



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년04월22일
(11) 등록번호 10-1971308
(24) 등록일자 2019년04월16일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08F 10/02 (2006.01) C08F 2/34 (2006.01)
C08F 2/38 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2014-7010101
(22) 출원일자(국제) 2012년10월10일
심사청구일자 2017년09월27일
(85) 번역문제출일자 2014년04월16일
(65) 공개번호 10-2014-0078665
(43) 공개일자 2014년06월25일
(86) 국제출원번호 PCT/US2012/059469
(87) 국제공개번호 WO 2013/059042
국제공개일자 2013년04월25일
(30) 우선권주장
61/548,996 2011년10월19일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
US20110178253 A1*
US05100978 A*
US20040214971 A1*
WO2011019563 A1*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
다우 글로벌 테크놀로지스 엘엘씨
미국 48674 미시건주 미들랜드 다우 센터 2040
(72) 발명자
초호 베르너
독일 06618 나움부르크 쉘릿츠 55
베르베 오토 예이
네덜란드 엔엘-4561익스에이 휠스트 카르멜베크 17
호스만 코르넬리스 예이
네덜란드 엔엘-4515제이웨이 이젠디케 한드부그스 트라트 52
(74) 대리인
양영준, 김영

전체 청구항 수 : 총 15 항

심사관 : 김영국

(54) 발명의 명칭 저 밀도 에틸렌계 중합체의 제조를 위한 프레쉬 에틸렌 분포를 사용한 중합 방법

(57) 요약

본 발명은 에틸렌을 제1 반응 구역으로 그리고 하나 이상의 후속 반응 구역으로 공급하는 단계를 적어도 포함하며, 프레쉬 에틸렌을 수용하는 각각의 후속 반응 구역의 경우, "제n 반응 구역으로 공급된 프레쉬 에틸렌의 질량 분율 (RZn)"에 대한 "제1 반응 구역으로 공급된 프레쉬 에틸렌의 질량 분율 (RZ1)"의 비 Rn (n=반응 구역 번호, n>1) (Rn=RZ1/RZn)이 1 초과이거나 또는 0 내지 0.30이고, "중합 공정으로 공급된 에틸렌의 총량"이 하나 이상의 프레쉬 에틸렌 스트림 및 하나 이상의 재순환된 에틸렌 스트림으로부터 유래하며, 하나 이상의 재순환된 에틸렌 스트림이 하나 이상의 사슬 전달제를 포함하며 및/또는 재순환된 에틸렌 스트림 중의 성분의 총량을 기준으로 하여 1 중량% 이상의 하나 이상의 비-에틸렌 성분 및/또는 CTA(들)를 포함하며, 각각의 반응 구역으로의 주입구 공급물이 반응 구역으로 공급된 질량 흐름의 총 중량을 기준으로 하여 5 중량 ppm 미만의 산소를 포함하는, 에틸렌계 중합체를 형성하는 고압 중합 방법을 제공한다. 본 발명은 또한 에틸렌을 제1 반응 구역으로 그리고 하나 이상의 후속 반응 구역으로 공급하는 단계를 포함하며, 중합 공정으로 공급된 프레쉬 에틸렌의 총량의 100 중량%를 제1 반응 구역으로 공급하며, "중합 공정으로 공급된 에틸렌의 총량"이 하나 이상의 프레쉬 에틸렌 스트림 및 하나 이상의 재순환된 에틸렌 스트림으로부터 유래하며, 하나 이상의 재순환된 에틸렌 스트림이 하나 이상의 사슬 전달제를 포함하며 및/또는 재순환된 에틸렌 스트림 중의 성분의 총량을 기준으로 하여 1 중량% 이상의 하나 이상의 비-에틸렌 성분 및/또는 CTA(들)를 포함하며, 각각의 반응 구역으로의 주입 스트림이 반응 구역으로 공급된 질량 흐름의 총 중량을 기준으로 하여 5 중량 ppm 이하의 산소를 포함하는, 에틸렌계 중합체를 형성하는 고압 중합 방법을 제공한다.

명세서

청구범위

청구항 1

에틸렌을 제1 반응 구역으로 그리고 하나 이상의 후속 반응 구역으로 공급하는 단계를 적어도 포함하며, 프레쉬 에틸렌을 수용하는 각각의 후속 반응 구역의 경우, "제 n 반응 구역으로 공급된 프레쉬 에틸렌의 질량 분율 (RZn)"에 대한 "제1 반응 구역으로 공급된 프레쉬 에틸렌의 질량 분율 ($RZ1$)"의 비 Rn (n =반응 구역 번호, $n>1$) ($Rn=RZ1/RZn$)이 1 초과이거나 또는 0 내지 0.25이고,

"중합 공정으로 공급된 에틸렌의 총량"이 하나 이상의 프레쉬 에틸렌 스트림 및 하나 이상의 재순환된 에틸렌 스트림으로부터 유래하며, 하나 이상의 재순환된 에틸렌 스트림이 재순환된 에틸렌 스트림 중의 성분의 총량을 기준으로 하여 1 중량% 이상의 하나 이상의 비-에틸렌 성분, 하나 이상의 사슬 전달제, 또는 둘 모두를 포함하며;

각각의 반응 구역으로의 주입 스트림이 반응 구역으로 공급된 질량 흐름의 총 중량을 기준으로 하여 5 중량 ppm 이하의 산소를 포함하는, 에틸렌계 중합체를 형성하는 고압 중합 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 하나 이상의 1차 압축기 및 하나 이상의 부스터 압축기를 포함하는 방법.

청구항 3

제2항에 있어서, 부스터 압축기로부터의 에틸렌 스트림이 단 하나의 1차 압축 흐름으로 공급되며, 1차 압축기가 2개 이상의 별도의 압축 흐름을 갖는 방법.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, Rn 이 1 초과인 방법.

청구항 5

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, Rn 이 0인 방법.

청구항 6

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 제1 반응 구역이 관형 반응 구역인 방법.

청구항 7

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 프레쉬 에틸렌이 제1 반응 구역으로 공급되지 않을 경우(0%), "제1 반응 구역으로 공급된 에틸렌의 양"이 하나 이상의 재순환된 에틸렌 스트림으로부터만 유래하는 방법.

청구항 8

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, "중합 공정으로 공급된 에틸렌의 총량"이 프레쉬 에틸렌 스트림 및 하나 이상의 재순환된 에틸렌 스트림으로부터 유래하며,

하나 이상의 재순환된 에틸렌 스트림이 하나 이상의 사슬 전달제를 포함하며,

프레쉬 에틸렌이 제1 반응 구역으로 공급되지 않을 경우(0%), "제1 반응 구역으로 공급된 에틸렌의 양"이 하나 이상의 재순환된 에틸렌 스트림으로부터만 유래하는 방법.

청구항 9

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 중합 공정으로 공급된 프레쉬 에틸렌의 총량의 "0 초과" 내지 100 중량%가 제1 반응 구역으로 및/또는 순차 반응 구역으로 공급되는 방법.

청구항 10

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 단 하나의 1차 압축기를 포함하는 방법.

청구항 11

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 개시제가 하나 이상의 중합 반응 구역으로 첨가되며, 개시제가 255℃ 초과인 "1초에서의 반감기 온도"를 갖는 방법.

청구항 12

에틸렌을 제1 반응 구역으로 그리고 하나 이상의 후속 반응 구역으로 공급하는 단계를 포함하며, 중합 공정으로 공급된 프레쉬 에틸렌의 총량의 100 중량%를 제1 반응 구역으로 공급하며,

"중합 공정으로 공급된 에틸렌의 총량"이 하나 이상의 프레쉬 에틸렌 스트림 및 하나 이상의 재순환된 에틸렌 스트림으로부터 유래하며, 하나 이상의 재순환된 에틸렌 스트림이 재순환된 에틸렌 스트림 중의 성분의 총량을 기준으로 하여 1 중량% 이상의 하나 이상의 비-에틸렌 성분, 하나 이상의 사슬 전달제, 또는 둘 모두를 포함하며,

각각의 반응 구역으로의 주입 스트림이 반응 구역으로 공급된 질량 흐름의 총 중량을 기준으로 하여 5 중량 ppm 이하의 산소를 포함하는, 에틸렌계 중합체를 형성하는 고압 중합 방법.

청구항 13

제1항 내지 제3항 및 제12항 중 어느 한 항의 방법으로부터 형성된 에틸렌계 중합체.

청구항 14

제13항의 에틸렌계 중합체를 포함하는 조성물.

청구항 15

제14항의 조성물을 포함하는 물품.

발명의 설명

기술 분야

관련 출원에 대한 참조

본 출원은 2011년 10월 19일자로 출원된 미국 가출원 제61/548,996호를 우선권 주장하며, 이 가출원은 본원에 참조로 포함된다.

배경 기술

고압 자유 라디칼 중합된 에틸렌계 중합체 (예를 들면 LDPE)는 일반적으로 관형 반응기 내에서 제조되거나 또는 오토클레이브 반응기 내에서 또는 때때로 이들 2개의 반응기의 조합에서 제조된다. 이들 중합에서, 사슬 전달제 (CTA)는 중합체 생성물의 분자 특징을 조절하는데 사용된다. "메이크 업(make up) CTA"를 에틸렌 주입구 (전면) 공급물 스트림으로 또는 사이드 에틸렌 공급물 스트림으로 우선적으로 공급하는 것은 중합체 생성물의 분자량 분포 (MWD)를 각각 축소 또는 확대할 것으로 알려져 있다. 통상적으로 사용된 CTA의 비교적 낮은 전환 레벨로 인하여, 반응기에 첨가된 상당 비율의 CTA는 재순환 시스템을 통하여 중합으로 다시 재순환되며, 재순환된 CTA는 반응기로의 모든 에틸렌 공급물에 고르게 분포된다. "메이크-업 CTA"는 반응기 공급물 스트림으로 추가되어 중합체 용융 지수를 조절하는데 필요한, 중합에서의 CTA의 정확한 레벨을 유지한다. 반응기 중의 CTA 전환 레벨 및 기타 손실, 예컨대 퍼지, 생성물 중의 잔류 CTA 및/또는 재순환 및 압축기 구획내의 응축에 의존하는 "메이크 업 CTA 흐름"의 양은 통상적으로 중합에 첨가되는 CTA의 총량의 1 내지 20%로 변동된다. "메이크-업 CTA"의 공급물의 위치는 전면 에틸렌 공급물 스트림 중의 CTA의 농도" 대 "사이드 에틸렌 공급물 스트림(들) 중의 CTA"의 농도비를 변경시키는데 사용될 수 있다. "프레쉬(fresh) 에틸렌"은 반응기에 첨가되어 전환된 및 손실된 에틸렌 (퍼지 등에 의한)을 보충한다. 통상적으로, 부스터(booster) 및/또는 1차 압축기의 도움으로 하이퍼(Hyper) (2차) 압축기의 흡인으로 (주입구로) 공급물 스트림을 통하여 프레쉬 에틸렌을 첨가한다. 1차 및/또는 부스터 압축기를 사용하는 CTA 공급의 통상의 방법은 반응기 공급물 스트림 중의 CTA 농도의 제한된 변동을 초래하며, 이들 변동은 특히 낮은 활성의 CTA로 제한된다 (예를 들어, 미국 공보 제2003/0114607

호를 참조한다).

- [0004] 반응기 내의 CTA 농도가 넓게 변동될 수 있으며 그리고 공정 중의 "CTA 메이크-업" 레벨과는 상관 없는 신규한 중합 방법에 대한 수요가 존재한다. 그러한 공정은 최종 중합체 생성물에 대하여 분자량 분포 (MWD)의 범위를 상당히 증가시키고 및/또는 소정 용융 지수에서 용융 강도 범위를 증가시킬 것이다.
- [0005] 미국 특허 제3334081호에는 관형 반응기 내에서 실시되어 중합체가 더 높은 전환율로 얻게 되는 바와 같이, 에틸렌의 고체 중합체의 제조를 위한 연속 방법이 개시되어 있다. 한 실시양태에서, 그러한 방법은 적어도 2개의 별도의 스트림내에서 중합성 에틸렌 반응 혼합물을 관형 반응기에 투입하는 것을 포함하며, 제1 스트림은 관형 반응기의 주입구 단부에서 관형 반응기로 투입되며, 차후의 사이드 스트림은 관형 반응기를 따라 사이드 위치에서 관형 반응기로 투입된다. 제1 스트림은 a) 포화 알콜, b) 포화 지방족 케톤, c) 포화 지방족 알데히드 및 d) 알파 올레핀으로 이루어진 군으로부터 선택된 사슬 전달제 및 에틸렌의 혼합물이다. 관형 반응기에 투입된 차후의 사이드 스트림은 상기 정의된 바와 같이 에틸렌 및 사슬 전달제의 혼합물이다.
- [0006] 미국 특허 제3702845호에는 에틸렌 단독중합체를 형성하기 위한 자유 라디칼 생성 중합 개시제로서 유기 퍼옥시드 및 산소의 존재 하에서 그리고 중합 개질제의 존재 하에서 2개의 연속하는 반응 구역을 갖는 관형 반응기 내에서 에틸렌의 중합이 개시되어 있다. 에틸렌, 중합 개시제 및 중합 개질제의 혼합물을 각각의 반응 구역의 개시시 연속적으로 투입한다. 에틸렌 단독중합체는 넓은 분자량 분포, 및 실질적으로 매우 높은 분자량의 성분이 결여되어 있는 것으로 개시되어 있다. 또한, 미국 특허 제3657212호를 참조한다.
- [0007] 미국 특허 제3917577호에는 에틸렌 단독중합체를 형성하기 위한 중합 개시제 및 중합 조절제의 존재 하에서 2개 또는 3개의 연속하는 반응 구역을 갖는 관형 반응기 내에서 에틸렌의 연속 중합 방법이 개시되어 있다. 에틸렌, 중합 개시제 및 중합 조절제의 혼합물을 각각의 반응 구역의 개시시 연속적으로 투입한다.
- [0008] 미국 공보 제2003/0114607호에는 사슬 전달제 및 복수의 단량체 공급물을 사용한 중합체의 제조를 위한 관형 반응기 장치 및 방법이 개시되어 있다. 그러한 장치 및 방법은 단량체 농도와 전달제 농도 사이의 의존성을 분리시키거나 또는 감소시키는 것으로 개시되어 있다.
- [0009] 미국 특허 제6569962호에는 라디칼 형성 개시제, 그에 따른 산소, 및 하나 이상이 알데히드 구조를 포함하는 사슬 전달제의 존재 하에서 관형 반응기 내에서 에틸렌의 중합이 개시되어 있다. 반응성 공급 물질의 화학운동성 특징은 관형 반응기의 유체 관련 특징과 결합되어 방해하는 2차 반응, 특히 극성-유도 치환 효과를 감소시킨다.
- [0010] DD276598A3(영역문)에는 중합 개시제로서 10 내지 50 ppm의 산소의 존재 하에서 자유 라디칼 피상 중합에 의하여 에틸렌 중합체의 제조를 위하여 2개 이상의 사이드 투입 스트림을 사용한 다중구역 관형 반응기를 위한 투입 기체 스트림의 조정 및 조절 방법이 개시되어 있다. 또한, 중간 압력 생성물 분리기 내에서 그리고 저압 생성물 분리기 내에서 반응 혼합물의 2-단계 통기, 및 중합체의 분리, 및 미반응된 반응 기체의 사이클로의 반송이 개시되어 있다. 사슬 조절제 및 프레쉬 에틸렌을 저압 반응 기체에 첨가한다. 생성된 기체 스트림을 2개의 스트림으로 2:1 내지 1:4의 비로 분할하고, 기체 스트림 중 하나에 산소를 50 내지 500 ppm의 양으로 첨가하고, 2개의 기체 스트림을 중간 압력으로 별도로 압축시킨다.
- [0011] 추가의 중합 및/또는 수지는 U.S. 3654253; DDR120200; GB934444; 및 문헌 [Kim et al., *Molecular Weight Distribution in Low-Density Polyethylene Polymerization; Impact of Scission Mechanisms in the Case of a Tubular Reactor*, Chemical Engineering Science, 59, 2004, 2039-2052]에 기재되어 있다.
- [0012] 종래 기술의 통상의 중합 방법은 소정 용융 지수에서 넓은 범위의 용융 강도 및 넓은 범위의 분자량 분포를 갖는 중합체 생성물의 제조에 관하여서는 크게 한정되어 있다. 좁은 MWD 생성물은 통상적으로 감소된 중합 온도에서 생성되며, 그리하여 전환 레벨이 감소된다는 점에 유의한다. 상기 논의한 바와 같이, 반응기 내의 CTA 농도는 매우 넓게 변동될 수 있으며 그리고 공정 중의 "CTA 메이크-업" 레벨과는 무관한 신규한 중합 방법에 대한 수요가 존재한다. 소정의 용융 지수에서 넓은 범위의 용융 강도 및/또는 넓은 범위의 분자량 분포 (MWD)를 갖는 에틸렌계 중합체를 형성하는데 사용될 수 있는 상기 방법에 대한 추가의 수요가 존재한다. 또한, 더 높은 전환 레벨에서 좁은 MWD 생성물의 제조에 대한 수요가 존재한다. 그러한 수요는 하기의 발명에 의하여 충족되었다.

