



등록특허 10-2278813



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년07월21일
(11) 등록번호 10-2278813
(24) 등록일자 2021년07월13일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08F 210/02 (2006.01) *C08F 2/01* (2006.01)
C08F 220/28 (2006.01) *C09D 123/04* (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C08F 210/02 (2013.01)
C08F 2/01 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2016-7018586
- (22) 출원일자(국제) 2014년12월23일
심사청구일자 2019년12월12일
- (85) 번역문제출일자 2016년07월11일
- (65) 공개번호 10-2016-0103023
- (43) 공개일자 2016년08월31일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2014/072138
- (87) 국제공개번호 WO 2015/100318
국제공개일자 2015년07월02일

(30) 우선권주장
61/920,899 2013년12월26일 미국(US)

(56) 선행기술조사문현

JP2013514440 A*

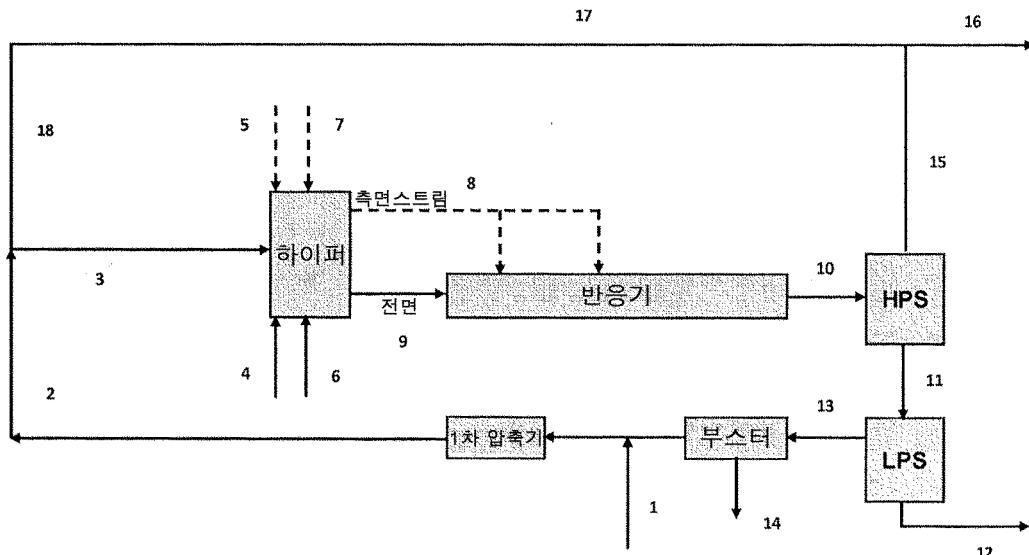
(뒷면에 계속)

전체 청구항 수 : 총 10 항

심사관 : 윤종화

(54) 발명의 명칭 **비대칭 폴리엔을 사용하여 에틸렌계 중합체를 형성하는 방법****(57) 요약**

에틸렌 및, "알파, 베타 불포화된-카보닐 말단"("α, β 불포화된-카보닐 말단") 및 "C-C 이중결합 말단"을 포함하는 적어도 하나의 비대칭 폴리엔을 중합반응시키는 단계를 포함하는 에틸렌계 중합체의 형성 방법으로서, 상기 중합반응이 적어도 하나의 자유라디칼 개시제의 존재 하에 발생하고; 상기 중합반응이 적어도 2의 반응구역인, 반응구역 1 및 반응구역 i($i \geq 2$)를 포함하는 반응기 구성(reactor configuration)에서 발생하고, 반응구역 i가 반응구역 1로부터 다운스트림에 있는, 방법.

대 표 도 - 도1

(52) CPC특허분류

C08F 220/281 (2020.02)

C08F 220/282 (2020.02)

C09D 123/04 (2013.01)

Y02P 20/582 (2020.08)

(72) 발명자

에디, 크리스토퍼 알.

미합중국 텍사스주 77566 레이크 잭슨 월넛 607

문잘, 사랏

미합중국 77566 텍사스주 레이크 잭슨 타임 트레일
106

오스비, 존 오.

미합중국 77566 텍사스주 레이크 잭슨 카탈파 스트
리트 109

에워트, 신 더블유.

