١ (جـ) مركب epoxy متمثل في الصيغة العامة (I):

١٢ 

(I)

١٣ حيث يكون R_2 وR_3 هما كل على حدة hydrogen، alkyl خطي أو متفرع C_1-C_5، أو
١٤ haloalkyl خطي أو متفرع C_1-C_5.

١ ٢- مكون الحفاز catalyst component طبقاً لعنصر الحماية ١، حيث يكون مركب alcohol
٢ هو واحد متمثل في الصيغة R_1OH، حيث يكون R_1 هو alkyl C_1-C_{12}،
٣ C_3-C_{10} cycloalkyl ، C_7-C_{12} aralkyl أو C_6-C_{10} aryl.

١ ٣- مكون الحفاز component catalyst طبقاً لعنصر ٢، حيث يكون R_1 هو
٢ C_1-C_8 alkyl.

١ ٤- مكون الحفاز component catalyst طبقاً لأي من عناصر الحماية ١-٣، حيث يكون
٢ magnesium halide هو magnesium dichloride.

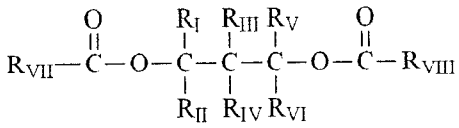
٥- مكون الحفاز catalyst component طبقاً لأي من عناصر الحماية ١-٤، حيث يكون R_2 وR_3 متماثلان أو مختلفان، ويمثلان hydrogen، C_1-C_3 alkyl أو C_1-C_3 haloalkyl.

٦- مكون الحفاز catalyst component طبقاً لأي من عناصر الحماية ١-٥، حيث يكون مركب titanium هو واحد من الصيغة $Ti(OR^5)_{4-m}X_m$، حيث يكون R^5 هو، على حدة، C_1-C_{20} hydrocarbyl، X هو، على حدة، F، Cl، Br أو I، و m هو عدد صحيح من ١ إلى ٤.

٧- مكون الحفاز catalyst component طبقاً لأي من عناصر الحماية ١-٦، حيث يكون مانح إلكترون هو واحد مختار من mono-carboxylic acids و poly-carboxylic acids، esters من diol و1,3-diether.

٨- مكون الحفاز catalyst component طبقاً لعنصر الحماية ٧، حيث تكون الاستر esters من mono-carboxylic acids و poly-carboxylic acids هي benzoates، phthalates، malonates، succinates، glutarates، pivalates، adipates، sebacates، maleates، naphthalene dicarboxylates، trimellitates، benzene-1,2,3-tricarboxylates، و pyromellitates.

٩- مكون الحفاز catalyst component طبقاً لعنصر الحماية ٧، حيث تتمثل diol esters في الصيغة العامة (IV):



(IV)

حيث يكون R_I-R_{VI} متماثلين أو مختلفين، يمثلون hydrogen، alkyl خطي أو متفرع C_1-C_{10}، C_3-C_{10} cycloalkyl، C_6-C_{10} aryl، C_7-C_{10} alkaryl أو C_7-C_{10} aralkyl؛ قد ترتبط اثنتين أو أكثر من مجموعات R_I-R_{VI} لتشكيل بناء حلقة واحد أو أكثر؛ R_{VII} وR_{VIII} متماثلان أو مختلفان، يمثلان alkyl خطي أو متفرع C_1-C_{10}، cycloalkyl C_3-C_{20}، aryl C_6-C_{20}،

C_7-C_{20} alkaryl أو C_7-C_{20} aralkyl، حيث تستبدل اختياريا ذرة (ذرات) hydrogen على حلقة phenyl في aryl، alkaryl أو aralkyl مع ذرة (ذرات) halogen.

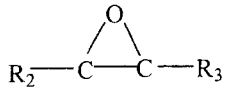
١٠- مكون الحفاز catalyst component طبقاً لعنصر الحماية ٩، حيث في الصيغة العامة (IV)، يكون R_I، R_{II}، R_V وR_{VI} هم hydrogen ليس في وقت واحد.

١١- مكون الحفاز catalyst component طبقاً لعنصر الحماية ٩، حيث في الصيغة العامة (IV)، يكون واحد من R_I وR_{II} هو hydrogen والآخر هو methyl، ethyl، propyl، isopropyl، butyl، tert-butyl، phenyl أو halophenyl؛ وواحد من R_V وR_{VI} هو hydrogen والآخر هو methyl، ethyl، propyl، isopropyl، butyl، tert-butyl، phenyl أو halophenyl.