발명의 내용

- [0013] 발명의 개요

- [0014] 본 발명은 에틸렌을 제1 반응 구역으로 그리고 하나 이상의 후속 반응 구역으로 공급하는 단계를 적어도 포함하며, 여기서 프레쉬 에틸렌을 수용하는 각각의 후속 반응 구역의 경우, "제 n 반응 구역으로 공급된 프레쉬 에틸렌의 질량 분율 (RZ_n)"에 대한 "제1 반응 구역으로 공급된 프레쉬 에틸렌의 질량 분율 (RZ_1)"의 비 R_n (n =반응 구역 번호, $n>1$) ($R_n=RZ_1/RZ_n$)가 1 초과이거나 또는 0 내지 0.30이고,
- [0015] "중합 공정으로 공급된 에틸렌의 총량"이 하나 이상의 프레쉬 에틸렌 스트림 및 하나 이상의 재순환된 에틸렌 스트림으로부터 유래하며, 하나 이상의 재순환된 에틸렌 스트림이 하나 이상의 사슬 전달제를 포함하며 및/또는 재순환된 에틸렌 스트림 중의 성분의 총량을 기준으로 하여 1 중량% 이상의 하나 이상의 비-에틸렌 성분 및/또는 CTA(들)를 포함하며;
- [0016] 각각의 반응 구역으로의 주입 스트림이 반응 구역으로 공급된 질량 흐름의 총 중량을 기준으로 하여 5 중량 ppm 이하의 산소를 포함하는, 에틸렌계 중합체를 형성하기 위한 고압 중합 방법을 제공한다.
- [0017] 또한, 본 발명은 에틸렌을 제1 반응 구역으로 그리고 하나 이상의 후속 반응 구역으로 공급하는 단계를 포함하며, 중합 공정으로 공급된 프레쉬 에틸렌의 총량의 100 중량%를 제1 반응 구역으로 공급하며,
- [0018] "중합 공정으로 공급된 에틸렌의 총량"이 하나 이상의 프레쉬 에틸렌 스트림 및 하나 이상의 재순환된 에틸렌 스트림으로부터 유래하며, 하나 이상의 재순환된 에틸렌 스트림이 하나 이상의 사슬 전달제를 포함하며 및/또는 재순환된 에틸렌 스트림 중의 성분의 총량을 기준으로 하여 1 중량% 이상의 하나 이상의 비-에틸렌 성분 및/또는 CTA(들)를 포함하며,
- [0019] 각각의 반응 구역으로의 주입 스트림이 반응 구역으로 공급된 질량 흐름의 총 중량을 기준으로 하여 5 중량 ppm 이하의 산소를 포함하는, 에틸렌계 중합체를 형성하는 고압 중합 방법을 제공한다.

도면의 간단한 설명

- [0020] 도 1은 비교예 중합 공정을 위한 중합 흐름도를 도시한다.
- 도 2는 본 발명의 중합 공정을 위한 중합 흐름도를 도시한다.
- 도 3은 1차 압축기 및 부스터 압축기의 표준 라인 업을 나타내는 비교예 중합 공정을 위한 중합 흐름도를 도시한다.
- 도 4는 전면 스트림에 대한 모든 1차 용량을 나타내는 본 발명의 중합 공정을 위한 중합 흐름도를 도시한다.
- 도 5는 사이드 스트림에 대한 모든 1차 용량을 나타내는 본 발명의 중합 공정을 위한 중합 흐름도를 도시한다.
- 도 6은 1차 A로의 부스터 라인 업, 고압 재순환으로의 1차 A 라인-업 및 사이드 스트림으로의 1차 B 라인-업을 나타내는 본 발명의 중합 공정을 위한 중합 흐름도를 도시한다.
- 도 7은 전면 스트림으로의 1차 B의 라인-업, 및 고압 재순환으로의 부스터 압축기의 라인-업을 나타내는 본 발명의 중합 공정을 위한 중합 흐름도를 도시한다.
- 도 8은 $\log(Z_1/Z_2)$ 에 대한 "보정된 용융 강도"를 도시한다.
- 도 9는 $\log(Z_1/Z_2)$ 에 대한 분자량 분포 ($M_w(ABS)/M_n(ConV)$)를 도시한다.
- 도 10은 $\log(Z_1/Z_2)$ 에 대한 필름 광택도를 도시한다.
- 도 11은 $\log(Z_1/Z_2)$ 에 대한 필름 흐름도를 도시한다.
- 중합 흐름도에서, "HPS"는 "고압 분리기"를 지칭하며, "LPS"는 "저압 분리기"를 지칭한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0021] 상기에서 논의한 바와 같이, 제1의 측면에서, 본 발명은 에틸렌을 제1 반응 구역으로 그리고 하나 이상의 후속 반응 구역으로 공급하는 단계를 적어도 포함하며, 여기서 프레쉬 에틸렌을 수용하는 각각의 후속 반응 구역의 경우, "제 n 반응 구역으로 공급된 프레쉬 에틸렌의 질량 분율 (RZ_n)"에 대한 "제1 반응 구역으로 공급된 프레쉬 에틸렌의 질량 분율 (RZ_1)"의 비 R_n (n =반응 구역 번호, $n>1$) ($R_n=RZ_1/RZ_n$)가 1 초과이거나 또는 0 내지 0.30 이고,
- [0022] "중합 공정으로 공급된 에틸렌의 총량"이 하나 이상의 프레쉬 에틸렌 스트림 및 하나 이상의 재순환된 에틸렌

스트림으로부터 유래하며, 하나 이상의 재순환된 에틸렌 스트림이 하나 이상의 사슬 전달제를 포함하며 및/또는 재순환된 에틸렌 스트림 중의 성분의 총량을 기준으로 하여 1 중량% 이상의 하나 이상의 비-에틸렌 성분 및/또는 CTA(들)를 포함하며,

- [0023] 각각의 반응 구역으로의 주입 스트림이 반응 구역으로 공급된 질량 흐름의 총 중량을 기준으로 하여 5 중량 ppm 이하의 산소를 포함하는, 에틸렌계 중합체를 형성하기 위한 고압 중합 방법을 제공한다.
- [0024] 본 발명의 방법은 본원에 기재된 바와 같이 2개 이상의 실시양태의 조합을 포함할 수 있다.
- [0025] 한 실시양태에서, R_n 은 1 초과이다.
- [0026] 한 실시양태에서, R_n 은 0이다.
- [0027] 한 실시양태에서, R_n 은 0 내지 0.25 또는 0 내지 0.20이다.
- [0028] 한 실시양태에서, R_n 은 0 내지 0.15 또는 0 내지 0.10이다.
- [0029] 한 실시양태에서, 프레쉬 에틸렌을 제1 반응 구역으로 공급하지 않을 경우(0%), "제1 반응 구역으로 공급된 에틸렌의 양"은 하나 이상의 재순환된 에틸렌 스트림으로부터만 유래한다.
- [0030] 한 실시양태에서, "중합 공정으로 공급된 에틸렌의 총량"은 프레쉬 에틸렌 스트림 및 하나 이상의 재순환된 에틸렌 스트림으로부터 유래하며,
- [0031] 하나 이상의 재순환된 에틸렌 스트림은 하나 이상의 사슬 전달제를 포함하며, 프레쉬 에틸렌을 제1 반응 구역으로 공급하지 않을 경우(0%), "제1 반응 구역으로 공급된 에틸렌의 양"은 하나 이상의 재순환된 에틸렌 스트림으로부터만 유래한다.
- [0032] 한 실시양태에서, 중합 공정으로 공급된 프레쉬 에틸렌의 총량의 "0 초과" 내지 100 중량%는 제1 반응 구역 및/또는 순차 반응 구역으로 공급된다. 추가의 실시양태에서, 제1 반응 구역은 관형 반응 구역이다.
- [0033] 한 실시양태에서, 중합 공정으로 공급된 프레쉬 에틸렌의 총량의 10 내지 90 또는 20 내지 80 또는 30 내지 70 중량%가 제1 반응 구역으로 및/또는 순차 반응 구역으로 공급된다. 추가의 실시양태에서, 제1 반응 구역은 관형 반응 구역이다.
- [0034] 제2의 측면에서, 본 발명은 또한 에틸렌을 제1 반응 구역으로 그리고 하나 이상의 후속 반응 구역으로 공급하는 단계를 포함하며, 중합 공정으로 공급된 프레쉬 에틸렌의 총량의 100 중량%를 제1 반응 구역으로 공급하며,
- [0035] "중합 공정으로 공급된 에틸렌의 총량"이 하나 이상의 프레쉬 에틸렌 스트림 및 하나 이상의 재순환된 에틸렌 스트림으로부터 유래하며, 하나 이상의 재순환된 에틸렌 스트림이 하나 이상의 사슬 전달제를 포함하며 및/또는 재순환된 에틸렌 스트림 중의 성분의 총량을 기준으로 하여 1 중량% 이상의 하나 이상의 비-에틸렌 성분 및/또는 CTA(들)를 포함하며,
- [0036] 각각의 반응 구역으로의 주입 스트림이 반응 구역으로 공급된 질량 흐름의 총 중량을 기준으로 하여 5 중량 ppm 이하의 산소를 포함하는, 에틸렌계 중합체를 형성하는 고압 중합 방법을 제공한다.
- [0037] 본 발명의 방법은 본원에 기재한 바와 같이 2개 이상의 실시양태의 조합을 포함할 수 있다.
- [0038] 하기 실시양태는 본 발명의 제1 측면 및 제2 측면 모두에 적용된다.
- [0039] 한 실시양태에서, 하나 이상의 재순환된 에틸렌 스트림은 하나 이상의 사슬 전달제를 포함한다.
- [0040] 한 실시양태에서, 하나 이상의 재순환된 에틸렌 스트림은 재순환된 에틸렌 스트림 중의 성분의 총량을 기준으로 하여 1 중량% 이상의 하나 이상의 비-에틸렌 성분 및/또는 CTA(들)를 포함한다.
- [0041] 한 실시양태에서, 하나 이상의 재순환된 에틸렌 스트림은 하나 이상의 사슬 전달제를 포함하며 그리고 재순환된 에틸렌 스트림 중의 성분의 총량을 기준으로 하여 1 중량% 이상의 하나 이상의 비-에틸렌 성분 및/또는 CTA(들)를 포함한다.
- [0042] 한 실시양태에서, 방법은 하나 이상의 1차 압축기 및 하나 이상의 부스터 압축기를 포함한다.
- [0043] 한 실시양태에서, 부스터 압축기로부터의 에틸렌 스트림은 하나의 1차 압축 흐름으로만 공급되며, 1차 압축기는 2개 이상의 별도의 압축 흐름을 갖는다.
- [0044] 한 실시양태에서, 부스터 압축기로부터의 에틸렌 스트림은 1차 압축기의 하나의 압축 흐름으로만 공급되며, 1차

압축기는 2개 이상의 별도의 압축 흐름을 갖는다.

- [0045] 한 실시양태에서, 제1 반응 구역은 관형 반응 구역이다.
- [0046] 한 실시양태에서, 각각의 반응 구역은 관형 반응 구역이다.
- [0047] 한 실시양태에서, 제1 반응 구역은 오토클레이브 반응 구역이다.
- [0048] 한 실시양태에서, "중합 공정으로 공급된 에틸렌의 총량"은 프레쉬 에틸렌 스트림 및 하나 이상의 재순환된 에틸렌 스트림으로부터 유래하며, 하나 이상의 재순환된 에틸렌 스트림은 하나 이상의 사슬 전달제를 포함한다.
- [0049] 한 실시양태에서, 하나 이상의 재순환된 에틸렌 스트림은 주입구 공급물 스트림으로만 또는 사이드 공급물 스트림으로만 공급된다.
- [0050] 한 실시양태에서, 제1 반응 구역은 관형 반응 구역이다.
- [0051] 한 실시양태에서, 각각의 반응 구역으로의 주입구 공급물은 반응 구역으로 공급된 질량 흐름의 총 중량을 기준으로 하여 3 중량 ppm 이하 또는 2 중량 ppm 이하 또는 1 중량 ppm 이하의 산소를 포함한다.
- [0052] 한 실시양태에서, 프레쉬 에틸렌은 에틸렌 생성/분류 공정으로부터 비롯되는 하나 이상의 잔류 화합물을 제외한 사슬 전달제는 함유하지 않는다.
- [0053] 한 실시양태에서, 중합 공정은 "투입된" CTA 없이 그리고, 에틸렌-풍부 공급물 스트림(들)로부터 "불순물" CTA 화합물(들)만을 사용하여 작동된다.
- [0054] 한 실시양태에서, 공정은 단 하나의 1차 압축기를 포함한다.
- [0055] 한 실시양태에서, 에틸렌계 중합체는 폴리에틸렌 단독중합체이다.
- [0056] 한 실시양태에서, 에틸렌계 중합체는 하나 이상의 공단량체를 포함하는 에틸렌계 공중합체이다.
- [0057] 한 실시양태에서, 각각의 반응 구역으로의 각각의 공급물은 동일한 CTA 시스템을 함유한다. 추가의 실시양태에서, 각각의 공급물의 CTA 시스템은 단일의 CTA를 함유한다.
- [0058] 한 실시양태에서, 반응 구역 중 하나 이상으로의 공급물 중의 하나 이상은 하나 이상의 기타 반응 구역으로의 CTA 시스템(들) 중 하나 이상과는 상이한 CTA 시스템을 함유한다.
- [0059] 한 실시양태에서, 반응 구역 중 하나 이상으로의 공급물 중의 하나 이상은 기타 반응 구역으로의 CTA 중 하나 이상과는 상이한 CTA를 함유한다.
- [0060] 한 실시양태에서, 각각의 CTA는 독립적으로 올레핀, 알데히드, 케톤, 알콜, 포화 탄화수소, 에테르, 티올, 포스핀, 아미노, 아민, 아마이드, 에스테르 또는 이소시아네이트로부터 선택된다.
- [0061] 한 실시양태에서, 각각의 반응 구역 내에서 최대 중합 온도는 독립적으로 100℃ 이상이며, 각각의 반응 구역 내에서 주입구 압력은 독립적으로 100 MPa 이상이다.
- [0062] 한 실시양태에서, 반응 구역 내에서 각각의 중합 조건은 독립적으로 400℃ 미만의 설정 온도, 및 1,000 MPa 미만 또는 500 MPa 미만의 주입구 압력을 포함한다.
- [0063] 한 실시양태에서, 각각의 반응 구역 내에서 최대 중합 온도는 독립적으로 100 내지 400℃이다.
- [0064] 본 발명의 방법은 본원에 기재된 바와 같은 2개 이상의 실시양태의 조합을 포함할 수 있다.
- [0065] 본 발명은 또한 본 발명의 방법에 의하여 제조된 에틸렌계 중합체를 제공한다.
- [0066] 한 실시양태에서, 에틸렌계 중합체는 폴리에틸렌 단독중합체이다.
- [0067] 한 실시양태에서, 에틸렌계 중합체는 에틸렌계 공중합체이다.
- [0068] 한 실시양태에서, 에틸렌계 중합체는 0.910 내지 0.940 g/cm³의 밀도를 갖는다.
- [0069] 한 실시양태에서, 에틸렌계 중합체는 0.1 내지 20 g/10 min의 용융 지수를 갖는다.
- [0070] 한 실시양태에서, 에틸렌계 중합체는 0.910 내지 0.940 g/cm³의 밀도, 및 0.1 내지 20 g/10 min의 용융 지수를 갖는다.

- [0071] 본 발명의 중합체는 본원에 기재된 바와 같은 2개 이상의 실시양태의 조합을 포함할 수 있다.
- [0072] 본 발명은 또한 본 발명의 에틸렌계 중합체를 포함하는 조성물을 제공한다.
- [0073] 한 실시양태에서, 조성물은 또다른 에틸렌계 중합체를 더 포함한다.
- [0074] 본 발명의 조성물은 본원에 기재된 바와 같은 2개 이상의 실시양태의 조합을 포함할 수 있다.
- [0075] 본 발명은 또한 본 발명의 조성물을 형성한 하나 이상의 성분을 포함하는 물품을 제공한다. 한 실시양태에서, 물품은 압출 피복 수지이다. 또다른 실시양태에서, 물품은 필름이다. 또다른 실시양태에서, 물품은 금속 와이어 주위의 절연재 및/또는 보호층이다. 또다른 실시양태에서, 물품은 발포체이다.
- [0076] 본 발명의 물품은 본원에 기재된 바와 같은 2개 이상의 실시양태의 조합을 포함할 수 있다.
- [0077] 중합
- [0078] 고압 자유 라디칼 개시된 중합 공정의 경우, 2종의 기본 유형의 반응기가 공지되어 있다. 제1 유형은 하나 이상의 반응 구역 (오토클레이브 반응기)을 갖는 진탕 오토클레이브 용기이다. 제2 유형은 관이 하나 이상의 반응 구역 (관형 반응기)을 갖는 자켓 처리된 관형 반응기이다. 폴리에틸렌 단독 또는 공중합체 (예를 들어 공중합체)를 생성하기 위한 본 발명의 고압 공정은 관형 및/또는 오토클레이브 반응기 내에서 실시될 수 있으며, 이들 각각은 2개 이상의 반응 구역을 갖는다. 예를 들어, 하나 이상의 관형 반응기 (직렬 또는 평행); 하나 이상의 관형 반응기 및 하나 이상의 오토클레이브 반응기 (직렬 또는 평행); 하나 이상의 오토클레이브 반응기 (직렬 또는 평행); 및 하나 이상의 오토클레이브 반응기 및 하나 이상의 관형 반응기 (직렬 또는 평행). 한 실시양태에서, 중합은 하나 이상의 관형 반응기 (직렬 또는 평행, 바람직하게는 직렬) 내에서 실시된다.
- [0079] 공정의 각각의 반응 구역 내에서의 온도는 통상적으로 100 내지 400℃, 보다 통상적으로 120 내지 360℃, 훨씬 보다 통상적으로 140 내지 340℃이다. 공정의 각각의 반응 구역 내의 주입구에서의 압력 (압력은 주입구로의 공급물 라인 내에 배치된 압력 변환기를 사용하여 측정될 수 있음)은 통상적으로 100 내지 500 MPa, 보다 통상적으로 120 내지 400 MPa, 훨씬 보다 통상적으로 150 내지 350 MPa이다. 적절한 반응기 시스템의 예는 미국 공보 제2003/0114607호 및 DD276598A3에 기재되어 있다. 통상의 고압 중합 방법은 통상적으로 유입되는 에틸렌을 중합체로의 전환을 최대로 하기 위하여 그리고 압축 에너지를 감소시키기 위하여 재순환 시스템이 장착된다. 고압 재순환은 통상적으로 50 내지 600 bar, 보다 통상적으로 120 내지 500 bar, 훨씬 보다 통상적으로 200 내지 400 bar의 주입구 압력에서 작동된다.
- [0080] 개시제
- [0081] 본 발명의 공정은 자유 라디칼 중합 공정이다. 자유 라디칼 생성 화합물의 비제한적인 예로는 유기 퍼옥시드, 예컨대 퍼에스테르, 퍼케탈, 퍼옥시 케톤 및 퍼카르보네이트, 디-tert-부틸 퍼옥시드, 쿠밀 퍼네오데카노에이트 및 tert-아밀 퍼피발레이트를 들 수 있다. 기타 적절한 개시제로는 아조디카르복실 에스테르, 아조디카르복실 디니트릴 및 1,1,2,2-테트라메틸에탄 유도체를 들 수 있다. 이들 유기 퍼옥시 개시제는 중합성 단량체의 중량을 기준으로 하여 0.005 내지 0.2 중량%의 통상의 양으로 사용될 수 있다. 퍼옥시드는 통상적으로 적절한 용매, 예를 들어 탄화수소 용매 중에서 희석된 용액으로서 투입된다.
- [0082] 한 실시양태에서, 개시제는 중합의 하나 이상의 반응 구역에 첨가되며, 개시제는 255℃ 초과, 바람직하게는 260℃ 초과의 "1초에서의 반감기 온도"를 갖는다. 추가의 실시양태에서, 그러한 개시제는 320℃ 내지 350℃의 피크 중합 온도에서 사용된다. 추가의 실시양태에서, 개시제는 고리 구조에 투입된 하나 이상의 퍼옥시드 기를 포함한다.
- [0083] 그러한 개시제의 비제한적인 예로는 악조 노벨(Akzo Nobel)이 시판중인 트리고녹스(TRIGONOX) 301 (3,6,9-트리에틸-3,6,9-트리메틸-1,4,7-트리퍼옥소나안) 및 트리고녹스 311 (3,3,5,7,7-펜타메틸-1,2,4-트리옥세판), 유나이티드 이니시에이터즈(United Initiators)가 시판중인 HMCH-4-AL (3,3,6,6,9,9-헥사메틸-1,2,4,5-테트록소난)을 들 수 있다. 또한, 국제 공보 제WO 02/14379호 및 동 제WO 01/68723호를 참조한다.
- [0084] 사슬 전달제 (CTA)
- [0085] 사슬 전달제 또는 텔로젠은 중합 공정에서 용융 지수를 제어하는데 사용된다. 사슬 전달은 중합체 사슬의 성장을 종료시켜 중합체 물질의 최종 분자량을 한정하는 것을 포함한다. 사슬 전달제는 통상적으로 수소 원자를 라디칼을 함유하는 성장중인 중합체 분자로 전달하여 이에 의하여 라디칼이 사슬 전달제의 위에 형성된 후, 새로운 중합체 사슬을 개시할 수 있는 성분(예를 들어, 유기 분자)이다. 이들 제제는 포화 탄화수소 또는 불포화

탄화수소로부터 알데히드, 케톤 또는 알콜까지의 다수의 상이한 유형을 가질 수 있다. 선택된 사슬 전달제의 농도를 제어하여 중합체 사슬의 길이, 및 따라서 분자량, 예를 들면 수평균 분자량 M_n 을 제어할 수 있다. M_n 과 관련되어 있는 중합체의 용융 흐름 지수 (MFI 또는 I_2)도 동일한 방식으로 제어된다.