미합중국 77594 텍사스주 피어랜드 찬스 코트 3015

(56) 선행기술조사문현

WO2013095969 A1*

JP2003048928 A

JP62199603 A

JP2010014937 A

GB1339511 A

JP48027748 B

*는 심사관에 의하여 인용된 문현

명세서

청구범위

청구항 1

에틸렌계 중합체를 형성하는 방법으로서,

상기 방법은 에틸렌과, "알파, 베타 불포화된-카보닐 말단" 및 "C-C 이중결합 말단"을 포함하는 적어도 하나의 비대칭 폴리엔을 중합반응시키는 단계를 포함하고;

상기 에틸렌계 중합체는 유일한 단량체 단위로서 적어도 하나의 비대칭 폴리엔 및 에틸렌을 포함하며;

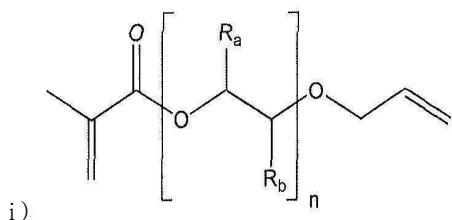
상기 중합반응은 적어도 하나의 자유라디칼 개시제의 존재 하에서 발생하고;

상기 중합반응은 적어도 2개의 반응구역인, 반응구역 1 및 반응구역 i ($i \geq 2$)를 포함하는 반응기 구성 (reactor configuration)에서 발생하고, 반응구역 i가 반응구역 1로부터 다운스트림에 있으며;

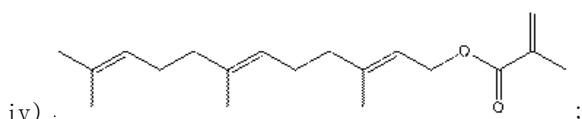
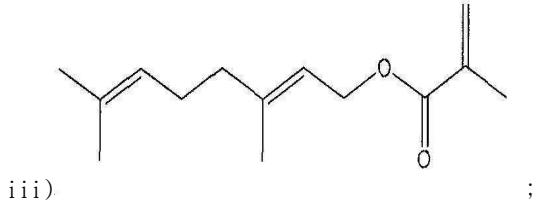
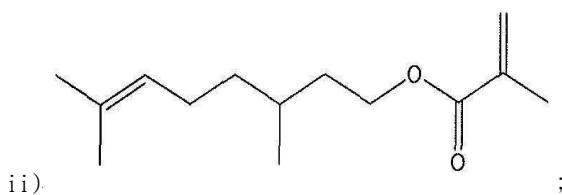
상기 에틸렌 및 적어도 하나의 비대칭 폴리엔이 에틸렌 공급원으로서 반응기 구성에 공급되고, 상기 반응기의 총 에틸렌 공급원 중 비대칭 폴리엔의 농도는 반응기 구성에 공급된 에틸렌의 총 몰수를 기준으로 0.2 몰% 미만이며;

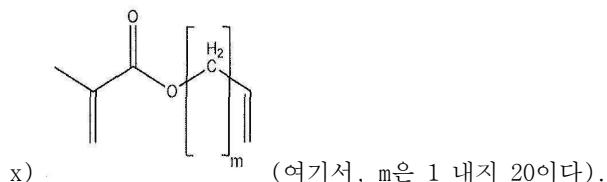
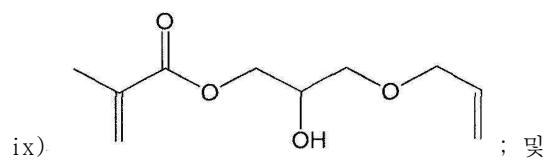
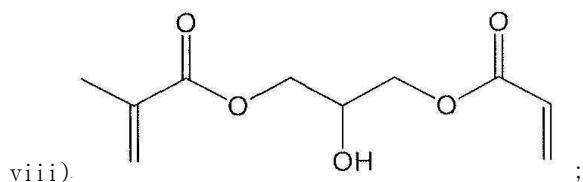
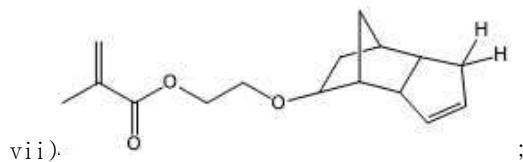
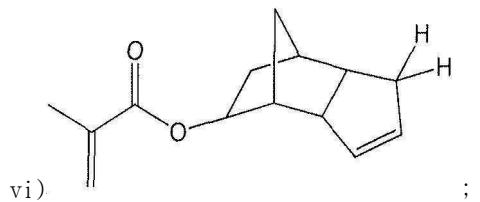
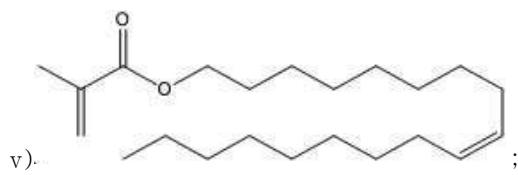
반응구역 1에 첨가된 폴리엔의 양과 비교하여 반응구역 i에 첨가된 폴리엔의 양이 더 많거나, 또는 반응구역 i에 첨가된 폴리엔의 양과 비교하여 반응구역 1에 첨가된 폴리엔의 양이 더 많으며;

비대칭 폴리엔은 하기로 이루어진 군으로부터 선택되는, 에틸렌계 중합체를 형성하는 방법.