١٢- عملية لتحضير مكون حفاز catalyst component طبقاً لعنصر الحماية ١، تشتمل على:

(أ) في وعاء، خلط magnesium halide متمثل في الصيغة العامة $MgX_{2-n}R_n$، حيث يكون R وX هما كما تحدد في عنصر الحماية ١، مركب alcohol ووسط سائل خامل اختياري، ويسخن الخليط الناتج إلى درجة حرارة من ٣٠ إلى ١٦٠°مئوية، لتشكيل محلول مادة مجمعة magnesium halide-alcohol؛

(ب) تفاعل محلول المادة المجمعة magnesium halide-alcohol مع مركب epoxy المتمثل في الصيغة العامة (I):



(I)

حيث يكون R_2 وR_3 هما كما تحدد في عنصر الحماية ١،

عند درجة حرارة من ٣٠ إلى ١٦٠°مئوية، لتشكيل مادة حاملة كروية (spheric carrier)؛

(جـ) تلامس المادة الحاملة الكروية (spheric carrier) مع مركب titanium ومانح إلكترون اختياري، لتشكيل مكون حفاز (catalyst component)؛ و

(د) استرجاع مكون الحفاز (catalyst component).

١٣- حفاز catalyst لإجراء olefin polymerization من الصيغة $CH_2=CHR$، التي فيها يكون R هو hydrogen أو C_{1-12} alkyl، يشتمل على منتج تفاعل من المكونات التالية:

(١) مكون حفاز (catalyst component) طبقاً لأي من عناصر الحماية ١ إلى ١١؛

(٢) مركب alkyl aluminum؛ و

(٣) اختياريا، مركب مانح إلكترون خارجي.

١٤- الحفاز طبقاً لعنصر الحماية ١٣، له واحد من الملامح التالية:

يكون مركب aluminum alkyl هو واحد متمثل في الصيغة العامة $AlR^7_{3-a}X^1_a$، التي فيها يكون R^7 هو، على حدة، hydrogen أو C_1-C_{20} hydrocarbyl، و-C_1 C_8 alkyl؛ X هو، على حدة، halogen، chloride؛ وله قيمة تتراوح من صفر إلى ٢؛

يستخدم مركب alkyl aluminum في هذه الكمية بنسبة جزيئية جرامية من aluminum إلى titanium في مكون الحفاز (catalyst component) الصلب (١) من ١ إلى ٥٠٠٠، ومن ٢٠ إلى ٥٠٠؛

يختار المركب المانح الإلكترون الخارجي من anhydrides carboxylic، carboxylic esters، ketones، ethers، lactones، مركبات phosphorus عضوية، ومركبات silicon عضوية من الصيغة $R^8_aR^9_bSi(OR^{10})_c$، حيث يكون a و b هما، كل على حدة، عدد صحيح يتراوح من صفر إلى ٢، c هو عدد صحيح يتراوح من ١ إلى ٣، ومجموع (a+b+c) هو ٤؛ R^8، R^9 و R^{10} هم، كل على حدة، C_1-C_{18} hydrocarbyl، وalkyl خطي أو متفرع C_1-C_4 أو C_5-C_6 cycloalkyl، يحتوي اختياريا على ذرة (ذرات) مغايرة؛

يستخدم المركب المانح الإلكترون الخارجي في كمية تتراوح من ٠,٠٠٥ إلى ٠,٥ جزيء جرامي، من ٠,٠١ إلى ٠,٢٥ جزيء جرامي، من ٠,٠٢ إلى ٠,١ جزيء جرامي، فيما يتعلق بجزيء جرامي واحد من مركب alkyl aluminum؛ و