[0086] 본 발명의 공정에 사용되는 사슬 전달제의 비제한적인 예로는 지방족 및 올레핀형 탄화수소, 예컨대 펜탄, 헥산, 시클로헥산, 프로펜, 펜텐 또는 헥산; 케톤, 예컨대 아세톤, 디에틸 케톤 또는 디아밀 케톤; 알데히드, 예컨대 포름알데히드 또는 아세트알데히드; 및 포화 지방족 알데히드 알콜, 예컨대 메탄올, 에탄올, 프로판올 또는 부탄올을 들 수 있다.

[0087] 비닐 아세테이트, 알킬 아크릴레이트 등과 같은 공단량체는 또한 사슬 전달 활성을 나타낼 수 있다. 높은 레벨의 이들 공단량체로 생성된 공중합체는 통상적으로 추가의 CTA를 낮은 레벨로 사용하여 또는 전혀 사용하지 않고 생성된다. 비닐 아세테이트 등의 미전환 공단량체를 함유하는 재순환 에틸렌 및 프레쉬 에틸렌의 분포는 본원에 기재된 바와 같이 MWD에 대하여 유사한 효과를 가질 수 있다.

[0088] 중합체

[0089] 한 실시양태에서, 본 발명의 에틸렌계 중합체는 세제곱 센티미터당 0.910 내지 0.940, 보다 통상적으로 0.912 내지 0.940, 훨씬 보다 통상적으로 0.915 내지 0.935 그램(g/cc 또는 g/cm³)의 밀도를 갖는다. 한 실시양태에서, 본 발명의 에틸렌계 중합체는 190°C/2.16 kg에서 10 분당 0.1 내지 100, 보다 통상적으로 0.15 내지 50, 훨씬 보다 통상적으로 0.2 내지 20 그램(g/10 min)의 통상의 용융 지수 (I_2)를 갖는다. 한 실시양태에서, 본 발명의 에틸렌계 중합체는 3 내지 20 또는 3.5 내지 16 또는 4 내지 14의 통상의 M_w/M_n 을 갖는다. 한 실시양태에서, 본 발명의 에틸렌계 중합체는 0.5 내지 40 또는 1 내지 30 센티뉴톤 (cN)의 용융 강도를 갖는다. 한 실시양태에서, 본 발명의 에틸렌계 중합체는 이들 밀도, 용융 지수, M_w/M_n 및 용융 강도 성질 중 2개 이상을 갖는다.

[0090] 에틸렌계 중합체는 에틸렌/비닐 아세테이트 (EVA), 에틸렌 에틸 아크릴레이트 (EEA), 에틸렌 부틸 아크릴레이트 (EBA), 에틸렌 아크릴산 (EAA), 에틸렌 비닐 실란 (EVS), 에틸렌 비닐 트리메틸 실란 (EVTMS)을 비롯한 LDPE 단속중합체 및 고압 공중합체, 및 "실란-함유" 공단량체로 생성된 기타 공중합체, 디엔 또는 폴리엔으로 생성된 공중합체 (예를 들어, ENB) 및 에틸렌 일산화탄소 (ECO)를 들 수 있다. 기타 공단량체는 문헌 [Ehrlich, P.; Mortimer, G.A.; Adv. Polymer Science; Fundamentals of Free-radical Polymerization of Ethylene; Vol. 7, pp.386-448 (1970)]을 참조한다.

[0091] 첨가제

[0092] 본 발명의 조성물은 하나 이상의 첨가제를 포함할 수 있다. 적절한 첨가제의 비제한적인 예로는 충전제, 산화방지제 및 기타 안정화제, 착색제, 증량제, 가교제, 발포제 및 가소제를 들 수 있다. 또한, 본 발명의 방법에 의하여 생성되는 기타 중합체, 및 기타 방법에 의하여 생성된 중합체를 비롯한 기타 천연 및 합성 중합체는 본 발명의 조성물에 첨가될 수 있다.

[0093] 블렌드

[0094] 본 발명의 중합체는 선형 저 밀도 폴리에틸렌 (LLDPE)을 비롯한(이에 한정되지 않음) 하나 이상의 기타 중합체; 프로필렌, 부텐-1, 펜텐-1, 4-메틸펜텐-1, 펜텐-1, 헥센-1 및 옥텐-1을 비롯한(이에 한정되지 않음) 에틸렌과 하나 이상의 알파-올레핀의 공중합체; 고 밀도 폴리에틸렌 (HDPE), 예를 들어, 더 다우 케미칼 컴파니(The Dow Chemical Company)가 시판중인 HDPE 등급의 HD 940-970과 블렌딩될 수 있다. 블렌드 중의 본 발명의 중합체의 양은 넓게 변경될 수 있으나, 통상적으로 블렌드 중의 중합체의 중량을 기준으로 하여 10 내지 90 또는 15 내지 85 또는 20 내지 80 중량%이다. LDPE (본 발명)/LLDPE 블렌드는 통상적으로 우수한 광학을 제공하며 및/또는 적층체의 제조에서 유용하며 및/또는 필름, 압출 코팅, 발포체 및 와이어 및 케이블과 같은 적용예에서 유용하다.

[0095] 적용예

[0096] 본 발명의 조성물은 압출 코팅; 필름; 및 성형품, 예컨대 취입 성형, 사출 성형 또는 회전성형 물품; 발포체; 와이어 및 케이블, 섬유 및 직조 또는 부직 섬유를 비롯한 유용한 물품을 제조하는 각종 통상의 열가소성 제조 방법에 사용될 수 있다.

[0097] 정의

- [0098] 반대의 의미로 명시하지 않는다면, 문맥으로부터 내포되거나 또는 당업계에서 통상적이건, 모든 부 및 %는 중량을 기준으로 하며, 모든 테스트 방법은 본 개시내용의 출원 일자로 통용된다. 미국 특허 관례상, 임의의 참조된 특허, 특허 출원 또는 공보의 내용은 특허 정의의 개시내용 (본 개시내용에 구체적으로 제공된 임의의 정의와 모순되지 않는 정도로) 그리고 당업계의 일반적인 지식에 관하여 그의 전문이 참조로 포함된다 (또는 그의 해당 미국 공보도 참조로 포함된다).
- [0099] 본원에서 사용된 용어 "고압 중합 방법"은 1,000 bar (100 MPa) 이상의 고압에서 실시한 자유 라디칼 중합 공정을 지칭한다.
- [0100] 본원에서 사용된 어구 "중합 공정으로 공급된 프레쉬 에틸렌의 총량"은 "n"개의 반응 구역으로 공급된 프레쉬 에틸렌 공급물(들)의 질량합을 지칭한다.
- [0101] 본원에서 사용된 용어 "프레쉬 에틸렌"은 내부 재순환된 에틸렌 공급원(들)으로부터가 아니라 외부 공급원(들)으로부터 제공된 에틸렌을 지칭한다. 프레쉬 에틸렌은 중합에 의하여 소비된 및/또는 예를 들어, 공정 중의 퍼지 및 중합체 중의 잔류 에틸렌에 의하여 손실된 에틸렌을 보충하는데 필요한 "메이크-업 에틸렌"으로서 사용된다. 프레쉬 에틸렌은 통상적으로 생성되며, 프레쉬 에틸렌 공급의 총 중량을 기준으로 하여 99.8 중량% 이상의 순도로 공급된다. 주요 불순물은 메탄 및 에탄이다. 프레쉬 에틸렌 공급물 스트림은 에틸렌 성분으로서 프레쉬 에틸렌만을 함유한다.
- [0102] 본원에서 사용된 어구 "중합 공정으로 공급된 에틸렌의 총량"은 에틸렌 이외에 비-에틸렌 성분 (에틸렌을 제외한 성분) 등, 예를 들어, 메탄, 에탄, 용매, CTA 및/또는 퍼옥시드 분해 생성물을 포함하는, 공급물의 총 중량을 기준으로 하여 통상적으로 90 중량% 초과, 통상적으로 96 중량% 이상의 주성분으로서 에틸렌으로 이루어진 모든 반응기 에틸렌-풍부 공급물 스트림의 질량합을 지칭한다.
- [0103] 본원에서 사용된 용어 "에틸렌-풍부 공급물 스트림"은 공급물 스트림의 중량을 기준으로 하여 에틸렌의 주요량을 포함하는 공급물 스트림; 예를 들어, 프레쉬 에틸렌 공급물 스트림 또는 재순환된 에틸렌 공급물 스트림을 지칭한다. 비-에틸렌 성분 (예를 들어, 메탄, 에탄 등)의 존재 또는 기타 성분 (CTA, 퍼옥시드, 퍼옥시드 분해 성분, 용매 등)의 첨가 또는 사용으로 인하여, 프레쉬 및 재순환된 에틸렌 중의 에틸렌 농도는 통상적으로 각각 공급물의 중량을 기준으로 하여 약 99.8 중량% 및 약 97 중량%일 것이다. 비닐 아세테이트와 같은 저 반응성 공단량체의 경우에서, 에틸렌 농도는 추가로 감소될 수 있으며, 60 중량% 정도로 낮을 수 있다.
- [0104] 본원에서 사용된 용어 "재순환된 에틸렌"은 고압 및 저압 분리기내에서 중합체로부터 제거되는 에틸렌을 지칭하며, 재순환된 에틸렌은 반응기 내에서 전환되지 않은 에틸렌을 포함한다. 재순환된 에틸렌 공급물 스트림은 재순환된 에틸렌을 포함한다.
- [0105] 본원에서 사용된 용어 "질량 분획"은 혼합물의 총 질량에 대한 혼합물 중의 한 성분의 질량비를 지칭한다. 질량 분획은 질량 양 또는 질량 흐름 사이의 비를 계산하여 구할 수 있다.
- [0106] 본원에서 사용된 어구 "제1 반응 구역으로 공급된 프레쉬 에틸렌의 질량 분율 (RZ1)"은 제1 반응 구역으로 공급된 총 에틸렌의 양으로 나눈 제1 반응 구역으로 공급된 프레쉬 에틸렌의 양을 지칭한다.
- [0107] 본원에서 사용된 어구 "제n 반응 구역으로 공급된 프레쉬 에틸렌의 질량 분율 (RZn)"은 제n 반응 구역으로 공급된 에틸렌의 총량으로 나눈 제n 반응 구역으로 공급된 프레쉬 에틸렌의 양을 지칭한다.
- [0108] 본원에서 사용된 용어 "주입 스트림" 또는 "반응 구역 주입 스트림"은 반응 구역의 주입구에서의 총 질량 흐름을 지칭하며, 이전의 반응 구역과 임의의 에틸렌-풍부 공급물 스트림으로부터 전달된 질량 흐름으로 이루어진다.
- [0109] 본원에서 사용된 용어 "사이드 스트림" 또는 "사이드 공급물 스트림"은 순차 반응 구역으로의 에틸렌-풍부 공급물 스트림을 지칭한다.
- [0110] 본원에서 사용된 용어 "전면 주입구 공급물 스트림"은 제1 반응 구역으로 공급된 에틸렌-풍부 공급물 스트림을 지칭한다.
- [0111] 본원에서 사용된 용어 "반응 구역 주입구 공급물 스트림"은 반응 구역으로 공급된 에틸렌-풍부 공급물 스트림을 지칭한다.
- [0112] 본원에서 사용된 어구 "제n 반응 구역으로의 공급물"은 "제n 반응 구역 주입구에서의 총 질량 흐름"에서 "제(n-

1) 반응 구역 배출구로부터의 질량 흐름"을 뺀 것을 지칭한다.

- [0113] 본원에서 사용된 용어 "반응 구역"은 라디칼로 분해되고/되거나 라디칼을 생성하는 성분 또는 라디칼의 첨가에 의하여 중합 반응이 개시 또는 재개시되는 반응기 구역을 지칭한다. 통상적으로, 반응 매체는 반응기 주위의 자켓을 통하여 흐르는 열 전달 매체에 의하여 가열 및/또는 냉각된다.
- [0114] 본원에서 사용된 용어 "제1 반응 구역"은 라디칼로 분해되고/되거나 라디칼을 생성하는 성분 또는 라디칼의 첨가에 의하여 중합이 우선 개시되는 제1 반응기 구역을 지칭한다. 제1 반응 구역은 프레쉬 및/또는 재순환된 에틸렌, 및/또는 라디칼로 분해되고/되거나 라디칼을 생성하는 성분 및/또는 라디칼의 새로운 공급물이 존재하는 지점에서 종료된다.
- [0115] 본원에서 사용된 용어 "후속 반응 구역" 또는 "순차 반응 구역"은 이전의 반응기 구역으로부터 에틸렌 및 중합체를 수용하며 그리고 라디칼로 분해되고/되거나 라디칼을 생성하는 성분 또는 라디칼이 차후의 (또는 순차) 반응기 구역의 주입구에서 첨가되는 반응기 구역을 지칭한다. 차후의 (또는 순차) 반응 구역은 프레쉬 및/또는 재순환된 에틸렌, 및/또는 라디칼로 분해되고/되거나 라디칼을 생성하는 성분 또는 라디칼의 새로운 공급물이 존재하는 지점에서 종료되지만; 제 n 반응 구역은 반응기 시스템의 압력 제어 장치의 위치에서 종료된다. 차후의 (또는 순차) 반응 구역의 수는 $(n-1)$ 이며, 여기서 n 은 반응 구역의 총수이다.
- [0116] 본원에서 사용된 용어 "메이크-업 CTA"는 고압 중합 방법에서 전환되고/되거나 손실된 CTA를 보충하며 그리고 통상적으로 생성물 용융 지수를 제어 또는 변경시키는데 필요한 CTA의 공급물 스트림을 지칭한다.
- [0117] 본원에서 사용된 용어 "CTA 활성화" 또는 "사슬 전달 활성화 계수(C_s 값)"은 "에틸렌 전파의 속도"에 대한 "사슬 전달의 속도"의 비를 지칭한다. 모티머(Mortimer)의 참조 문헌을 참조한다.
- [0118] 부스터 압축기는 a) LPS (저압 분리기)로부터의 저압 재순환 및 b) 임의로 재순환된 압축기 팩킹 누출을 각각 1차 압축기의 주입구에서 요구되는 압력 레벨로 압축시키는 장치이다. 이러한 압축은 하나 또는 복수의 압축 단계로 실시될 수 있으며, 중간 냉각과 조합될 수 있다. 부스터 압축기는 단일의 또는 복수의 압축기 프레임으로 이루어질 수 있으며, 1차 압축기 프레임(들)과 잠재적으로 조합될 수 있다.
- [0119] 1차 압축기는 a) 프레쉬 유입되는 에틸렌 및/또는 b) 부스터 압축기로부터의 저압 재순환 및/또는 c) 재순환된 압축기 팩킹 누출을 각각 하이퍼 압축기쪽의 주입구에서 요구되는 압력 레벨로 압축시키는 장치이다. 이러한 압축은 하나의 또는 복수의 압축 단계로 실시될 수 있으며, 중간 냉각과 조합될 수 있다. 1차 압축기는 단일의 또는 복수의 압축기 프레임으로 이루어질 수 있으며, 부스터 압축기 프레임(들)과 잠재적으로 조합될 수 있다.
- [0120] 하이퍼 압축기 또는 2차 압축기는 a) HPR (고압 재순환)으로부터의 에틸렌 및/또는 b) 그의 주입구 압력 설정점에서 반응기를 공급하는데 요구되는 압력 레벨로 1차 압축기를 압축시키는 장치이다. 이러한 압축은 하나의 또는 복수의 압축 단계로 실시될 수 있으며, 중간 냉각과 조합될 수 있다. 하이퍼 압축기는 플런저 왕복 압축기를 포함하며, 단일의 또는 복수의 압축기 프레임(들)로 이루어질 수 있다.
- [0121] 본원에서 사용된 용어 "별도의 압축 흐름"은 1차 및/또는 하이퍼 압축기의 위에서 2개 이상의 흐름으로 분리된 상태가 유지되는 에틸렌 공급물 흐름을 지칭한다. 압축 단계 동안, 에틸렌 공급물 흐름은 평행 작동 압축 실린더의 위에서 분리된 상태를 유지할 수 있거나, 또는 각각의 압축 단계후 다시 합쳐질 수 있다.
- [0122] 용어 "중합체"는 동일하거나 또는 상이한 유형이건 간에 단량체를 중합시켜 생성된 화합물을 지칭한다. 그래서, 일반 용어 중합체는 (미량의 불순물이 중합체 구조에 투입될 수 있는 것으로 이해되는 단 하나의 유형의 단량체로부터 생성된 중합체를 지칭하는) 용어 단독중합체 및 하기에 정의된 용어 "공중합체"를 포괄한다.
- [0123] 용어 "공중합체"는 2종 이상의 상이한 유형의 단량체의 중합에 의하여 생성된 중합체를 지칭한다. 일반 용어 공중합체는 (2종의 상이한 단량체로부터 생성된 중합체를 지칭하는) 공중합체, 및 2종 초과 상이한 유형의 단량체로부터 생성된 중합체를 포함한다.
- [0124] 용어 "에틸렌계 중합체" 또는 "에틸렌 중합체"는 중합체의 중량을 기준으로 하여 다량의 중합된 에틸렌, 및 임의로 1종 이상의 공단량체를 포함할 수 있는 중합체를 지칭한다.
- [0125] 용어 "에틸렌계 혼성중합체" 또는 "에틸렌 혼성중합체"는 혼성중합체의 중량을 기준으로 하여 다량의 중합된 에틸렌을 포함하며 그리고 1종 이상의 공단량체를 포함하는 혼성중합체를 지칭한다.
- [0126] 본원에서 사용된 용어 "조성물"은 조성물뿐 아니라, 조성물의 물질로부터 형성된 분해 생성물 및 반응 생성물을 포함하는 물질의 혼합물을 포함한다.