(여기서, $n \leq 1$ 내지 50이고; Ra가 H 또는 알킬로부터 선택되고; Rb가 H 또는 알킬로부터 선택된다);





청구항 2

제1항에 있어서, 상기 폴리엔이 반응구역에 공급되기 전, 압축단계의 이차 압축기를 통해 공급되는, 에틸렌계 중합체를 형성하는 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 반응구역 1에 첨가된 폴리엔의 양과 비교하여, 반응구역 i에 첨가된 폴리엔의 양이 더 많으며, "반응구역 1의 위치기반-형성(locally-formed) 중합체에 편입된 폴리엔의 농도" 대 "반응구역 2(i=2)의 위치기반-형성 중합체에 편입된 폴리엔의 농도"의 비가 1 이하인, 에틸렌계 중합체를 형성하는 방법.

청구항 4

제3항에 있어서, "반응구역 1의 위치기반-형성 중합체에 편입된 폴리엔의 농도" 대 "반응구역 i + 1의 위치기반-형성 중합체에 편입된 폴리엔의 농도"의 비가 1 미만이며, i가 2 내지 n-1이고, n이 반응구역의 총 개수인, 에틸렌계 중합체를 형성하는 방법.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, "반응구역 $i+1$ 의 위치기반-형성 중합체에 편입된 폴리엔의 농도" 대 "반응구역 2의 위치기반-형성 중합체에 편입된 폴리엔의 농도"의 비가 1 이하이며, i 가 2 내지 $n-1$ 이고, n 이 반응구역의 총 개수인, 에틸렌계 중합체를 형성하는 방법.

청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 반응구역 1에 공급된 에틸렌이 상기 중합반응에 공급된 총 에틸렌의 10 중량% 내지 100 중량%인, 에틸렌계 중합체를 형성하는 방법.

청구항 7

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 반응구역 1의 최대 온도가 상기 반응구역 1로부터 다운스트림에 있는 각각의 연속 반응 구역의 최대 온도보다 큼, 에틸렌계 중합체를 형성하는 방법.

청구항 8

제1항 또는 제2항에 있어서, 적어도 하나의 CTA가 상기 중합반응에 첨가되는, 에틸렌계 중합체를 형성하는 방법.

청구항 9

제8항에 있어서, 상기 CTA가 하기 작용기들 중 적어도 하나를 포함하는, 에틸렌계 중합체를 형성하는 방법: 알칸, 알데히드, 케톤, 알코올, 에테르, 에스테르, 메르캅탄 또는 포스핀.

청구항 10

◆ 청구항 10은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.◆

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 방법이 적어도 하나의 관형 반응기를 포함하는 반응기 구성을에서 발생하는, 에틸렌계 중합체를 형성하는 방법.

청구항 11

◆ 청구항 11은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.◆

제1항 또는 제2항에 있어서,

CTA가 적어도 반응구역 1 및 반응구역 i 에서의 중합반응에 첨가되고 (여기서 i 는 1 이상이다),

반응구역 i 는 반응구역 1로부터 다운스트림에 있고,

"반응구역 i 의 공급원 중 CTA의 농도" 대 "반응구역 1의 공급원 중 CTA의 농도"의 비가 1.0 이상인, 에틸렌계 중합체를 형성하는 방법.

청구항 12

제1항 또는 제2항의 방법으로부터 형성된 에틸렌계 중합체.

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 관련 출원에 대한 참조

[0002] 본원은 미국 출원 제61/920899호(2013년 12월 26일)의 혜택을 주장하며, 본원에 참조로 편입되었다.

배경 기술

[0003] 종래의 저밀도 폴리에틸렌(LDPE)은 가공성이 양호하지만; 그러나 필름 및/또는 압출코팅 분야에 사용될 경우, 여전히 용융 강도의 증가가 요구된다.

[0004] 미국 공보 제2008/0242809호는 에틸렌 공중합체의 제조 방법을 개시하고, 상기 중합반응은 290°C 내지 350°C의 피크 온도에서 관형 반응기에서 발생한다. 공단량체는 에틸렌 공중합체의 양 대비 0.008 - 0.200 몰%의 양만큼 사용되는 이작용성 또는 그보다 높은 작용성 메타크릴레이트이다.

[0005] 국제 공보 No. WO 2007/110127은 300 - 350°C의 피크 온도에서 관형 반응기에서의 중합반응에 의해 획득된 에틸렌 공중합체를 포함하는 압출 코팅 조성물을 개시한다. 상기 공단량체는 이작용성 α, ω-알카디엔이다.