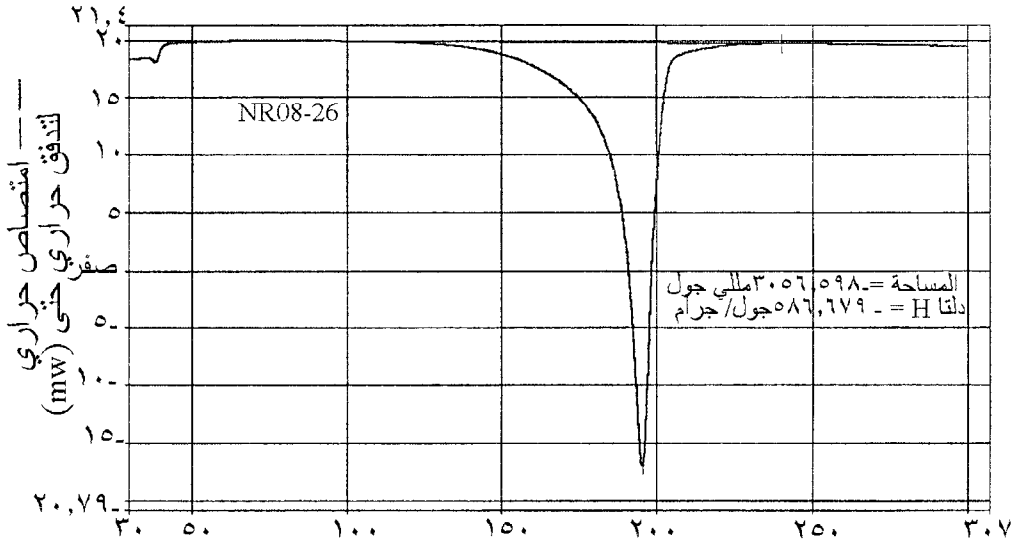
يتلامس ويتفاعل مركب aluminum alkyl (٢) والمركب المانح الإلكترون الخارجي الاختياري (٣) مع المكون النشط (١) بصورة منفصلة أو كخليط.

١٥- عملية لإجراء olefin(s) polymerization، تشتمل على تلامس olefin واحد من الصيغة $CH_2=CHR$، حيث يكون R هو hydrogen أو C_{1-12} alkyl، وmonomer تساهمي

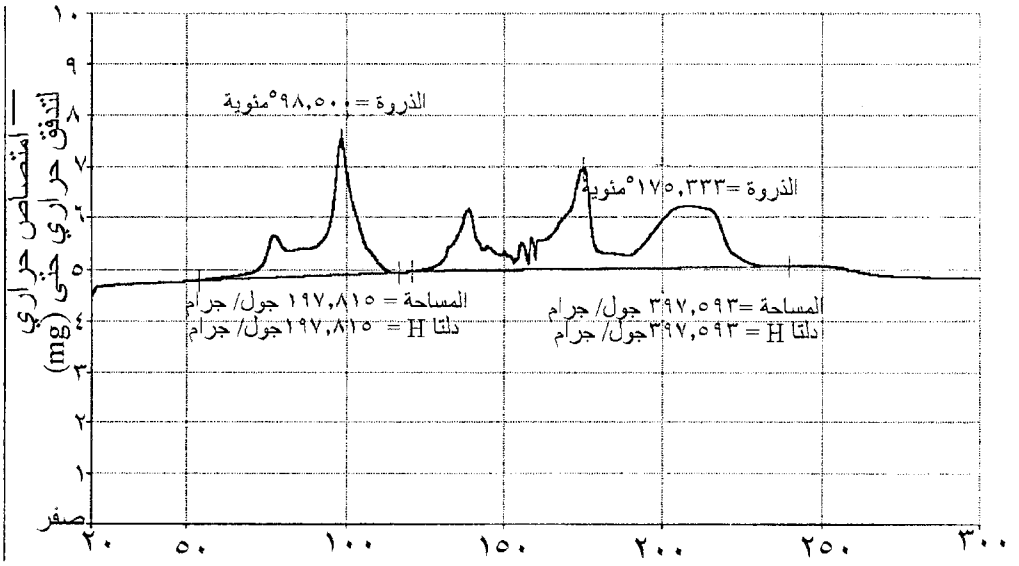
٣ اختياري مع الحفاز من عنصر الحماية ١٣ أو ١٤ ، لتشكيل olefin polymer؛ واسترجاع
٤ polymer الناتج.