- [0127] 용어 "CTA 시스템"은 통상적으로 용융 지수를 제어하기 위하여 중합 공정에 첨가된 단일의 CTA, 또는 CTA의 혼합물을 포함한다. CTA 시스템은 라디칼을 함유하는 성장중인 중합체 분자에 수소 원자를 전달하여 라디칼을 CTA 분자의 위에 형성한 후 새로운 중합체 사슬을 개시할 수 있는, 성분을 포함한다. CTA는 또한 텔로젠 또는 텔로머로서 공지되어 있다. 본 발명의 바람직한 실시양태에서, 각각의 CTA 시스템은 단일의 CTA를 포함한다.
- [0128] 용어 "고압 재순환 (HPR)의 주입구 압력"은 고압 분리기 (HPS)내에서의 압력 레벨을 지칭한다.
- [0129] 테스트 방법
- [0130] 밀도: 밀도 측정을 위한 샘플을 ASTM D 1928에 의하여 제조한다. 샘플을 190℃ 및 30,000 psi에서 3 분 동안에 이어서 (21℃) 및 207 MPa에서 1 분 동안 가압시킨다. 측정은 ASTM D792, 방법 B를 사용하여 샘플 가압 1 시간 이내에 실시한다.
- [0131] 용융 지수: 용융 지수 또는 I_2 (g/10 분)는 ASTM D 1238, 조건 190 °C/2.16 kg에 의하여 측정한다. I_{10} 은 ASTM D 1238, 조건 190℃/10 kg으로 측정한다.
- [0132] 용융 강도 (MS): MS는 중합체 용융물의 신장 점도의 측정치이며, 용융물의 파열 또는 인열 없이 용융물에 적용할 수 있는 최대 장력을 나타낸다. 모세 점도계는 중합체 스트랜드를 압출시키는데 사용되며, 스트랜드는 파열 될 때까지 한쌍의 롤러에 의하여 잡아당긴다. 용융 강도 (MS)는 인스트론(INSTRON) 모세 유량계에 부착된 게페르트 레오텐스(GOETTFERT RHEOTENS)를 사용하여 측정하였다. 중합체 용융물은 30의 중형비(모세 길이/모세 반경)에서 그리고 일정한 플런저 속도에서 모세관을 통하여 압출시킨다. 그러므로, 중합체 용융물을 일정한 겔보 기 벽면 전단 속도를 가하였다. 그후, 19 mm의 반경을 갖는 한쌍의 톱니가 있는 바퀴에 의하여 모세관 출구로부터 거리 (H)에서 압출된 용융물을 신장시켰다. 바퀴의 회전 속도는 시간에 대하여 선형 증가시키면서 드로우 다운 힘 (F)을 모니터하였다. 용융 강도는 중합체 스트랜드가 파괴될 때 측정한 드로우 다운 힘 (cN)으로서 보고하였다. 하기 조건을 용융 강도 측정에 사용하였다: 온도 220℃, 플런저 속도 0.2 mm/s, 바퀴 가속도 6 mm/s², 모세 반경 1 mm, 모세 길이 30 mm, 배럴 반경 6 mm, 바퀴 반경 19 mm 및 거리 (H) 100 mm.
- [0133] 3중 검출기 겔 투과 크로마토그래피 (TDGPC): 고온 3Det-GPC 분석은 145℃에서 설정된 알리안스(Alliance) GPCV2000 기기(워터스 코포레이션(Waters Corp.))로 실시하였다. GPC에 대한 유속은 1 ml/min이었다. 주입 부피는 218.5 μ m였다. 컬럼 세트는 4개의 혼합-A 컬럼 (20- μ m 입자; 7.5×300 mm; 폴리머 래버러토리즈 리미티드(Polymer Laboratories Ltd.))으로 이루어진다.
- [0134] 검출은 CH-센서가 장착된 폴리머 카르(Polymer ChAR)로부터의 IR4 검출기; λ =488 nm에서 작동하는 30-mW 아르곤-이온 레이저가 장착된 와이어트 테크놀로지 돈(Wyatt Technology Dawn) DSP MALS 검출기(와이어트 테크놀로지 코포레이션(Wyatt Technology Corp.), 미국 캘리포니아주 산타 바바라 소재); 및 워터스(Waters) 3-모세 점도 검출기를 사용하여 실시하였다. MALS 검출기는 TCB 용매의 산란 강도를 측정하여 보정하였다. 광다이오드의 정규화는 32,100의 중량 평균 분자량 (M_w) 및 1.11의 다분산도를 갖는 고 밀도 폴리에틸렌인 SRM 1483을 사출시켜 실시하였다. TCB 중의 폴리에틸렌의 경우 -0.104 ml/mg의 특정 굴절률 증분 (dn/dc)을 사용하였다.
- [0135] 통상의 GPC 보정은 580-7,500,000 g/mol 범위 내의 분자량을 갖는 20개의 좁은 PS 표준물질(폴리머 래버러토리즈 리미티드)을 사용하여 실시하였다. 폴리스티렌 표준물질 피크 분자량을 하기 수학적식을 사용하여 폴리에틸렌 분자량으로 변환시켰다:
- [0136] $M_{\text{폴리에틸렌}} = A \times (M_{\text{폴리스티렌}})^B$
- [0137] 상기 수학적식에서, $A \approx 0.39$, $B=1$ 이다. A의 값은 HDPE 기준물질, 115,000 g/mol의 M_w 를 갖는 선형 폴리에틸렌 단독중합체를 사용하여 구하였다. HDPE 기준 물질도 또한 100% 질량 회수 및 1.873 dL/g의 고유 점도를 추정하여 IR 검출기 및 점도계를 검정하는데 사용하였다. 200 ppm의 2,6-디-tert-부틸-4-메틸페놀(머크(Merck), 독일 호헨브룬 소재)을 함유하는 증류된 "베이커 분석-등급(Baker Analyzed-grade)" 1,2,4-트리클로로벤젠(제이.티. 베이커(J.T. Baker), 네덜란드 데벤테르 소재)를 샘플 제조용 용매뿐 아니라, 3Det-GPC 실험용 용매로서 사용하였다. HDPE SRM 1483은 미국 국립표준기술연구소(U.S. National Institute of Standards and Technology) (미국 매릴랜드주 게이터스버그 소재)로부터 입수하였다. LDPE 용액은 온화한 교반하에서 3 시간 동안 160℃에서 샘플을 용해시켜 생성하였다. PS 표준물질은 동일한 조건하에서 30 분 동안 용해시켰다. 3Det-GPC 실험을 위한 샘플 농도는 1.5 mg/ml이었으며, 폴리스티렌 농도는 0.2 mg/ml이었다.

[0138] MALS 검출기는 상이한 산란각 θ 에서 샘플 중의 중합체 또는 입자로부터 산란된 신호를 측정한다. 기본 광 산란 수식식(문헌 [M. Anderson, B. Wittgren, K.-G. Wahlund, Anal. Chem. 75, 4279 (2003)])은 하기로 나타낼 수 있다:

$$[0139] \sqrt{\frac{Kc}{R_{\theta}}} = \sqrt{\frac{1}{M} + \frac{16\pi^2}{3\lambda^2} \frac{1}{M} R_g^2 \sin^2\left(\frac{\theta}{2}\right)}$$

[0140] 상기 수식식에서, R_{θ} 는 파장의 레일리(Rayleigh)비이고, K 는 무엇보다도 특정 굴절률 증분 (dn/dc)에 의존하는 광학 상수이고, c 는 용질의 농도이고, M 은 분자량이며, R_g 는 회전 반경이고, λ 는 입사광의 파장이다. 광 산란 데이터로부터의 회전 반경 및 분자량의 계산은 0 각으로의 외삽을 필요로 한다(또한, 문헌 [P.J. Wyatt, Anal. Chim. Acta 272, 1 (1993)]을 참조한다). 이는 이른바 디바이(Debye) 플롯에서 $\sin^2(\theta/2)$ 의 함수로서 $(Kc/R_{\theta})^{1/2}$ 을 플롯하여 실시한다. 분자량은 세로축과의 절편 및 곡선의 초기 기울기로부터 회전 반경으로부터 계산할 수 있다. 짐(Zimm) 및 베리(Berry) 방법을 모든 데이터에 사용한다. 제2의 비리얼 계수는 무시할 정도인 것으로 추정한다. 고유 점도수는 각각의 용출 슬라이스에서 특정 점도 및 농도의 비를 취하여 점도 및 농도 검출기 신호 모두로부터 계산한다. ASTRA 4.72 (와이어트 테크놀로지 코포레이션) 소프트웨어를 사용하여 IR 검출기, 점도계 및 MALS 검출기로부터의 신호를 수집한다. 데이터 처리는 하우스-기입된(house-written) 마이크로소프트 엑셀 매크로(Microsoft EXCEL macros)내에서 수행한다.

[0141] 계산된 분자량 및 분자량 분포는 언급된 폴리에틸렌 표준물질 및 0.104의 굴절률 농도 계수 dn/dc 중 하나 이상으로부터 유래하는 광 산란 계수를 사용하여 얻는다. 일반적으로, 질량 검출기 반응 및 광 산란 계수는 약 50,000 달톤을 초과하는 분자량을 갖는 선형 표준으로부터 구하여야만 한다. 점도계 검정은 제조업자에 의하여 기재된 방법에 의하여 또는 대안으로 적절한 선형 표준, 예컨대 표준 기준 물질(Standard Reference Materials) (SRM) 1475a, 1482a, 1483 또는 1484a의 공개된 값을 사용하여 달성될 수 있다. 크로마토그래피 농도는 2차 비리얼 계수 효과 (분자량에 대한 농도 효과)를 처리하는 것을 배제하기에 충분히 낮은 것으로 추정한다.

[0142] 블로운 필름 제조 블로운 필름 제조 조건은 하기 표 A에 열거한다. 블로운 필름의 두께는 마이크로미터로 측정하였다.

[0143] <표 A>

블로운 필름 제조 조건

변수	
블로운 필름 압출기 유형	단축 스크류
스크류 직경 (mm)	9 (L/D=30)
다이 크기 (mm)	30
블로우 업 비율(BUR)	2.5
배출량(kg/hr)	1
필름 두께 (마이크로미터)	40
다이 간극 (mm)	1.0
온도 프로파일 (°C)	
매릴 1	175
매릴 2	185
변수	
블로운 필름 압출기 유형	단축 스크류
스크류 직경 (mm)	9 (L/D=30)
다이 크기 (mm)	30
매릴 3	200
다이 구역	200
스크류 속도 (rpm)	45
냉각 구역 (mm)	< 5
필름 선 속도 (m/min)	3.6

[0144]

[0145] 실험

[0146] 모든 중합 실시예(비교예 및 본 발명)에서, 프로피온알데히드를 사슬 전달제로서 사용하였다.

[0147] 비교예 A1

[0148] 중합은 3개의 반응 구역을 갖는 관형 반응기 내에서 실시하였다. 각각의 반응 구역에서, 반응기의 자켓을 통하여 가압수를 순환시켜 반응 매체를 냉각 및/또는 가열하는데 가압수를 사용하였다. 각각의 반응 구역은 하나의 주입구 및 하나의 배출구를 갖는다. 각각의 주입 스트림은 이전의 반응 구역으로부터의 배출구 스트림 및/또는 첨가된 에틸렌-풍부 공급물 스트림으로 이루어졌다. 반응기 배출구내의 미전환된 에틸렌 및 기타 기체 성분은

고압 및 저압 재순환을 통하여 재순환되며, 흐름도 1에 의하여 부스터, 1차 및 하이퍼 (2차) 압축기를 통하여 압축 및 분포되었다(도 1 참조). 유기 폐옥시드를 각각의 반응 구역으로 공급하였다.

[0149] 반응 구역 1에서 제1 피크 온도 (최대 온도)에 도달한 후, 반응 매체는 가압수의 도움으로 냉각시켰다. 반응 구역 1의 배출구에서, 반응 매체는 프레쉬, 저온($<120^{\circ}\text{C}$), 에틸렌-풍부 공급물 스트림 (#20)을 투입하여 냉각시키고, 유기 폐옥시드를 공급하여 반응을 재-개시시켰다. 이러한 공정은 제2 반응 구역의 말단에서 반복하여 제3 반응 구역 내에서의 추가의 중합을 가능케 하였다. 3개의 반응 구역에 대한 에틸렌-풍부 공급물 스트림의 중량비는 1.00:0.75:0.25이었다. 각각의 반응 구역 주입구 내에 존재하는 사슬 전달제는 저압 및 고압 재순환 흐름 (#13 및 #15)으로부터 뿐 아니라, 새로 투입된 CTA 메이크-업 스트림 #7 및/또는 스트림 #6으로부터 유래하였다. 이러한 비교예에서, "CTA 메이크 업" 스트림 #7 및 #6 사이의 중량비는 1.00이었다.

[0150] 에틸렌 흐름 및 CTA 분포는 표 1A 및 표 1B에 기재하며, 추가의 공정 조건 및 유래하는 중합체 성질 및 필름 데이터는 표 3A 및 표 3B에 제시한다. R2 및 R3 값은 각각 0.44이다. Z1/Z2 및 Z1/Z3 값은 각각 1.24이다.

[0151] 본 발명의 실시예 A2

[0152] 중합은 상기 논의한 바와 같이 3개의 반응 구역을 갖는 관형 반응기 내에서 실시하였다. 반응기 배출구 내의 미전환 에틸렌 및 기타 기체 성분은 부스터 고압 및 저압 재순환을 통하여 재순환되며, 흐름도 2에 따른 1차 및 하이퍼 (2차) 압축기를 통하여 압축 및 분포되었다(도 2 참조).

[0153] 각각의 반응 구역에서, 중합은 유기 폐옥시드를 사용하여 개시하였다. 반응 구역 1에서 제1 피크 온도에 도달된 후, 반응 매체를 가압수로 냉각시켰다. 제1 반응 구역의 배출구에서, 반응 매체는 프레쉬, 저온 에틸렌-풍부 공급물 스트림 (#20)을 투입하여 추가로 냉각시키고, 반응은 유기 폐옥시드를 반응 구역으로 공급하여 다시 개시하였다. 이러한 공정은 제2 반응 구역의 말단에서 반복하여 제3 반응 구역내에서 추가의 중합을 가능케 하였다.

[0154] 3개의 반응 구역에 대한 에틸렌-풍부 공급물 스트림의 중량비는 1.00:0.75:0.25이었다. 각각의 반응기 주입구 내에 존재하는 사슬 전달제는 저압 및 고압 재순환 흐름 (#13 및 #15)으로부터뿐 아니라, 새로 투입된 CTA 메이크-업 스트림 #7 및/또는 스트림 #6으로부터 유래하였다. 이러한 본 발명의 실시예에서, CTA 메이크-업 스트림 #7 및 #6의 중량비는 0.98이었다. 에틸렌 흐름 및 CTA 분포는 하기 표 2A 및 표 2B에 기재하며, 추가의 공정 조건 및 유래하는 중합체 성질 및 필름 데이터는 하기 표 3A 및 표 3B에 제시한다. R2 및 R3 값은 각각 2.28이다. Z1/Z2 및 Z1/Z3 값은 각각 0.81이다.

[0155] 비교예 A0:

[0156] 중합은 하기의 변경과 함께 상기 비교예 A1에 대한 기재에 의하여 실시하였다. 이러한 비교예에서, CTA 메이크-업 스트림 #7 및 #6의 중량비는 2.19이다. R2 및 R3 값은 각각 0.44이다. Z1/Z2 및 Z1/Z3 값은 각각 1.29이다.

[0157] 비교예 B1:

[0158] 중합은 하기 변경과 함께 비교예 A1에 대한 상기 기재에 의하여 실시하였다. 이러한 비교예에서, CTA 메이크업 스트림 #7 및 #6의 중량비는 9.5이다. R2 및 R3 값은 각각 0.44이다. Z1/Z2 및 Z1/Z3 값은 각각 1.35이다.

[0159] 본 발명의 실시예 B2:

[0160] 중합은 하기 변경과 함께 본 발명의 실시예 A2에 대하여 상기 기재에 의하여 실시하였다. 이러한 본 발명의 실시예에서, CTA 메이크업 스트림 #7 및 #6의 중량비는 0.17이다. R2 및 R3 값은 각각 2.28이다. Z1/Z2 및 Z1/Z3 값은 각각 0.75이다. 상기 논의된 바와 같이, 중합 조건의 요약은 하기 표 1A, 표 1B, 표 2A, 표 2B 및 표 3A에 열거한다. 중합체 성질 및 필름 데이터는 하기 표 3B에 열거한다.