[0006] 국제 공보 No. WO 97/45465는 불포화된 에틸렌 공중합체, 이것의 생산 방법, 및 가교결합된 구조를 생산하기 위한 이것의 용도를 개시한다. 상기 불포화된 에틸렌 공중합체는 에틸렌 및, 에틸렌과 공중합체 가능한 적어도 하나의 단량체의 중합체(고압 공정을 통한 라디칼 중합반응에 의해 획득)를 포함하고, 화학식 (I): $H_2C=CH-O-R-CH=CH_2$ 의 이중불포화된 공단량체를 포함하는데, 여기서 R은 $-(CH_2)_m-O-$, $-(CH_2CH_2O)_n-$, 또는 $-CH_2-C_6H_{10}-CH_2-$ 이고, m은 2-10이고, 그리고 n은 1 - 5이다. 바람직하게는, 화학식 (I)의 공단량체는 1,4-부탄디올 디비닐 에테르이다.

[0007] 국제 공보 No. WO 2012/057975는 단량체 연쇄 이동 반응제(CTA)를 포함하고, 개선된 용융 강도 및 낮은 용해 함량을 보이는 중합체에 대한 필요를 기술한다. 국제 공보 No. WO 2012/084787은 이작용성 및/또는 그보다 높은 작용성 공단량체가 사용되어 상기 중합체에서 긴 사슬 분지화(LCB) 수치를 증가시키는 시뮬레이션된 관형 반응을 기술한다. 이와 같은 이작용성 및/또는 그 보다 높은 작용성 공단량체는 적어도 하나의 비닐 작용기 및 적어도 하나의 CTA 작용기를 가지며, 그것에 의해, 에틸렌계 중합체로의 최초 편입 이후, 제1 작용성에 의해, 그리고 남은 작용성의 추가 반응에 의해, LCB 또는 T-분지가 형성될 수 있다.

[0008] 국제 출원 No. PCT/US13/029881(현재 WO 2014/003837)은 에틸렌과, "알파, 베타 불포화된 말단" 및 "C-C 이중 결합 말단"을 포함하는 적어도 하나의 비대칭 폴리엔을 반응시킴으로 형성되고, 상기 반응이 적어도 하나의 자유라디칼 개시제의 존재 하에 발생하는 것인 에틸렌계 중합체를 개시한다.

[0009] 계속 및/또는 분지 반응을 통한 최종 중합체에 대한 상기 다가작용성 성분의 영향은 복잡하고, 작용기의 유형 및 반응성에 따라 다르다. 비닐 작용기는 공단량체로 작용하여, 중합체 사슬/분자에 편입된다. CTA 작용성은, 관여할 경우, 새로운 중합체 분자의 형성을 개시하거나, 또는 단량체 작용기의 편입 후, LCB 또는 T-분지의 형성을 개시한다. 다작용성 및/또는 이작용성 성분이 중합체 유동학(rheology)에 영향을 주기 위해서는, (1) 상기 성분 분자의 적어도 두 개의 작용기가 반응하고, (2) 효과적인 분지가 상기 중합체에 형성되는 것이 중요하다.

[0010] H-분지는 문자간(두 문자 사이) 또는 문자내(한 문자의 안)에 위치하며, 이작용성 및/또는 다가작용성 성분의 둘 이상의 비닐 작용기의 반응에 의해 형성된다. 작용기가 반응하여, 용융강도 증가에 공헌할 확률은 상기 작용기들의 반응성, 전반적으로, 납아 있는 전환 수치, 및 상기 중합체의 문자 위상기하학에 따라 달라지며, 이것은 상기 성분이 이것의 제1 반응 작용성에 의해 편입됨을 보여준다. H-분지 형성이 용융 강도에 미치는 영향은 (1) 문자내 H-분지 형성의 경우 무시할 만하고, (2) 두 개의 작은 중합체 문자들 사이에서 문자각 H-분지 형성의 경우 낮고, (3) 두 개의 더 큰 문자들 사이의 문자간 H-분지 형성의 경우 유의미하다. 그러나, 후자(3)는 특히 가교결합된 망이 큰 중합체 문자들 사이 그리고 이들 내부에서 형성되는 경우, 젤의 형성을 초래할 수 있다.