٣/١

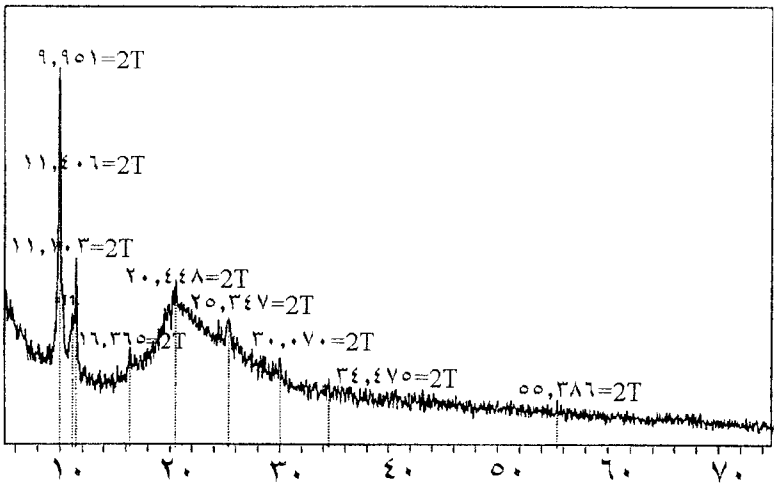
شكل ١


NR08-26
المساحة =-٣٠٥٦,٥٩٨ملي جول
دلتا H = - ٥٨٦,٦٧٩جول/ جرام
امتصاص حراري لتدفق حراري حتى (mw)
صفر
٢٠,٧٩-
٣٠ ٥٠ ١٠٠ ١٥٠ ٢٠٠ ٢٥٠ ٣٠٧
درجة الحرارة (° مئوية)

شكل ٢

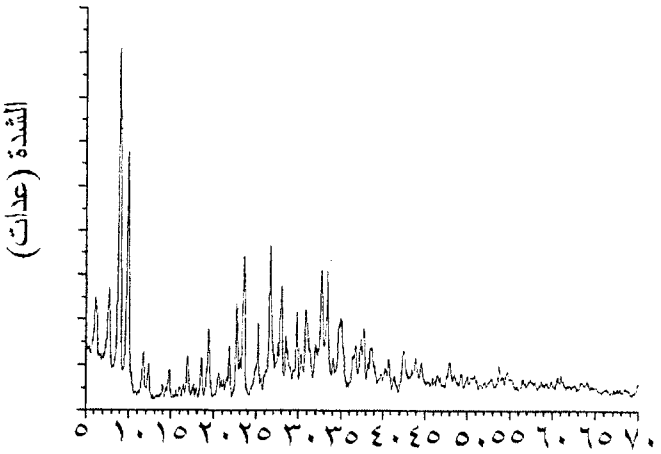

الذروة = ٩٨,٥٠٠°مئوية
الذروة =١٧٥,٣٣٣°مئوية
المساحة = ١٩٧,٨١٥ جول/ جرام
دلتا H = ١٩٧,٨١٥جول/ جرام
المساحة =٣٩٧,٥٩٣ جول/ جرام
دلتا H = ٣٩٧,٥٩٣جول/ جرام
امتصاص حراري لتدفق حراري حتى (mg)
صفر
٢٠ ٥٠ ١٠٠ ١٥٠ ٢٠٠ ٢٥٠ ٣٠٠
درجة الحرارة (° مئوية)

شكل ٣

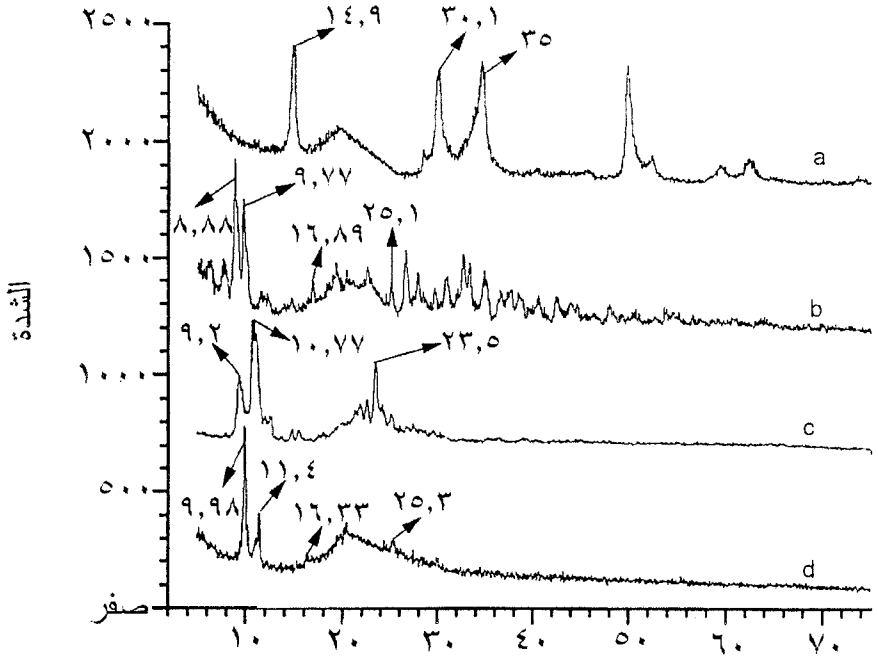


٢- ثيتا (٥ منوية)

شكل ٤



شكل٥



٢ ثيتا (°مئوية)

شكل ٦