[0161] CTA 메이크-업 레벨의 계산

[0162] 하기 표 4A는 표 1B 및 표 2B에서 CTA 메이크-업 레벨 (프로피온알데히드의 메이크-업 레벨)을 계산하는데 사용한다. 하기 표 4A는 모터머가 측정한 바와 같은 Cs 값을 제공한다 (하기 표 4A에 참조 문헌 1-5를 참조한다). 값은 이탤릭체의 값은 활성화 에너지 및 활성화 부피(모터머 데이터)에 기초한 Cs 값 이론치이다. 이들 Cs 값은 관형 중합의 평균 조건에서 계산한다.

[0163] <표 4A>

Cs 값

전달제	온도 (°C)	압력 (atm)	Cs
프로피온알데히드 (T _{bp} =49°C)	130	1360	0.33
	200	1360	0.283
	130	2380	0.23
	245	2300	0.17
아세톤 (T _{bp} =56°C)	130	1360	0.0168
	200	1360	0.0282
	130	2380	0.048
	245	2300	0.08

1. G. Mortimer; Journal of Polymer Science: Part A-1; Chain transfer in ethylene polymerization; vol 4, p 881-900 (1966). 2. G. Mortimer; Journal of Polymer Science: Part A-1; Chain transfer in ethylene polymerization. Part IV. Additional study at 1360 atm and 130°C; vol 8, p1513-1523 (1970). 3. G. Mortimer; Journal of Polymer Science: Part A-1; Chain transfer in ethylene polymerization. Part V. The effect of temperature; vol 8, p1535-1542 (1970). 4. G. Mortimer; Journal of Polymer Science: Part A-1; Chain transfer in ethylene polymerization. Part V. The effect of pressure; vol 8, p1543-1548 (1970). 5. G. Mortimer; Journal of Polymer Science: Part A-1; Chain transfer in ethylene polymerization VII. Very reactive and depletable transfer agents; vol 10, p 163-168 (1972).

[0164]

CTA 전환 및 손실

[0165]

[0166] 반응기내에서의 CTA 전환율 레벨=에틸렌 전환율*Cs; 및 에틸렌 전환율 레벨=28.85%

[0167]

[0167] 반응기내에서의 CTA 전환율 레벨: 프로피온알데히드: 4.9%; 및 아세톤: 1.4%

[0168]

[0168] 사슬 전달제의 추가의 손실은 퍼지 기체(0.22%), 중합체 중의 잔류 CTA를 통하여 그리고 부스터 압축기 구역내에서의 응축에 의하여서이다. 마지막 2가지 손실은 성분의 증기압에 관한 것이다.

[0169]

[0169] 이들 추가의 손실은 아스펜(ASPEN)에 의하여 계산하였으며, 총 프로피온알데히드: 0.5%; 및 아세톤: 1%이다. 아스펜은 아스펜테크(AspenTech) 프로세스 시뮬레이션 소프트웨어 (아스펜테크(AspenTech)로부터 입수 가능)를 나타낸다.

[0170]

[0170] 하기 공정 변수는 아스펜을 사용하여 추정하였다: 고압 및 저압 재순환에 걸친 CTA의 분포, 중합체 중의 잔류물로서 CTA의 손실 및 부스터 압축기 내에서의 CTA의 응축 및 부스터 압축기 내에서 퍼옥시드 회석제로서 사용된 탄화수소 용매의 응축.

[0171]

[0171] 공정 통과당 총 손실에 대한 추정치(반응기 전환율 포함)는 하기와 같이 제시된다: 프로피온알데히드: 5.4%; 및 아세톤: 2.4%.

[0172]

[0172] 게다가, 아스펜은 저압 재순환 (LPR) 내의 프로피온알데히드의 농도가 고압 재순환 (HPR) 내의 프로피온알데히드의 농도보다 2배 높다는 것을 예측한다.

[0173]

대안의 흐름도 - 반응기 내의 CTA 분포에 대한 프레쉬 에틸렌 분포의 효과

[0174]

[0174] 하기 표 5 내지 8은 도 1 내지 도 7에 도시된 상이한 흐름도에 대한 프레쉬 에틸렌 및 CTA 분포 결과의 비교를 제공한다.

[0175]

[0175] 하기 표 9에는 반응기 공급물 스트림에 대한 비-에틸렌 성분의 분포를 제시한다. 비-에틸렌 성분이 통상적으로 메탄, 에탄, CTA, 용매 등과 같은 첨가된 성분 및/또는 예를 들어 tert-부탄올, 아세톤 및 CO₂와 같은 퍼옥시드 분해 생성물과 같은 형성된 성분으로 이루어진다. 낮은 퍼지 비율 및 그의 낮은 전환율로 인하여, 이들 성분은 축적될 것이며, 에틸렌 함유량은 97 중량% 미만일 수 있다. 재순환된 에틸렌 스트림(들) 중에서 발견되는 이들 불순물의 빌드-업은 에틸렌 농도를 낮추고 그리고 사슬 전달 활성을 나타내는 성분을 투입하여 중합 공정에 영향을 미칠 것이다. 전체적인 영향인 에틸렌 농도의 감소 및 일부 성분의 사슬 전달 활성은 CTA 시스템을 사용하여 얻은 결과와 유사하다. 하기 표 9는 공급물 스트림 중의 에틸렌 함유량에 대한 재순환된 및 프레쉬 에틸렌의 97 중량% 및 99.8 중량% 각각의 순도 레벨에 대한 프레쉬 에틸렌의 분포의 영향을 나타낸다.

[0176] <표 1A>

비교예, A0, A1 및 B1에 대한 에틸렌 분포						
흐름 방식			비교예	A0	A1	B1
스트림 설명 1 및 2	스트림 #	단위	계산식			
총 에틸렌 처리량	A	MT/hr	측정한 바와 같음	56.1	56.0	56.1
에틸렌 전환율	B	중량 %	측정한 바와 같음	28.9%	29.1%	29.0%
HPS-바다 배출구내의 에틸렌	C	중량 %	추정함	20%	20%	20%
퍼지-기체 비율	#16	MT/hr	측정한 바와 같음	0.1	0.1	0.1
중합체-배출량	#12	MT/hr	=A*B	16.2	16.3	16.3
프레쉬 에틸렌-메이크-업	#1	MT/hr	=#12+#16	16.3	16.4	16.4
반응기 배출구에서의 에틸렌	#10	MT/hr	=A*(1-B)	39.9	39.7	39.8
저압 재순환 (부스터-주입구)	#13	MT/hr	=C/(1-C)*#12	4.06	4.07	4.07
HPR-흐름	#15	MT/hr	=A-#12-#13	35.9	35.6	35.8
1차 B, 중 흐름	#3	MT/hr	=(#1+#13)/2	10.2	10.2	10.2
1차 B, #3에서의 프레쉬 에틸렌	#3(FE)	MT/hr	=#1/2	8.16	8.20	8.19
1차 A, 중 흐름	#2	MT/hr	=(#1+#13)/2	10.2	10.2	10.2
1차 A, #2에서의 프레쉬 에틸렌	#2(FE)	MT/hr	=#1/2	8.16	8.20	8.19
HPR + 1차 A, 중 흐름	#18	MT/hr	=#15+#2-#16	45.9	45.8	45.9
HPR + 1차 A, 프레쉬 에틸렌	#18(FE)	MT/hr	=#2(FE)	8.16	8.20	8.19
하이퍼 흐름 전면	#9	MT/hr	A/2	28.1	28.0	28.1
#9에서의 하이퍼 전면 프레쉬 에틸렌	#9(FE)	MT/hr	=#9/#18*#18(FE)	5.0	5.0	5.0
하이퍼 흐름 사이드	#8	MT/hr	=A/2	28.1	28.0	28.1
#8에서의 하이퍼 사이드 프레쉬 에틸렌	#8(FE)	MT/hr	=#3(FE)+(#8-#3)/#18*#18(FE)	11.3	11.4	11.4
RX-1: 중 에틸-흐름	#9	MT/hr	=#9	28.1	28.0	28.1
RX-1: #9에서의 프레쉬-에틸렌 흐름	#9(FE)	MT/hr	=#9(FE)	5.0	5.0	5.0
RZ-1: 프레쉬-에틸렌/중 에틸렌 비율	I	중량 분율	=#9(FE)/#9	0.178	0.179	0.178
RX-2: 중 에틸-흐름	#20 (#8 의 75%)	MT/hr	=0.75*#8	21.1	21.0	21.0
RX-2: #20에서의 프레쉬-에틸렌 흐름	#20(FE)	MT/hr	=0.75*#8(FE)	8.5	8.5	8.5
RZ-2: 프레쉬-에틸렌/중 에틸렌	L	중량 분율	=#8(FE)/#8	0.40	0.41	0.41
R2-값 (RZ1/RZ2)	M		=I/L	0.44	0.44	0.44
RX-3, 중 에틸-흐름	#21 (#8 의 25%)	MT/hr	=0.25*#8	7.0	7.0	7.0
RX-3, #21에서의 프레쉬-에틸렌 흐름	#21(FE)	MT/hr	=0.25*#8(FE)	2.8	2.8	2.8
RZ-3, 프레쉬-에틸렌/중 에틸렌 비율	O		=#8(FE)/#8	0.40	0.41	0.41
R3-값 (RZ1/RZ3)	P		=I/O	0.44	0.44	0.44

[0177]

[0178] <표 1B>

비교예, A0, A1 및 B1에 대한 CTA 분포						
흐름 방식			비교예	A0	A1	B1
스트림 설명 1 및 2	스트림 #	단위	계산식			
CTA-전환율	R	중량 %	모티머 및 아스켈에 의함	5.4%	5.4%	5.4%
CTA 흐름 전면	#7	kg/hr	=#7 (측정함)	14.0	10.5	18.0
CTA 흐름 사이드	#6	kg/hr	=#6 (측정함)	6.4	10.5	1.9
CTA-전체	S	kg/hr	=(#6+#7)/R	377.8	388.9	368.5
CTA-반응기 배출구	#10(CTA)	kg/hr	=S*(1-R)+#16(CTA)+#12(CTA)+#14	359.8	370.3	351.0
퍼지 기체 중의 CTA	#16(CTA)	kg/hr	계산함	0.9	0.9	0.9
HPR-주입구내에서의 CTA의 농도	인자 X	kg CTA/MT Eth	X ^a	8.178	8.457	7.989
LPR-주입구내에서의 CTA의 농도		kg CTA/MT Eth	2X ^a	16.356	16.914	15.978
CTA-LPR-주입구	#13(CTA)	kg/hr	=#13*2X ^a	66.3	68.9	65.0
HPR-주입구내에서의 CTA	#15(CTA)	kg/hr	=#15*X ^a	293.3	301.3	285.8
압출에서의 CTA 손실	#12(CTA)	kg/hr	아스켈	0.16	0.17	0.16
X-인자에 대한 체크 ^a			=(#13(CTA)+#15(CTA)+#12(CTA))/#10(CTA)	1.000	1.000	1.000
HPR-배출구내에서의 CTA	#17(CTA)	kg/hr	=#15(CTA)-#16(CTA)	292.4	300.4	284.9
LPR내에서 응축된 CTA	#14	kg/hr	아스켈	1.34	1.37	1.30
1차 A에서의 CTA	#2(CTA)	kg/hr	=(#13(CTA)-#12(CTA)-#14)/2	32.42	33.68	31.77
1차 B에서의 CTA	#3(CTA)	kg/hr	=(#13(CTA)-#12(CTA)-#14)/2	32.42	33.68	31.77
HPR + 1차 A에서의 CTA	#18(CTA)	kg/hr	=#17(CTA)+#2(CTA)	324.8	334.1	316.7
하이퍼 흐름 전면에서의 CTA	#9(CTA)	kg/hr	=#9/#18*#18(CTA)+#7	212.4	214.9	211.6
하이퍼 흐름 사이드에서의 CTA	#8(CTA)	kg/hr	=#3(CTA)+(#8-#3)/#18*#18(CTA)+#6	165.2	173.8	156.8
#9에서의 상대적 CTA 농도	Z1 ^b	gr CTA/kg 에틸렌	=#9(CTA)/#9	7.57	7.68	7.54
#8에서의 상대적 CTA 농도	Z2=Z3 ^b	gr CTA/kg 에틸렌	=#8(CTA)/#8	5.89	6.21	5.59
Z1/Z2 = Z1/Z3	Z1/Z2=Z1/Z3 ^b		=Z1/Z2=Z1/Z3	1.29	1.24	1.35

^aX-값의 기원: 아스켈은 프로피온알데하이드 (PA)가 LPR 및 HPR 재순환 흐름에 대하여 2의 농도 구배로 HPS 중에 분포되는 것 (상이한 CTA는 상이한 분포 구배를 초래할 것)으로 예측한다. 이러한 기원은 또한 표 2B, 표 5B, 표 6B, 표 7B 및 표 8B에 제시된 X-값에도 적용된다. 변수 X는 HPR에 대한 농도 변수로서 정의되며, MT 에틸렌당 kg PA로서 나타낸다. HPR 주입구내에서의 PA의 양은 X*#15에 의하여 계산한다. LPR 주입구내에서의 PA의 양은 =2X*#13에 의하여 계산한다.

중합체를 통한 CTA의 손실은 =#12(CTA)이다.

X에 대한 정확한 값에서 (X*#15+2X*#13+#12(CTA))/#10(CTA) 사이의 비는 1이다.

^bZ1/Zn 비에 대한 추가의 정보는 WO 2011/075465 및 PCT/US11/052525를 참조한다. 또한, 표 2B, 표 5B, 표 6B, 표 7B 및 표 8B에 제시된 비에도 적용한다.

[0179]

[0180] <표 2A>

본 발명의 A2 및 B2에 대한 에틸렌 분포

흐름 방식			본 발명	A2	B2
스트림 설명 1 및 2	스트림 #	단위	계산식		
총 에틸렌 처리량	A	MT/hr	측정한 바와 같음	55.8	56.0
에틸렌 전환율	B	중량%	측정한 바와 같음	28.8%	28.8%
HPS-바닥 배출구내의 에틸렌	C	중량%	추정함	20%	20%
퍼지-기체 비율	#16	MT/hr	측정한 바와 같음	0.1	0.1
중합제-배출량	#12	MT/hr	=A*B	16.1	16.1
프레쉬 에틸렌-메이크-업	#1	MT/hr	=#12+#16	16.2	16.2
반응기 배출구에서의 에틸렌	#10	MT/hr	=A*(1-B)	39.7	39.8
저압 재순환 (부스터-주입구)	#13	MT/hr	=C/(1-C)*#12	4.02	4.03
HPR-흐름	#15	MT/hr	=A-#12-#13	35.7	35.8
1차 B, 총 흐름	#3	MT/hr	=(#1+#13)/2	10.1	10.1
1차 B, #3에서의 프레쉬 에틸렌	#3(FE)	MT/hr	=#1/2	8.08	8.11
1차 A, 총 흐름	#2	MT/hr	=(#1+#13)/2	10.1	10.1
1차 A, #2에서의 프레쉬 에틸렌	#2(FE)	MT/hr	=#1/2	8.08	8.11
HPR + 1차 A, 총 흐름	#18	MT/hr	=#15+#2-#16	45.7	45.8
HPR + 1차 A, 프레쉬 에틸렌	#18(FE)	MT/hr	=#2(FE)	8.08	8.11
하이퍼 흐름 전면	#9	MT/hr	A/2	27.9	28.0
#9에서의 하이퍼 전면 프레쉬 에틸렌	#9(FE)	MT/hr	=#3(FE)+(#9-#8)/#18*#18(FE)	11.2	11.3
하이퍼 흐름 사이드	#8	MT/hr	=A/2	27.9	28.0
#8에서의 하이퍼 사이드 프레쉬 에틸렌	#8(FE)	MT/hr	=#8/#18*#18(FE)	4.9	4.9
RX-1: 총 에틸.-흐름	#9	MT/hr	=#9	27.9	28.0
RX-1: #9에서의 프레쉬-에틸렌 흐름	#9(FE)	MT/hr	=#9(FE)	11.2	11.3
RZ-1: 프레쉬-에틸렌/총 에틸렌 비율	I	중량분율	=#9(FE)/#9	0.403	0.403
RX-2: 총 에틸.-흐름	#20 (#8의 75%)	MT/hr	=0.75*#8	20.9	21.0
RX-2: #20에서의 프레쉬-에틸렌 흐름	#20(FE)	MT/hr	=0.75*#8(FE)	3.7	3.7
RZ-2: 프레쉬-에틸렌/총 에틸렌	L	중량분율	=#8(FE)/#8	0.18	0.18
R2-값 (RZ1/RZ2)	M		=I/L	2.28	2.28
RX-3, 총 에틸.-흐름	#21 (#8의 25%)	MT/hr	=0.25*#8	7.0	7.0
RX-3, #21에서의 프레쉬-에틸렌 흐름	#21(FE)	MT/hr	=0.25*#8(FE)	1.2	1.2
RZ-3, 프레쉬-에틸렌/총 에틸렌 비율	O		=#8(FE)/#8	0.18	0.18
R3-값 (RZ1/RZ3)	P		=I/O	2.28	2.28

[0181]

[0182] <표 2B>

본 발명의 A2 및 B2에 대한 CTA 분포

흐름 방식			본 발명	A2	B2
스트림 설명 1 및 2	스트림 #	단위	계산식		
CTA-전환율	R	중량 %	모티머 및 아스켈에 의함	5.4%	5.4%
CTA 흐름 전면	#7	kg/hr	=#7 (측정함)	10.8	3.3
CTA 흐름 사이드	#6	kg/hr	=#6 (측정함)	11.0	19.7
CTA-전체	S	kg/hr	=(#6+#7)/R	403.7	425.9
CTA-반응기 배출구	#10(CTA)	kg/hr	=S*(1-R)+#16(CTA)+#12(CTA)+#14	384.5	405.6
퍼지 기체 중의 CTA	#16(CTA)	kg/hr	계산함	1.0	1.0
HPR-주입구내에서의 CTA의 농도	인자 X	kg CTA/MT Eth	X	8.786	9.242
LPR-주입구내에서의 CTA의 농도		kg CTA/MT Eth	2X	17.572	18.484
CTA-LPR-주입구	#13(CTA)	kg/hr	=#13*2X	70.6	74.5
HPR-주입구내에서의 CTA	#15(CTA)	kg/hr	=#15*X	313.7	330.9
압출에서의 CTA 손실	#12(CTA)	kg/hr	아스켈	0.17	0.18
X-인자에 대한 체크			=(#13(CTA)+#15(CTA)+#12(CTA))/#10(CTA)	1.000	1.000
HPR-배출구내에서의 CTA	#17(CTA)	kg/hr	=#15(CTA)-#16(CTA)	312.7	330.0
LPR내에서 응축된 CTA	#14	kg/hr	아스켈	1.43	1.51
1차 A에서의 CTA	#2(CTA)	kg/hr	=(#13(CTA)-#12(CTA)-#14)/2	34.49	36.39
1차 B에서의 CTA	#3(CTA)	kg/hr	=(#13(CTA)-#12(CTA)-#14)/2	34.49	36.39
HPR + 1차 A에서의 CTA	#18(CTA)	kg/hr	=#17(CTA)+#2(CTA)	347.2	366.4
하이퍼 흐름 전면에서의 CTA	#9(CTA)	kg/hr	=#3(CTA)+(#9-#3)/#18*#18(CTA)+#7	180.6	182.4
하이퍼 흐름 사이드에서의 CTA	#8(CTA)	kg/hr	=#8/#18*#18(CTA)+#6	223.0	243.3
#9에서의 상대적 CTA 농도	Z1	gr CTA/kg 에틸렌	=#9(CTA)/#9	6.47	6.52
#8에서의 상대적 CTA 농도	Z2=Z3	gr CTA/kg 에틸렌	=#8(CTA)/#8	7.99	8.70
Z1/Z2 = Z1/Z3	Z1/Z2=Z1/Z3		=Z1/Z2=Z1/Z3	0.81	0.75