[0011] Ehrlich and Mortimer in Adv. Polymer Sci., Vol 7, pp. 386-448 (1970)에 보고된 반응 동역학 데이터 및 관형 반응기에서 전형적인 에틸렌 전환 수치 25 - 35%를 고려할 때, 다음과 같은 일반적인 내용이 언급될 수 있다: (i) 반응기 통과당 편입 수치는 탄화수소 디엔의 경우 50% 미만인 반면, H-분지 형성 확률은 10% 미만이고; (ii) 아크릴레이트 단량체 작용성을 함유하는 단량체 CTA는 반응기 통과당 높은 편입수치를 갖지만, T-분지를 형성하기 위해 추가 반응이 요구되며; 그리고 (iii) CTA 작용성이 반응할 확률은 연쇄 이동 활성 및 잔여 전환 수치에 따라 다르다. 고압 LDPE 공정에 전형적으로 사용되는 CTA와 유사한 CTA 작용성을 갖는 화합물의 경우, 상기 형성되는 T-분지의 양은 낮은 편이다. 이작용성 또는 그보다 높은 작용성 메타크릴레이트 성분은 상

기 중합체에서 거의 완전한 편입 및 매우 높은 수치의 이차 반응을 야기한다. 상기 작용기들의 상기 높은 반응성은 관형 반응기에서 형성되는 상기 중합체에 대한 균등한 분포를 어렵게 만든다. 더욱이, 결속 또는 H-분지 형성은, 상기 성분이 상기 제1 반응구역에 공급되는 경우, 이미 상기 제1 반응구역에서 일어날 것이고, 그럼으로써 생성물 젤을 개시 및 또는 형성하여 상기 제1 반응구역에 오손(fouling)을 일으킬 위험을 증가시키고, 잔여 반응/냉각 구역들이 존재할 경우, 이 구역들에서 추가적인 노출 및 열화를 초래할 것이다.

[0012] 국제 공보 No. WO2013/059042는 분자량 분포(MWD)를 넓히고 용융 강도를 증가시키기 위해, 다른 기타 고정 조건들은 고정시킨 채, 신선한 에틸렌 및/또는 CTA 공급 분포의 사용을 기술한다.

[0013] Liu, J., et al., *Branched Polymer via free radical polymerization of Chain Transfer Monomer: A Theoretical and Experimental Investigation*, J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem., (2007), 46, 1449-59는 중합반응이 가능한 비닐 작용기와 텔로겐 작용기를 둘 다 함유하는 연쇄 이동 단량체의 자유라디칼 중합반응을 위한 수학적 모델을 개시한다. 상기 중합체의 분자 구조물이 개발된 모델에 따라, 예측된 것으로 개시되고, 이것은 4-비닐 벤질 티올(VBT)의 동족 중합반응, 및 이것의 스티렌과의 공중합반응에 의해 실험적으로 입증된 바 있다.

[0014] Wu, P-C et al, *Monte Carlo Simulation of structure of Low-density Polyethylene*; Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop., Vol. 11, No 3, 352-357 (1972)은 Monte Carlo 시뮬레이션을 적용함으로써 연속적인 분자화를 통해 중합체 분자 형성을 모형화하는 것을 기술한다.

[0015] Iedema, P.D. et al., *Rheological Characterization of Computationally Synthesized Reactor Populations of Hyperbranched Macromolecules; Bivariate Seniority-Priority Distribution of ldPE*, Macromolecular Theory and Simulations, 13, 400-418 (2004)은, LDPE의 특징을 규명하기 위해, 빗-형태의 Cayley 트리 구조의 측면에서, 유동학적 정량을 사용하여, 전산학적으로 획득된 연장자 순위 및 우선 순위 분포를 보여준다.

[0016] 연속 교반 수조 반응기(CSTR), 즉 고압증기별균기, 공정은 전형적으로 내재된 좀 더 균질한 LCB 수치 및 사슬 분획 크기 분포 때문에, 좀 더 Cayley 트리 구조화된 분자 중합체 위상기하학을 야기하는 반면, 체류 시간 분포는 매우 길고 매우 얇은 성장 경로를 생성함으로써, 더 넓은 MWD를 초래한다. 더욱이, 공단량체는 그것의 반응성과 관계 없이, 반응구역 내에 균질하게 편입된다. 상기 관형 반응기 공정은, 낮은 개시 LCB 수치 및, 긴 사슬 분획을 야기하는 더 낮은 온도 조건 때문에, 전형적으로 좀 더 빗-형태의 분자 중합체 위상기하학를 야기하는 반면, 상기 MWD는 좀 더 균질한 체류 시간 분포 때문에, 좁아진다. 그러나, CSTR 반응기에 존재하는 바와 같은 역 혼합(back mixing), 또는 축 혼합의 부재가 상기 관형 반응기와 함께 상기 공단량체의 반응성 및 반응물의 변화하는 조성에 의해 상당히 영향을 받는 공단량체 편입 분포를 야기한다. 에틸렌, 예컨대 비닐아세테이트와 유사한 반응성을 갖는 공단량체는 균질한 공중합체를 야기하는 반면, 반응성이 상당히 높은 공단량체, 예컨대 아크릴레이트는 관형 반응기에서 상당히 비균질한 공중합체를 야기한다. 중합체 분자구(Cayley 트리 구조에서 우선순위 및 연장자 순위가 더 높은)의 좀 더 깊숙한 위치에서, 더 큰 중합체 분자로의 편입은 반응성에 영향을 미칠 수 있고, 분자내 반응의 확률을 높일 수 있다. 중합체 분자구(Cayley 트리 구조에서 우선순위 및 연장자 순위가 더 낮은)의 좀 더 외측의 위치에서, 더 작은(더 낮은 회전 반경) 및/또는 선형 중합체 분자(빗-유사 구조)로의 편입은 반응성에 덜 영향을 미치고, 분자간 반응의 확률을 높일 수 있다.