[0183]

[0184] <표 3A>

반응 구역 주입구에서의 공정 조건 및 산소 함유량 이론치						
	단위	비교예 A0	비교예 A1	비교예 B1	본 발명 A2	본 발명 B2
반응기 주입구 압력	bar	2322	2327	2324	2326	2321
출발 온도 RX-1	°C	151	150	151	151	151
제-개시 온도 RX-2	°C	148	148	148	148	149
제-개시 온도 RX-3	°C	219	219	220	221	222
피크-온도 RX-1	°C	305	305	304	304	303
피크-온도 RX-2	°C	303	303	303	303	303
피크-온도 RX-3	°C	303	303	303	302	303
HP-R 주입구 압력 (HPS)	bar	260	265	262	266	268
사용한 유기 퍼옥시드		TBPO/DTBP	TBPO/DTBP	TBPO/DTBP	TBPO/DTBP	TBPO/DTBP
프레쉬 에틸렌 중의 산소 함유량*	부피 ppm	≤0.3	≤0.3	≤0.3	≤0.3	≤0.3
RX-1: 프레쉬-에틸렌 흐름	MT/hr	5	5	5	11.2	11.3
RX-1: 총 질량 흐름	MT/hr	28.1	28	28.1	27.9	28
RX-1: 주입구에서의 산소 함유량	중량 ppm	≤0.06	≤0.06	≤0.06	≤0.14	≤0.14
RX-2: 프레쉬-에틸렌 흐름	MT/hr	8.5	8.5	8.5	3.7	3.7
RX-2: 총 질량 흐름	MT/hr	49.2	49	49.1	48.8	48.3
RX-2: 주입구에서의 산소 함유량	중량 ppm	≤0.06	≤0.06	≤0.06	≤0.03	≤0.03
RX-3: 프레쉬-에틸렌 흐름	MT/hr	2.8	2.8	2.8	1.2	1.2
RX-3: 총 질량 흐름	MT/hr	56.1	56	56.1	55.8	56
RX-3: 주입구에서의 산소 함유량	중량 ppm	≤0.02	≤0.02	≤0.01	≤0.01	≤0.01
공급된 에틸렌 중의 5.7 중량 ppm의 최대 산소 함유량에 대한 계산**						
RX-1: 주입구에서의 최대 산소 함유량**	중량 ppm	≤1.0	≤1.0	≤1.0	≤2.3	≤2.3
RX-2: 주입구에서의 최대 산소 함유량**	중량 ppm	≤1.0	≤1.0	≤1.0	≤0.4	≤0.4
RX-3: 주입구에서의 최대 산소 함유량**	중량 ppm	≤0.3	≤0.3	≤0.3	≤0.12	≤0.12

*에틸렌 공급업자에 의하여 모니터 및 측정된 바와 같은 에틸렌의 공급에서의 산소 함유량 (온라인 데이터, 공급된 에틸렌의 기체 조성에 기초한 부피 ppm)으로 측정함. "0.3 부피 ppm"은 (공급된 에틸렌의 기체 조성에 기초하여) "0.34 중량 ppm"에 해당함.
**공급 에틸렌 요건에서 허용된 최대 산소 함유량 5 부피 ppm은 5.7 중량 ppm에 해당함.
출발 온도 **RX-1**: 반응이 자유 라디칼 생성 개시제의 공급에 의하여 출발되는 온도
피크-온도: 가압수로 냉각된 반응 구역내에서의 최고 온도
제-개시 온도: 라디칼 생성 개시제를 공급하여 반응이 제-개시되는 온도. 제-개시 온도는 이전의 반응 구역의 배출구 온도 및 임의로 첨가된 공급물 스트림의 온도 및 양에 관한 것임
TBPO: tert-부틸 퍼옥시드-2-에틸헥사노에이트 (유기 퍼옥시드)
DTBP: 디-tert-부틸 퍼옥시드 (유기 퍼옥시드)

[0185]

[0186] <표 3B>

중합체 및 필름 성질						
	단위	비교예 A0	비교예 A1	비교예 B1	본 발명 A2	본 발명 B2
용융 지수	g/10min	0.73	0.73	0.71	0.70	0.69
밀도	g/cm ³	0.9237	0.9235	0.9234	0.9230	0.9234
Mw(abs.)/Mn(conv.)로서 MWD 이론치		8.49	8.48	8.29	8.94	9.45
용융 강도 (MS), 220°C	cN	8.7	8.9	8.7	9.6	10.3
MI=0.75에 대한 용융 강도-보정된 (MS-corr), 220°C	cN	8.5	8.7	8.2	8.9	9.5
필름 광택도 (60°)	%	82.3	79.5	81.9	72.8	68.5
필름 광택도 (20°)	%	36.3	28.4	34.0	23.9	20.3
필름 흐림도 (외부 + 내부)	%	8.9	10.0	9.0	11.0	12.4
R2, R3-값		0.44	0.44	0.44	2.28	2.28
Z1/Z2 (= Z1/Z3)		1.29	1.24	1.35	0.81	0.75
log(Z1/Z2)		0.11	0.09	0.13	-0.09	-0.13

용융 강도-보정됨: 용융 강도 (MS)는 용융-지수 목표치로부터 오프셋을 위하여 보정됨. 보정은 역 선형 관계를 통하여 실시함. 예를 들면 측정된 MS=7.5, 측정된 용융-지수는 0.8이며, 목표 용융-지수는 0.75임.

MS-보정 = MS측정 * MI측정/MI목표 = 7.5*0.8/0.75=8
Mw(abs.): 절대 GPC에 의하여 측정된 중량 평균 분자량
Mn(conv.): 통상의 GPC에 의하여 측정된 수평균 분자량
전체-흐림도: 전체 흐림도는 외부 및 내부 흐림도를 포함하며, ASTM D 1003에 의한 측정된 바와 같음
흐림도-외부: 표면 효과에 의하여 여가되는 흐림도 효과 (외부 흐림도=전체 흐림도 - 내부 흐림도)
흐림도-내부: 필름내의 내부 중합체에 의하여 야기되는 흐림도 효과이며, 무엇보다도 중합체 결정화도에 의하여 영향을 받음 (내부 흐림도는 필름을 투명 유체에 배치하여 측정함(ASTM D 1003))
광택도(60°): 60° 각도하에서 측정된 광택도 (ASTM D 2457 및 D 523)

[0187]

[0188] <표 5A>

호름 방식 1 비교예 및 호름 방식 2 본 발명에 대한 R-값의 계산						
호름 방식			1 비교예		2 본 발명	
스트립 설명 1 및 2	스트립 #	단위	계산식 및 결과		계산식 및 결과	
중 에틸렌 처리량	A	MT/hr	선택함	56.0	선택함	56.0
에틸렌 전환율	B	중량%	선택함	30.0%	선택함	30.0%
HPS-바닥 배출구내의 에틸렌	C	중량%	추정함	20%	추정함	20%
퍼지-기체 비율	#16	MT/hr	측정한 바와 같음	0.1	측정한 바와 같음	0.1
중합제-배출량	#12	MT/hr	=A*B	16.8	=A*B	16.8
프레쉬 에틸렌-메이크-업	#1	MT/hr	=#12+16	16.9	=#12+16	16.9
반응기 배출구에서의 에틸렌	#10	MT/hr	=A*(1-B)	39.2	=A*(1-B)	39.2
저압 제순환 (부스터-주입구)	#13	MT/hr	=C/(1-C)*#12	4.20	=C/(1-C)*#12	4.20
HPR-호름	#15	MT/hr	=A-#12-#13	35.0	=A-#12-#13	35.0
1차 B, 중 호름	#3	MT/hr	=(#1+13)/2	10.6	=(#1+13)/2	10.6
1차 B, #3에서의 프레쉬 에틸렌	#3(FE)	MT/hr	=#1/2	8.45	=#1/2	8.45
1차 A, 중 호름	#2	MT/hr	=(#1+13)/2	10.6	=(#1+13)/2	10.6
1차 A, #2에서의 프레쉬 에틸렌	#2(FE)	MT/hr	=#1/2	8.45	=#1/2	8.45
HPR + 1차 A, 중 호름	#18	MT/hr	=#15+13-#16	45.5	=#15+13-#16	45.5
HPR + 1차 A, 프레쉬 에틸렌	#18(FE)	MT/hr	=#2(FE)	8.45	=#2(FE)	8.45
하이퍼 호름 전면	#9	MT/hr	A/2	28.0	A/2	28.0
#9에서의 하이퍼전면 프레쉬 에틸렌	#9(FE)	MT/hr	=#9/#18*#18(FE)	5.2	=#3(FE)+(9-#8)/#18*#18(FE)	11.7
하이퍼 호름 사이드	#8	MT/hr	A/2	28.0	A/2	28.0
#8에서의 하이퍼사이드 프레쉬 에틸렌	#8(FE)	MT/hr	=#3(FE)+(8-#3)/#18*#18(FE)	11.7	=#8/#18*#18(FE)	5.2
RX-1: 중 에틸-호름	#9	MT/hr	=#9	28.0	=#9	28.0
RX-1: #9에서의 프레쉬-에틸렌 호름	#9(FE)	MT/hr	=#9(FE)	5.2	=#9(FE)	11.7
RZ-1: 프레쉬-에틸렌/중 에틸렌 비율	I	중량 분율	=#9(FE)/#9	0.19	=#9(FE)/#9	0.42
RX-2: 중 에틸-호름	#20 (#8의 75%)	MT/hr	=0.75*#8	21.0	=0.75*#8	21.0
RX-2: #20에서의 프레쉬-에틸렌 호름	#20(FE)	MT/hr	=0.75*#8(FE)	8.8	=0.75*#8(FE)	3.9
RZ-2: 프레쉬-에틸렌/중 에틸렌	L	중량 분율	=#8(FE)/#8	0.42	=#8(FE)/#8	0.19
R2-값 (RZ1/RZ2)	M		=L/L	0.45	=L/L	2.25
RX-3, 중 에틸-호름	#21 (#8의 25%)	MT/hr	=0.25*#8	7.0	=0.25*#8	7.0
RX-3, #21에서의 프레쉬-에틸렌 호름	#21(FE)	MT/hr	=0.25*#8(FE)	2.9	=0.25*#8(FE)	1.3
RZ-3, 프레쉬-에틸렌/중 에틸렌 비율	O		=#8(FE)/#8	0.42	=#8(FE)/#8	0.19
R3-값 (RZ1/RZ3)	P		=I/O	0.45	=I/O	2.25

[0189]

[0190] <표 5B>

호름 방식 1 비교예 및 호름 방식 2 본 발명에 대한 Z-값 및 Z1/Zn 비의 계산						
호름 방식			1 비교예		2 본 발명	
스트립 설명 1 및 2	스트립 #	단위	계산식 및 결과		계산식 및 결과	
CTA-전환율	R	중량%	선택함	8.0%	선택함	8.0%
CTA 호름 전면	#7	kg/hr	선택함	10.5	선택함	10.5
CTA 호름 사이드	#6	kg/hr	선택함	10.5	선택함	10.5
CTA-전체	S	kg/hr	=(#6+7)/R	262.5	=(#6+7)/R	262.5
CTA-반응기 배출구	#10(CTA)	kg/hr	=S*(1-R)+16(CTA)+12(CTA)+14	243.4	=S*(1-R)+16(CTA)+12(CTA)+14	243.5
퍼지 기체 중의 CTA	#16(CTA)	kg/hr	계산함	0.9	계산함	1.0
HPR-주입구내에서의 CTA의 농도	인자 X	kg CTA/MT Eth	X	5.605	X	5.606
LPR-주입구내에서의 CTA의 농도		kg CTA/MT Eth	2X	11.21	2X	11.21
CTA-LPR-주입구	#13(CTA)	kg/hr	=#13*2X	47.1	=#13*2X	47.1
HPR-주입구내에서의 CTA	#15(CTA)	kg/hr	=#15*X	196.2	=#15*X	196.2
압출에서의 CTA 손실	#12(CTA)	kg/hr	아스펜	0.11	아스펜	0.11
X-인자에 대한 체크			=(#13(CTA)+15(CTA)+12(CTA))/10(CTA)	1.000	=(#13(CTA)+15(CTA)+12(CTA))/10(CTA)	1.000
HPR-배출구내에서의 CTA	#17(CTA)	kg/hr	=#15(CTA)-16(CTA)	195.3	=#15(CTA)-16(CTA)	195.2
LPR내에서 응축된 CTA	#14	kg/hr	아스펜	0.93	아스펜	0.93
1차 A에서의 CTA	#2(CTA)	kg/hr	=(#13(CTA)-12(CTA)-14)/2	23.02	=(#13(CTA)-12(CTA)-14)/2	23.02
1차 B에서의 CTA	#3(CTA)	kg/hr	=(#13(CTA)-12(CTA)-14)/2	23.02	=(#13(CTA)-12(CTA)-14)/2	23.02
HPR + 1차 A에서의 CTA	#18(CTA)	kg/hr	=#17(CTA)+2(CTA)	218.3	=#17(CTA)+2(CTA)	218.3
하이퍼 호름 전면에서의 CTA ¹	#9(CTA)	kg/hr	=#9/#18*#18(CTA)+7	145.0	=#3(CTA)+(9-#3)/#18*#18(CTA)+7	117.3
하이퍼 호름 사이드에서의 CTA ²	#8(CTA)	kg/hr	=#3(CTA)+(8-#3)/#18*#18(CTA)+6	117.3	=#8/#18*#18(CTA)+6	145.0
#9에서의 상대적 CTA 농도	Z1	gr CTA/kg 에틸렌	=#9(CTA)/#9	5.18	=#9(CTA)/#9	4.19
#8에서의 상대적 CTA 농도	Z2=Z3	gr CTA/kg 에틸렌	=#8(CTA)/#8	4.19	=#8(CTA)/#8	5.18
Z1/Z2 = Z1/Z3	Z1/Z2=Z1/Z3		=Z1/Z2=Z1/Z3	1.24	=Z1/Z2=Z1/Z3	0.81

[0191]

[0192] <표 6A>

흐름 방식 3 비교예에 대한 R-값의 계산

흐름 방식	스트림 #	단위	3 비교예	
스트림 설명 3			계산식 및 결과	
총 에틸렌 처리량	A	MT/hr	선택함	56.0
에틸렌 전환율	B	중량 %	선택함	30.0%
HPS-바닥 배출구내의 에틸렌	C	중량 %	추정함	20%
퍼지-기체 비율	#16	MT/hr	측정한 바와 같음	0.1
중합제-배출량	#12	MT/hr	$=A*B$	16.8
프레쉬 에틸렌-메이크업	#1	MT/hr	$=\#12+\#16$	16.9
반응기 배출구에서의 에틸렌	#10	MT/hr	$=A*(1-B)$	39.2
저압 재순환 (부스터-주입구)	#13	MT/hr	$=C/(1-C)*\#12$	4.20
HPR-흐름	#15	MT/hr	$=A-\#12-\#13$	35.0
1차, 총 흐름	#2	MT/hr	$=\#1+\#13$	21.1
1차, #2에서의 프레쉬 에틸렌	#2(FE)	MT/hr	$=\#1$	16.90
HPR + 1차, 총 흐름	#18	MT/hr	$=\#15+\#2-\#16$	56.0
HPR + 1차, 프레쉬 에틸렌	#18(FE)	MT/hr	$=\#2(FE)$	16.90
하이퍼 흐름 전면	#9	MT/hr	$A/2$	28.0
#9에서의 하이퍼 전면 프레쉬 에틸렌	#9(FE)	MT/hr	$=\#9/\#18*\#18(FE)$	8.45
하이퍼 흐름 사이드	#8	MT/hr	$=A/2$	28.0
#8에서의 하이퍼 사이드 프레쉬 에틸렌	#8(FE)	MT/hr	$=\#8/\#18*\#18(FE)$	8.45
RX-1: 총 에틸-흐름	#9	MT/hr	$=\#9$	28.0
RX-1: #9에서의 프레쉬-에틸렌 흐름	#9(FE)	MT/hr	$=\#9(FE)$	8.45
RZ-1: 프레쉬-에틸렌/총 에틸렌 비율	I	중량 분율	$=\#9(FE)/\#9$	0.302
RX-2: 총 에틸-흐름	#20 (#8의 75%)	MT/hr	$=0.75*\#8$	21.0
RX-2: #20에서의 프레쉬-에틸렌 흐름	#20(FE)	MT/hr	$=0.75*\#8(FE)$	6.3
RZ-2: 프레쉬-에틸렌/총 에틸렌	L	중량 분율	$=\#8(FE)/\#8$	0.302
R2-값 (RZ1/RZ2)	M		$=I/L$	1.00
RX-3, 총 에틸-흐름	#21 (#8의 25%)	MT/hr	$=0.25*\#8$	7.0
RX-3, #21에서의 프레쉬-에틸렌 흐름	#21(FE)	MT/hr	$=0.25*\#8(FE)$	2.1
RZ-3, 프레쉬-에틸렌/총 에틸렌 비율	O		$=\#8(FE)/\#8$	0.302
R3-값 (RZ1/RZ3)	P		$=I/O$	1.00

[0193]

[0194] <표 6B>

흐름 방식 3 비교예에 대한 Z-값 및 Z-비의 계산

흐름 방식	스트림 #	단위	3 비교예	
스트림 설명 3			계산식 및 결과	
CTA-전환율	R	중량%	선택함	8.0%
CTA 흐름 전면	#7	kg/hr	선택함	10.5
CTA 흐름 사이드	#6	kg/hr	선택함	10.5
CTA-전체	S	kg/hr	$=\#6+\#7/R$	262.5
CTA-반응기 배출구	#10(CTA)	kg/hr	$=S*(1-R)+\#16(CTA)+\#12(CTA)+\#14$	243.4
퍼지 기체 중의 CTA	#16(CTA)	kg/hr	계산함	0.9
HPR-주입구내에서의 CTA의 농도	인자 X	kg CTA/MT Eth	X	5.605
LPR-주입구내에서의 CTA의 농도		kg CTA/MT Eth	2X	11.21
CTA-LPR-주입구	#13(CTA)	kg/hr	$=\#13*2X$	47.1
HPR-주입구내에서의 CTA	#15(CTA)	kg/hr	$=\#15*X$	196.2
압출에서의 CTA 손실	#12(CTA)	kg/hr	아스펜	0.11
X-인자에 대한 체크			$=\#13(CTA)+\#15(CTA)+\#12(CTA)/\#10(CTA)$	1.000
HPR-배출구내에서의 CTA	#17(CTA)	kg/hr	$=\#15(CTA)-\#16(CTA)$	195.3
LPR내에서 응축된 CTA	#14	kg/hr	아스펜	0.93
1차에서의 CTA	#2(CTA)	kg/hr	$=\#13(CTA)-\#12(CTA)-\#14$	46.04
HPR + 1차에서의 CTA	#18(CTA)	kg/hr	$=\#17(CTA)+\#2(CTA)$	241.3
하이퍼 흐름 전면에서의 CTA ¹	#9(CTA)	kg/hr	$=\#9/\#18*\#18(CTA)+\#7$	131.2
하이퍼 흐름 사이드에서의 CTA ²	#8(CTA)	kg/hr	$=\#8/\#18*\#18(CTA)+\#6$	131.2
#9에서의 상대적 CTA 농도	Z1	gr CTA/kg 에틸렌	$=\#9(CTA)/\#9$	4.68
#8에서의 상대적 CTA 농도	Z2=Z3	gr CTA/kg 에틸렌	$=\#8(CTA)/\#8$	4.68
Z1/Z2 = Z1/Z3	Z1/Z2=Z1/Z3		$=Z1/Z2=Z1/Z3$	1.00

[0195]

[0196] <표 7A>

호름 방식 4 본 발명 및 호름 방식 5 본 발명에 대한 R 값의 계산					
호름 방식	스트림 #	단위	4 본 발명 계산식 및 결과		5 본 발명 계산식 및 결과
스트림 설명 4 및 5	A	MT/hr	선택함	56.0	선택함
총 에틸렌 처리량	B	중량%	선택함	30.0%	선택함
에틸렌 전환율	C	중량%	추정함	20%	추정함
HPS-바닥 배출구내의 에틸렌	#16	MT/hr	측정함 마와 같음	0.1	측정함 마와 같음
퍼지-기체 비율	#12	MT/hr	=A*B	16.8	=A*B
중합제-배출량	#1	MT/hr	=#12+#16	16.9	=#12+#16
프레쉬 에틸렌-메이크-업	#10	MT/hr	=A*(1-B)	39.2	=A*(1-B)
반응기 배출구에서의 에틸렌	#13	MT/hr	=C/(1-C)*#12	4.20	=C/(1-C)*#12
저압 재순환 (부스터-주입구)	#15	MT/hr	=A-#12-#13	35.0	=A-#12-#13
HPR-호름	#2	MT/hr	(#14-#13)	21.1	=#14-#13
1차, #2에서의 프레쉬 에틸렌	#2(FE)	MT/hr	=#1/2	16.90	=#1/2
HPR 배출구	#18	MT/hr	=#15-#16	34.9	=#15-#16
HPR, 프레쉬 에틸렌	#18(FE)	MT/hr		0.00	
하이퍼 호름 전면	#9	MT/hr	A/2	28.0	A/2
#9에서의 하이퍼 전면 프레쉬 에틸렌	#9(FE)	MT/hr	=#2(FE)+(9-#2)/#18*#18(FE)	16.9	=#9/#18*#18(FE)
하이퍼 호름 사이드	#8	MT/hr	A/2	28.0	A/2
#8에서의 하이퍼 사이드 프레쉬 에틸렌	#8(FE)	MT/hr	=#8/#18*#18(FE)	0.0	=#2(FE)+(8-#2)/#18*#18(FE)
RX-1: 총 에틸-호름	#9	MT/hr	=#9	28.0	=#9
RX-1: #9에서의 프레쉬-에틸렌 호름	#9(FE)	MT/hr	=#9(FE)	16.9	=#9(FE)
RZ-1: 프레쉬-에틸렌/총 에틸렌 비율	I	중량 분율	=#9(FE)/#9	0.60	=#9(FE)/#9
RX-2: 총 에틸-호름	#20 (#8의 75%)	MT/hr	=0.75*#8	21.0	=0.75*#8
RX-2: #20에서의 프레쉬-에틸렌 호름	#20(FE)	MT/hr	=0.75*#8(FE)	0.0	=0.75*#8(FE)
RZ-2: 프레쉬-에틸렌/총 에틸렌	L	중량 분율	=#8(FE)/#8	0.00	=#8(FE)/#8
R2-값 (RZ1/RZ2)	M		=I/L	#DIV/0!	=I/L
RX-3: 총 에틸-호름	#21 (#8의 25%)	MT/hr	=0.25*#8	7.0	=0.25*#8
RX-3, #21에서의 프레쉬-에틸렌 호름	#21(FE)	MT/hr	=0.25*#8(FE)	0.0	=0.25*#8(FE)
RZ-3: 프레쉬-에틸렌/총 에틸렌 비율	O		=#8(FE)/#8	0.00	=#8(FE)/#8
R3-값 (RZ1/RZ3)	P		=I/O	#DIV/0!	=I/O

[0197]

[0198] <표 7B>

호름 방식 4 본 발명 및 호름 방식 5 본 발명에 대한 Z-값 및 Z-비의 계산					
호름 방식	스트림 #	단위	4 본 발명 계산식 및 결과		5 본 발명 계산식 및 결과
CTA-전환율	R	중량%	선택함	8.0%	선택함
CTA 호름 전면	#7	kg/hr	선택함	10.5	선택함
CTA 호름 사이드	#6	kg/hr	선택함	10.5	선택함
CTA-전제	S	kg/hr	=(#6+#7)/R	262.5	=(#6+#7)/R
CTA-반응기 배출구	#10(CTA)	kg/hr	=S*(1-R)+#16(CTA)+#12(CTA)+#14	243.4	=S*(1-R)+#16(CTA)+#12(CTA)+#14
퍼지 기체 중의 CTA	#16(CTA)	kg/hr	계산함	0.9	계산함
HPR-주입구내에서의 CTA의 농도	인자 X	kg CTA/MT Eth	X	5.605	X
LPR-주입구내에서의 CTA의 농도		kg CTA/MT Eth	2X	11.21	2X
CTA-LPR-주입구	#13(CTA)	kg/hr	=#13*2X	47.1	=#13*2X
HPR-주입구내에서의 CTA	#15(CTA)	kg/hr	=#15*X	196.2	=#15*X
압출에서의 CTA 손실	#12(CTA)	kg/hr	아스펜	0.11	아스펜
X-인자에 대한 체크			=(#13(CTA)+#15(CTA)+#12(CTA))/#10(CTA)	1.000	=(#13(CTA)+#15(CTA)+#12(CTA))/#10(CTA)
HPR-배출구내에서의 CTA	#17(CTA)	kg/hr	=#15(CTA)-#16(CTA)	195.3	=#15(CTA)-#16(CTA)
LPR내에서 응축된 CTA	#14	kg/hr	아스펜	0.93	아스펜
1차에서의 CTA	#2(CTA)	kg/hr	=#13(CTA)-#12(CTA)-#14	46.04	=#13(CTA)-#12(CTA)-#14
HPR에서의 CTA	#18(CTA)	kg/hr	=#17(CTA)	195.3	=#17(CTA)
하이퍼 호름 전면에서의 CTA ¹	#9(CTA)	kg/hr	=#2(CTA)+(9-#2)/#18*#17(CTA)+#7	95.1	=#9/#18*#17(CTA)+#7
하이퍼 호름 사이드에서의 CTA ²	#8(CTA)	kg/hr	=#8/#18*#17(CTA)+#6	167.2	=#2(CTA)+(8-#2)/#18*#17(CTA)+#6
#9에서의 상대적 CTA 농도	Z1	gr CTA/kg 에틸렌	=#9(CTA)/#9	3.40	=#9(CTA)/#9
#8에서의 상대적 CTA 농도	Z2=Z3	gr CTA/kg 에틸렌	=#8(CTA)/#8	5.97	=#8(CTA)/#8
Z1/Z2 = Z1/Z3	Z1/Z2=Z1/Z3		=Z1/Z2=Z1/Z3	0.57	=Z1/Z2=Z1/Z3

[0199]

[0200] <표 8A>

흐름 방식 6 본 발명 및 흐름 방식 7 본 발명에 대한 R-값의 계산						
흐름 방식	스트림 #	단위	6 본 발명		7 본 발명	
스트림 설명 6 및 7			계산식 및 결과		계산식 및 결과	
총 에틸렌 처리량	A	MT/hr	선택함	56	선택함	56
에틸렌 전환율	B	중량%	선택함	30%	선택함	30%
HPS-바다 배출구내의 에틸렌	C	중량%	추정함	20.0%	추정함	20.0%
퍼지-기체 비율	#16	MT/hr	측정한 바와 같음	10%	측정한 바와 같음	10%
중합제-배출량	#12	MT/hr	=A*B	1680%	=A*B	1680%
프레쉬 에틸렌-메이크-업	#1	MT/hr	=#12+#16	16.9	=#12+#16	16.9
반응기 배출구에서의 에틸렌	#10	MT/hr	=A*(1-B)	39.2	=A*(1-B)	39.2
저압 세순환 (부스터-주입구)	#13	MT/hr	=C/(1-C)*#12	4.2	=C/(1-C)*#12	4.2
HPR-흐름	#15	MT/hr	=A-#12-#13	35.00	=A-#12-#13	35.00
1차 B, 총 흐름	#3	MT/hr	=#1+#13/2	10.6	=(#1+#13)/2	10.6
1차 B, #3에서의 프레쉬 에틸렌	#3(FE)	MT/hr	=#3	10.6	=#3	10.6
1차 A, 총 흐름	#2	MT/hr	=(#1+#13)/2	10.55	=(#1+#13)/2	10.55
1차 A, #2에서의 프레쉬 에틸렌	#2(FE)	MT/hr	=#1-#3	6.4	=#1-#3	6.4
HPR + 1차 A, 총 흐름	#18	MT/hr	=#15+#2-#16	45.45	=#15+#2-#16	45.45
HPR + 1차 A, 프레쉬 에틸렌	#18(FE)	MT/hr	=#2(FE)	6.4	=#2(FE)	6.4
하이퍼 흐름 전연	#9	MT/hr	A/2	28.00	A/2	28.00
#9에서의 하이퍼 전연된 프레쉬 에틸렌	#9(FE)	MT/hr	=#9/#18*#18(FE)	3.9	=#3(FE)+(#9-#3)/#18*#18(FE)	13.0
하이퍼 흐름 사이트	#8	MT/hr	=A/2	28.0	=A/2	28.0
#8에서의 하이퍼 사이트 프레쉬 에틸렌	#8(FE)	MT/hr	=#3(FE)+#8-#3/#18*#18(FE)	13.0	=#8/#18*#18(FE)	3.9
RX-1: 총 에틸-흐름	#9	MT/hr	=#9	28.0	=#9	28.0
RX-1: #9에서의 프레쉬-에틸렌 흐름	#9(FE)	MT/hr	=#9(FE)	3.9	=#9(FE)	13.0
RZ-1: 프레쉬-에틸렌/총 에틸렌 비율	I	중량분율	=#9(FE)/#9	0.1	=#9(FE)/#9	0.5
RX-2: 총 에틸-흐름	#20 (#8의 75%)	MT/hr	=0.75*#8	21.00	=0.75*#8	21.00
RX-2: #20에서의 프레쉬-에틸렌 흐름	#20(FE)	MT/hr	=0.75*#8(FE)	9.7	=0.75*#8(FE)	2.9
RZ-2: 프레쉬-에틸렌/총 에틸렌	L	중량분율	=#8(FE)/#8	0.5	=#8(FE)/#8	0.1
R2-값 (RZ1/RZ2)	M		=I/L	0.30	=I/L	3.32
RX-3: 총 에틸-흐름	#21 (#8의 25%)	MT/hr	=0.25*#8	7.00	=0.25*#8	7.00
RX-3, #21에서의 프레쉬-에틸렌 흐름	#21(FE)	MT/hr	=0.25*#8(FE)	3.2	=0.25*#8(FE)	1.0
RZ-3: 프레쉬-에틸렌/총 에틸렌 비율	O		=#8(FE)/#8	0.5	=#8(FE)/#8	0.1
R3-값 (RZ1/RZ3)	P		=I/O	0.30	=I/O	3.32

[0201]

[0202] <표 8B>

본 발명 6 및 본 발명 7에 대한 Z-값 및 Z-비의 계산						
흐름 방식	스트림 #	단위	6 본 발명		7 본 발명	
스트림 설명 6 및 7			계산식 및 결과		계산식 및 결과	
CTA-전환율	R	중량%	선택함	8.0%	선택함	8.0%
CTA 흐름 전연	#7	kg/hr	선택함	10.5	선택함	10.5
CTA 흐름 사이트	#6	kg/hr	선택함	10.5	선택함	10.5
CTA-전제	S	kg/hr	=#6+#7/R	262.5	=#6+#7/R	262.5
CTA-반응기 배출구	#10(CTA)	kg/hr	=S*(1-R)+#16(CTA)+#12(CTA)+#14	243.4	=S*(1-R)+#16(CTA)+#12(CTA)+#14	243.4
퍼지 기체 중의 CTA	#16(CTA)	kg/hr	계산함	0.9	계산함	0.9
HPR-주입구내에서의 CTA의 농도	인자 X	kg CTA/MT Eth	X	5.605	X	5.605
LPR-주입구내에서의 CTA의 농도		kg CTA/MT Eth	2X	11.21	2X	11.21
CTA-LPR-주입구	#13(CTA)	kg/hr	=#13*2X	47.1	=#13*2X	47.1
HPR-주입구내에서의 CTA	#15(CTA)	kg/hr	=#15*X	196.2	=#15*X	196.2
압출에서의 CTA 손실	#12(CTA)	kg/hr	아스펜	0.11	아스펜	0.11
X-인자에 대한 체크			=(#13(CTA)+#15(CTA)+#12(CTA))/#10(CTA)	1.000	=(#13(CTA)+#15(CTA)+#12(CTA))/#10(CTA)	1.000
HPR-배출구내에서의 CTA	#17(CTA)	kg/hr	=#15(CTA)-#16(CTA)	195.3	=#15(CTA)-#16(CTA)	195.3
LPR내에서 응축된 CTA	#14	kg/hr	아스펜	0.93	아스펜	0.93
1차 A에서의 CTA	#2(CTA)	kg/hr	=#13(CTA)-#12(CTA)-#14	46.04	=#13(CTA)-#12(CTA)-#14	46.04
1차 B에서의 CTA	#3(CTA)	kg/hr		0.00		0.00
HPR + 1차 A에서의 CTA	#18(CTA)	kg/hr	=#17(CTA)+#2(CTA)	241.3	=#17(CTA)+#2(CTA)	241.3
하이퍼 흐름 전연에서의 CTA ¹	#9(CTA)	kg/hr	=#9/#18*#18(CTA)+#7	159.2	=#3(CTA)+(#9-#3)/#18*#18(CTA)+#7	103.2
하이퍼 흐름 사이트에서의 CTA ²	#8(CTA)	kg/hr	=#3(CTA)+(#8-#3)/#18*#18(CTA)+#6	103.2	=#8/#18*#18(CTA)+#6	159.2
#9에서의 상대적 CTA 농도	Z1	gr CTA/kg 에틸렌	=#9(CTA)/#9	5.68	=#9(CTA)/#9	3.68
#8에서의 상대적 CTA 농도	Z2=Z3	gr CTA/kg 에틸렌	=#8(CTA)/#8	3.68	=#8(CTA)/#8	5.68
Z1/Z2 = Z1/Z3	Z1/Z2=Z1/Z3		=Z1/Z2=Z1/Z3	1.54	=Z1/Z2=Z1/Z3	0.65

[0203]

[0204] <표 9>

반응기 공급물 스트림에 대한 비-에틸렌 성분의 분포						
흐름 방식	스트림 #	단위	계산식 및 결과	3 비교예	4 본 발명	5 본 발명
스트림 설명 3						
총 에틸렌 처리량	A	MT/hr	선택함	56.0	56.0	56.0
에틸렌 전환율	B	중량%	선택함	30.0	30.0	30.0
HPR 및 LPR 세순환 에틸렌 중의 에틸렌 레벨	M	중량%		97.0	97.0	97.0
프레쉬 에틸렌 중의 에틸렌 레벨	N	중량%		99.8	99.8	99.8
RX-1: 총 에틸-흐름	#9	MT/hr	=#9	28.0	28.0	28.0
RX-1: #9에서의 프레쉬-에틸렌 흐름	#9(FE)	MT/hr	=#9(FE)	8.45	16.9	0.0
RZ-1: 프레쉬-에틸렌/총 에틸렌 비	I	중량분율	=#9(FE)/#9	0.302	0.60	0.00
RX-1로의 공급물 중의 에틸렌 레벨		중량%	=I*0.998+(1-I)*0.97	97.8	98.7	97.0
RX-1로의 공급물 중의 비-에틸렌 성분		중량%		2.2	1.3	3.0
RX-2: 총 에틸-흐름	#20 (#8의 75%)	MT/hr	=0.75*#8	21.0	21.0	21.0
RX-2: #20에서의 프레쉬-에틸렌 흐름	#20(FE)	MT/hr	=0.75*#8(FE)	6.3	0.0	12.7
RZ-2: 프레쉬-에틸렌/총 에틸렌	L	중량분율	=#8(FE)/#8	0.302	0.00	0.60
R2-값 (RZ1/RZ2)	M		=I/L	1.00	#DIV/0!	0.00
Rx-2로의 공급물 중의 에틸렌 레벨		중량%	=L*0.998+(1-L)*0.97	97.8	97.0	98.7
RX-2로의 공급물 중의 비-에틸렌 성분		중량%		2.2	3.0	1.3
RX-3: 총 에틸-흐름	#21 (#8의 25%)	MT/hr	=0.25*#8	7.0	7.0	7.0
RX-3, #21에서의 프레쉬-에틸렌 흐름	#21(FE)	MT/hr	=0.25*#8(FE)	2.1	0.0	4.2
RZ-3: 프레쉬-에틸렌/총 에틸렌 비	O	중량분율	=#8(FE)/#8	0.302	0.00	0.60
R3-값 (RZ1/RZ3)	P		=I/O	1.00	#DIV/0!	0.00
Rx-3로의 공급물 중의 에틸렌 함유량		중량%	=O*0.998+(1-O)*0.97	97.8	97.0	98.7
RX-3로의 공급물 중의 비-에틸렌 성분		중량%		2.2	3.0	1.3
#DIV/0! = 무한						

[0205]

[0206] 하기 표 10은 "반응기로 공급된 시간당 메이크-업 CTA의 총량"을 "반응기로 공급된 시간당 CTA의 총량"으로 나누어 구한 바와 같은 8 중량%의 메이크-업 레벨을 갖는 CTA를 사용하여 상이한 1차 및/또는 부스터 압축기 구성에 대한 극한의 및 일정한 "CTA 메이크-업" 분포에서의 CTA 활성-비를 열거한다. 표 10에 나타난 바와 같이, Z1/Zn 비는 상이한 흐름 정렬에 의하여 넓게 변동될 수 있으며, 이러한 변동은 메이크-업 CTA의 분포에 의하여 추가로 최대될 수 있다.