[0017] 높은 반응성 다가작용성 성분의 사용은 또한, 성분의 안정성, 초기 중합반응 및 압축 및 예열 섹션에서의 오손 형성 잠재성, 반응기 오손, 중합체에서 젤 형성, 잠재적으로 에틸렌 조성물을 초래할 수 있는 공정 안정성과 같은 기타 공정 및/또는 중합체 관련된 주의사항에 영향을 받는다.

[0018] 국제 공보 No. WO 2013/149699는 비접합 이중결합의 순도 및/또는 안정성을 개선하여 소위 "제로 전환 검사"에서 전환율을 감소시키는 것에 대해 기술한다. 상기 "제로 전환 검사"는 개시제의 주입/활성화를 통한 반응 시작 전에, 관형 반응기 예열 섹션에서 비접합 디엔의 중합반응 및 오손 가능성을 시뮬레이션한다.

[0019] 국제 공보 No. WO2013/149698는 비접합 디엔을 적용할 때, 자유라디칼 개시제의 첨가 전에 예열기 벽에서 원치 않는 중합반응(즉, 초기 중합반응)을 방지하기 위해 억제제를 사용하는 것을 기술한다. 국제 공보 No. WO2013/132011은 에틸렌을 예열한 후에, 그리고 개시제의 주입/활성화를 통한 반응 시작 전에, 비접합 디엔을 공급함으로써, 예열 오손을 방지하는 것을 기술한다.

[0020] 특히 필름 및 압출 코팅 분야를 위해, 에틸렌계 중합체, 예컨대 LDPE를 형성하기 위해, 차별화된 단량체 반응성을 갖는 성분들을 결속 및/또는 분자화 성분들을 조합하여 사용될 수 있는 공정들에 대한 요구가 여전히 존재한다. 예열기 오손 및 젤 형성을 방지 및 최소화하면서 결속 및/또는 분자화 성분의 최적 사용을 하는 공정들에

대한 추가 요구가 있다. 이와 같은 요구 및 기타 목적은 하기 발명에 의해 충족된다.

발명의 내용

[0021] 본 발명은 에틸렌계 중합체를 형성하는 방법을 제공하는데, 상기 방법은 에틸렌과, "알파, 베타 불포화된-카보닐 말단"("α, β 불포화된-카보닐 말단") 및 "C-C 이중결합 말단"을 포함하는 적어도 하나의 비대칭 폴리엔을 중합반응시키는 단계를 포함하고, 상기 중합반응이 적어도 하나의 자유라디칼 개시제의 존재 하에 발생하고; 상기 중합반응이 적어도 두 개의 반응구역, 반응구역 1 및 반응구역 i($i \geq 2$)를 포함하는 반응기 구성(reactor configuration)에서 발생하며, 상기 반응구역 i가 반응구역 1로부터 다운스트림(downstream)에 있다.

도면의 간단한 설명

[0022] 도 1은 LDPE 공정의 흐름 다이어그램을 보여준다.

도 2는 비교 중합반응 1 - 2 및 본 발명의 중합반응 1 - 3에 사용된 관형 구성에 대한 온도 프로파일을 보여주고;

도 3은 본 발명의 중합반응 4 - 6에 사용된 관형 구성에 대한 온도 프로파일을 보여주고;

도 4는 비교 중합반응 3 및 본 발명의 중합반응 7 - 8에 사용된 관형 구성에 대한 온도 프로파일을 보여주고;

도 5는 비교 중합반응 1 - 2 및 본 발명의 중합반응 1 - 2와 관련하여, 폴리엔(이작용성 성분)의 위치기반-형성(locally-formed) 중합체로의 편입 빈도 대 반응기 길이를 보여주고;

도 6은 본 발명의 중합반응 3 - 5와 관련하여, 폴리엔(이작용성 성분)의 위치기반-형성 중합체로의 편입 빈도 대 반응기 길이를 보여주고;

도 7은 본 발명의 중합반응 6 - 7과 관련하여, 폴리엔(이작용성 성분)의 위치기반-형성 중합체로의 편입 빈도 대 반응기 길이를 보여준다.

도 9는 비교 중합반응 1과 본 발명의 중합반응 5 - 6과 관련하여, 위치기반-형성 중합체에서의 LCB 빈도 대 반응기 길이를 보여준다.