[0207] <표 10>

상이한 흐름 방식에 대한 프레쉬 에틸렌 및 CTA 분포 계산 결과				
30 및 8 중량% 각각의 에틸렌 및 CTA 전환율에 대한 계산				
흐름 방식	1차 용량 라인 업 (%)	메이크 업 CTA 분포	R2=RZ1/RZ2 R3=RZ1/RZ3; R2=R3	Z1/Z2 값, Z1/Z3 값
1 비교예	직접 사이드로 50% 1차	50/50	0.45	1.24
		100/0	0.45	1.46
		0/100	0.45	1.05
2 본 발명	직접 전면으로 50% 1차	50/50	2.25	0.81
		100/0	2.25	0.95
		0/100	2.25	0.69
3 비교예	표준 라인 업	50/50	1.00	1.00
		100/0	1.00	1.17
		0/100	1.00	0.85
4 본 발명	전면으로 100% 1차	50/50	무한	0.57
		100/0	무한	0.67
		0/100	무한	0.48
5 본 발명	사이드로 100% 1차	50/50	0	1.76
		100/0	0	2.10
		0/100	0	1.48
6 본 발명	사이드로의 50% 1차 및 HPR로의 부스터	50/50	0.30	1.54
		100/0	0.30	1.83
		0/100	0.30	1.31
7 본 발명	전면으로의 50% 1차 및 HPR로의 부스터	50/50	3.32	0.65
		100/0	3.32	0.76
		0/100	3.32	0.55

[0208]

[0209] 하기 표 11은 상이한 메이크-업 레벨을 갖는 CTA의 경우 상이한 프레쉬 에틸렌 분포에 대한 최소 및 최대 Z1/Z2(=Z1/Z3) 비의 이론치를 나타낸다 (흐름도 3, 및 흐름도 4 및 5의 조합의 경우; 여기서 "0"은 적용하지 않았다는 것을 의미하며; "X"는 적용하였다는 것을 나타낸다). R 값에서의 범위의 경우, 표 10을 참조한다.

[0210] <표 11>

에틸렌 전환율 30 중량%				Z1/Z2=Z1/Z3	
흐름 방식	중량% CTA 메이크 업	프레쉬 에틸렌 분포	메이크 업 CTA 분포	최소값	최대값
3	2	0	X	0.96	1.04
4&5	2	X	0	0.55	1.83
4&5	2	X	X	0.52	1.92
3	16	0	X	0.72	1.38
4&5	16	X	0	0.60	1.67
4&5	16	X	X	0.42	2.39

[0211]

[0212] 표 11에 나타난 바와 같이, 메이크-업 CTA의 분포만이 변경될 경우, Z1/Zn의 범위는 낮은 메이크-업 레벨 (2%)을 갖는 CTA의 경우 "0.96 내지 1.04"로 변경되며, 높은 메이크-업 레벨 (16%)을 갖는 CTA의 경우 "0.72 내지 1.38"로 변경된다. 프레쉬 에틸렌의 분포만이 변경되는 경우, Z1/Zn 비의 범위는 낮은 (2%) 및 높은 (16%) 메이크-업 레벨을 갖는 CTA의 경우 각각 "0.55 내지 1.83"로부터 "0.60 내지 1.67"로 변경된다. 프레쉬 에틸렌의 분포 및 "메이크-업 CTA"의 분포 모두가 변경될 경우, Z1/Zn 비의 범위는 낮은 (2%) 및 높은 (16%) 메이크-업 레벨을 갖는 CTA의 경우 각각 "0.52 내지 1.92"로부터 "0.42 내지 2.39"로 변경된다. 표 11의 데이터는 본 발명이 a) 낮은 활성 CTA의 경우조차 넓은 범위의 Z1/Zn 비; b) "메이크-업 CTA" 분포 단독에 비하여 프레쉬 에틸렌 분포만을 적용한 경우 Z1/Zn 비에 대한 더 넓은 범위; 및 c) 프레쉬 에틸렌 분포 및 "메이크-업 CTA" 분포 모두를 적용시 에틸렌 재순환 시스템이 장착된 중합 시스템의 경우 독특한 Z1/Zn 비를 제공한다는 것을 명백하게 입증한다.

[0213] 게다가, 도 8에 나타난 바와 같이, 본 발명의 중합 (백색 원 참조)은 1.29, 1.24 및 1.35의 더 높은 Z1/Z2에서 (각각 log 데이터는 0.11, 0.09 및 0.13임) 더 낮은 용융 강도의 중합체가 형성된 비교예 중합 (흑색 원 참조)에 비하여 0.81 (log(0.81)=-0.09) 및 0.75 (log(0.75)=-0.13)의 더 낮은 Z1/Z2 비에서 상당히 더 높은 용융 강도 (MS)를 갖는 중합체를 허용한다. 게다가, 1.50 (log(1.50)=0.18)보다 더 큰 Z1/Z2 비(표 10 및 표 11의 본 발명의 실시예)는 용융 강도에서의 추가의 감소를 갖는 중합체를 형성하는데 사용될 수 있다. 도 9에 나타난 바와 같이, 본 발명의 중합 (백색 원 참조)은 1.29, 1.24 및 1.35의 더 높은 Z1/Z2 비에서 더 좁은 MWD를 갖는 중합체가 형성되는 비교예 중합 (흑색 원 참조)에 비하여 0.81 및 0.75의 더 낮은 Z1/Z2 비에서 상당히 더

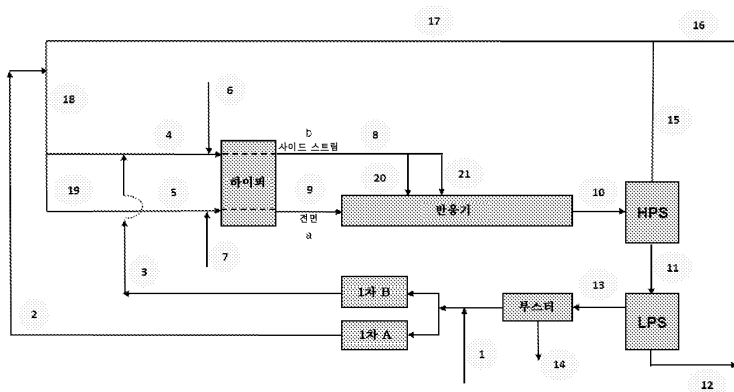
넓은 MWD를 갖는 중합체를 허용한다. 게다가, 1.50 초과 $Z1/Z2$ 비 (표 10 및 표 11의 본 발명의 실시예)는 추가로 더 좁혀진 MWD를 갖는 중합체를 형성하는데 사용될 수 있다.

[0214]

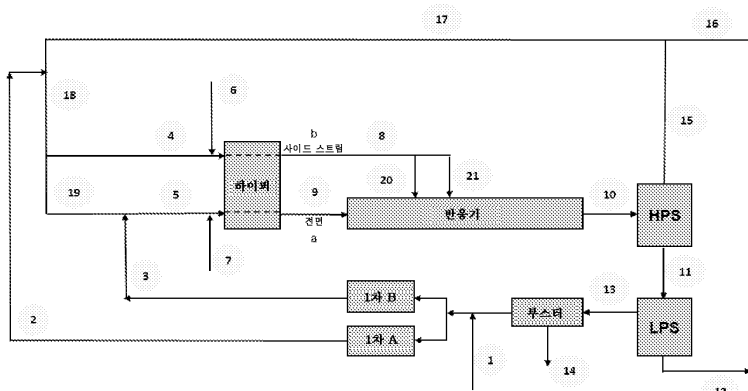
도 10에 나타난 바와 같이, 본 발명의 중합 (백색 원 참조)은 1.29, 1.24 및 1.35의 더 높은 $Z1/Z2$ 비에서 더 높은 필름 광택도를 갖는 중합체 필름을 형성하는 비교예 중합 (흑색 원 참조)에 비하여 0.81 및 0.75의 더 낮은 $Z1/Z2$ 비에서 상당히 더 낮은 필름 광택도를 갖는 중합체 필름을 허용한다. 게다가, 1.50 초과 $Z1/Z2$ 비 (표 10 및 표 11의 본 발명의 실시예)는 필름 광택도에서의 추가의 증가를 갖는 중합체 필름을 형성하는데 사용될 수 있다. 도 11에 나타난 바와 같이, 본 발명의 중합 (백색 원 참조)은 1.29, 1.24 및 1.35의 더 높은 $Z1/Z2$ 비에서 상당히 더 낮은 필름 흐림도를 갖는 중합체 필름을 형성하는 비교예 중합 (흑색 원 참조)에 비하여 0.81 및 0.75의 더 낮은 $Z1/Z2$ 비에서 상당히 더 높은 필름 흐림도를 갖는 중합체 필름을 허용한다. 게다가, 1.50 초과 $Z1/Z2$ 비 (표 10 및 표 11의 본 발명의 실시예)는 필름 흐림도에서의 추가의 감소를 갖는 중합체 필름을 형성하는데 사용될 수 있다. 도 8 내지 도 11에 나타난 바와 같이, $Z1/Zn$ 비는 생성물 성질, 예컨대 MWD, 용융 강도 및 필름 광학을 변경시키는데 중요하다. $Z1/Zn$ 비는 표 10에 제시된 바와 같은 Rn 값에 의하여 변경될 수 있다.

도면

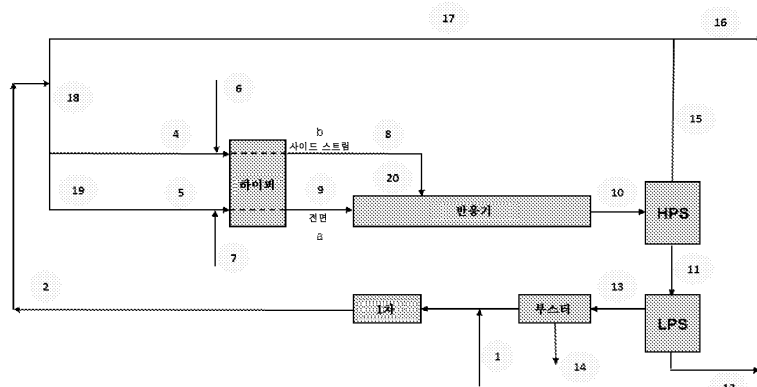
도면1



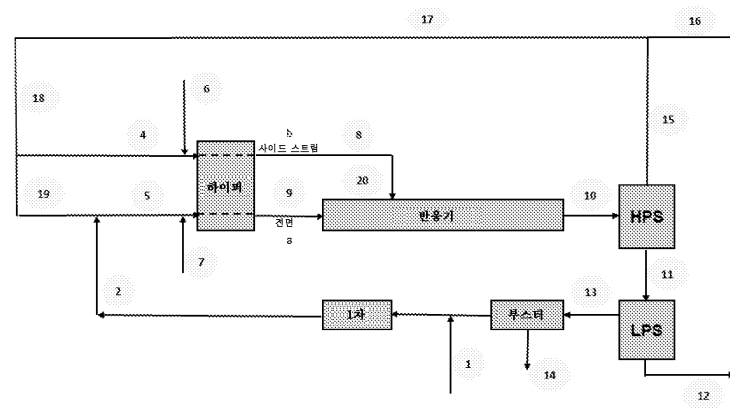
도면2



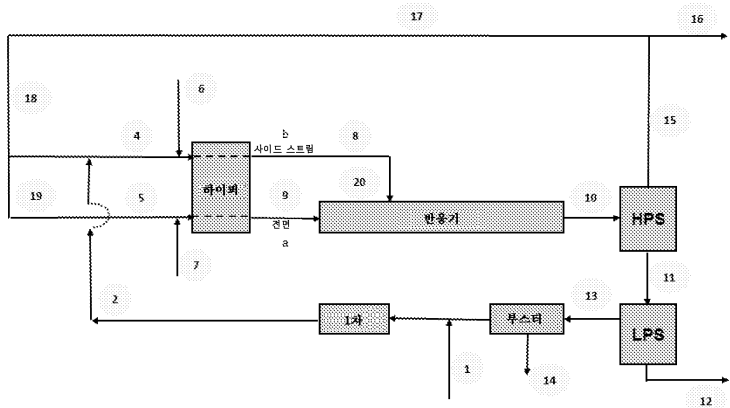
도면3



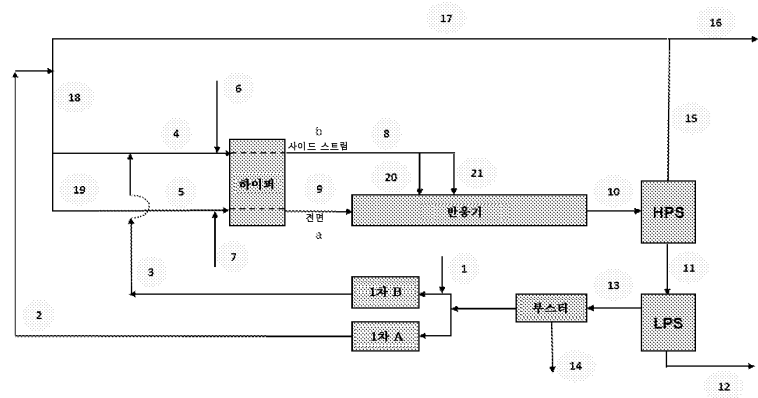
도면4



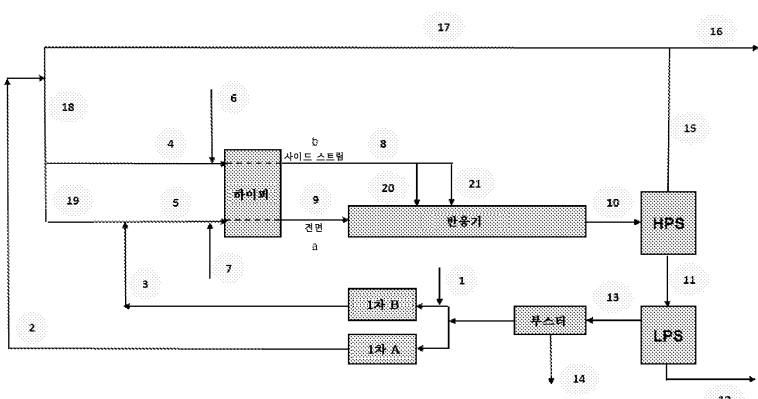
도면5



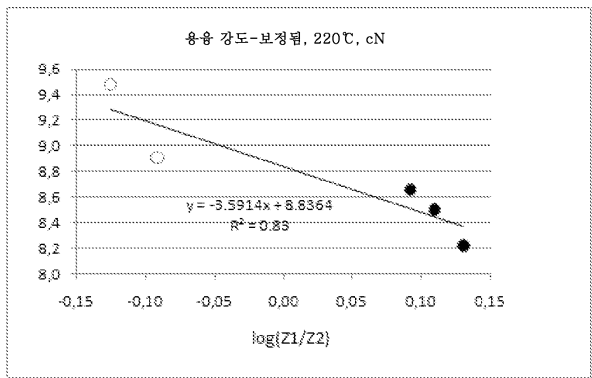
도면6



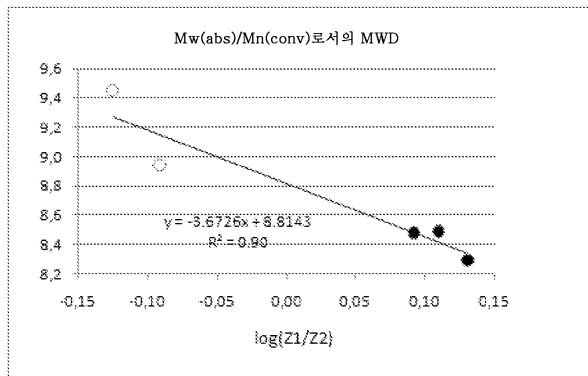
도면7



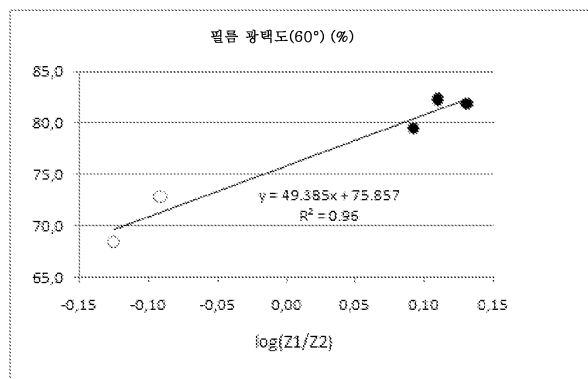
도면8



도면9



도면10



도면11