도 10은 본 발명의 실시예 A' 및 본 발명의 실시예 1', 2', 및 4'에 사용된 중합반응에 대한 흐름 다이어그램을 보여준다.

도 11은 본 발명의 실시예 3'에 사용된 중합반응에 대한 흐름 다이어그램을 보여준다.

도 12는 본 발명의 실시예 1', 3', 및 4'와 관련하여, "PPG-AEMA의 위치기반-형성 중합체로의 시뮬레이션된 편입 빈도 대 반응기 길이"를 보여준다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0023] 앞서 논의된 바와 같이, 본 발명은 에틸렌계 중합체를 형성하는 방법을 제공하는데, 상기 방법은 에틸렌과, "α, β, 불포화된-카보닐 말단"과 "C-C 이중결합 말단"을 포함하는 적어도 하나의 비대칭 폴리엔을 중합반응시키는 단계를 포함하고, 상기 중합반응은 적어도 하나의 자유라디칼 개시제의 존재 하에 발생하고; 그리고 상기 중합반응은 적어도 두 개의 반응구역, 반응구역 1 및 반응구역 i($i \geq 2$)를 포함하는 반응기 구성에서 발생하며, 상기 반응구역 i는 반응구역 1로부터 다운스트림에 있다.

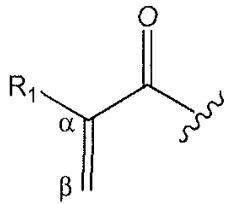
[0024] 추가 구현예에서, 반응구역의 총 개수는 n이다. 추가 구현예에서, n은 2 내지 20이고, 더 나아가 2 내지 10이고, 더 나아가 2 내지 6이다.

[0025] 본 발명의 방법은 본원에 기술된 둘 이상의 구현예의 조합을 포함할 수 있다.

비대칭 폴리엔

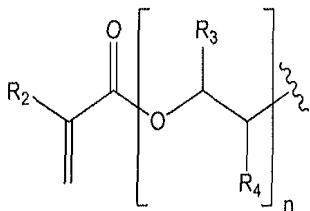
[0027] 일 구현예에서, 상기 비대칭 폴리엔은 비대칭 디엔이다. 일 구현예에서, 상기 비대칭 디엔은 하나의 α, β 불포화 및 하나의 카보닐기를 포함하는 "α, β 불포화된-카보닐 말단"과 탄소-탄소 이중결합을 포함하는 "C-C 이중결합 말단"을 갖는다.

[0028] 일 구현예에서, 상기 비대칭 폴리엔의 α , β 불포화된-카보닐 말단은 하기로 이루어진 군으로부터 선택된다:



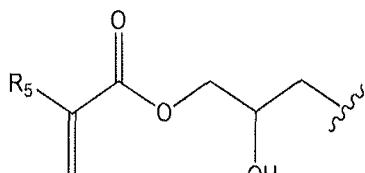
[0029] a)

[0030] (여기서 R_1 은 H 또는 $C_1 - C_6$ 알킬(바람직하게는 C_1-C_3 알킬, 좀 더 바람직하게는 CH_3)로부터 선택된다);



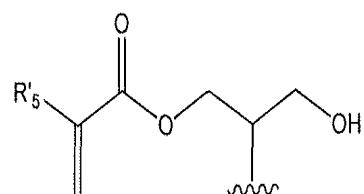
[0031] b)

[0032] (여기서 R_2 는 H 또는 $C_1 - C_6$ 알킬(바람직하게는 C_1-C_3 알킬, 좀 더 바람직하게는 CH_3)로부터 선택되고; R_3 는 H, CH_3 , 또는 CH_2CH_3 로부터 선택되고; R_4 는 H, CH_3 또는 CH_2CH_3 로부터 선택되고; 그리고 n은 1 내지 50, 또는 1 내지 20, 또는 더 나아가 1 내지 10이다);



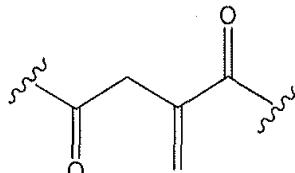
[0033] c)

[0034] (여기서 R_5 는 H 또는 $C_1 - C_6$ 알킬(바람직하게는 C_1-C_3 알킬, 좀 더 바람직하게는 CH_3)로부터 선택된다);



[0035] d)

[0036] (여기서 R'_5 는 H 또는 $C_1 - C_6$ 알킬(바람직하게는 C_1-C_3 알킬, 좀 더 바람직하게는 CH_3)로부터 선택된다); 및

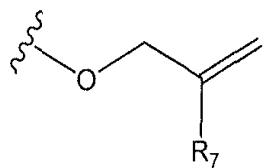


[0037] e)

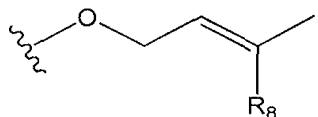
[0038] 상기 구조 a) ~ e)에서, "~~~~~" 표시는 상기 비대칭 폴리엔의 α , β 불포화된-카보닐 말단과 상기 비대칭 폴리엔의 잔여 화학구조식 사이의 공유 결합의 중심의 파단(break)을 나타낸다.

[0039] 일 구현예에서, 상기 비대칭 폴리엔의 상기 "a, β 불포화된-카보닐 말단"은 하기로 이루어진 군으로부터 선택된다: 앞서 나타난 바와 같이 a) 내지 d).

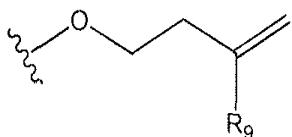
[0040] 일 구현예에서, 상기 비대칭 폴리엔의 "C-C 이중결합 말단"은 하기로 이루어진 군으로부터 선택된다:



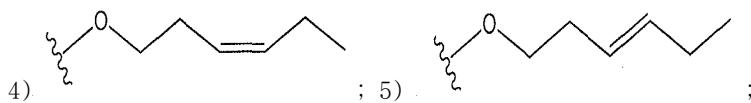
[0041]

(여기서 R7은 H 또는 C₁ - C₆ 알킬(바람직하게는 C₁-C₃ 알킬, 좀 더 바람직하게는 CH₃)로부터 선택된다);

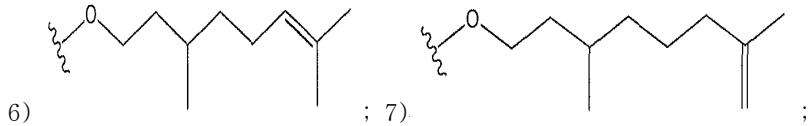
[0043]

(여기서 R8은 H 또는 C₁ - C₆ 알킬(바람직하게는 C₁-C₃ 알킬, 좀 더 바람직하게는 CH₃)로부터 선택된다);

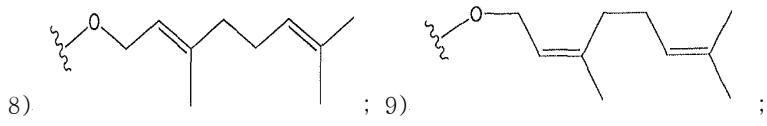
[0045]

(여기서 R9은 H 또는 C₁ - C₆ 알킬(바람직하게는 C₁-C₃ 알킬, 좀 더 바람직하게는 CH₃)로부터 선택된다);

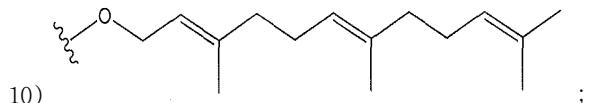
[0047]



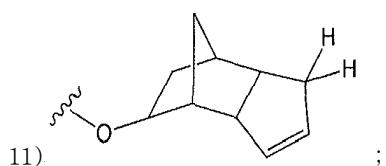
[0048]



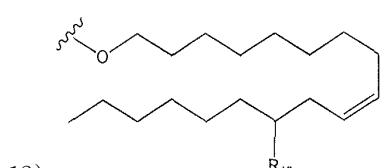
[0049]



[0050]

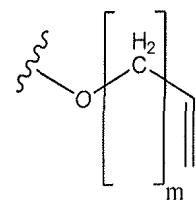
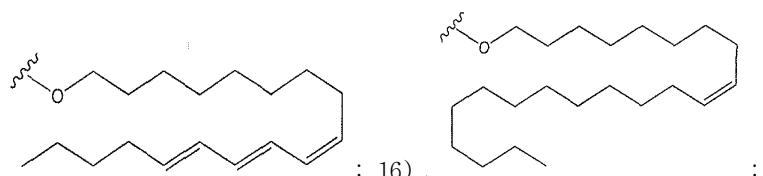
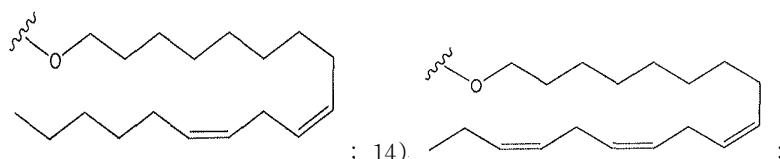


[0051]

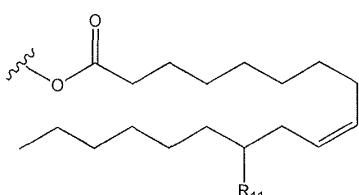


[0052]

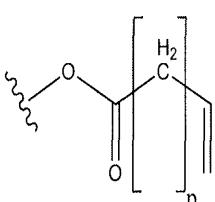
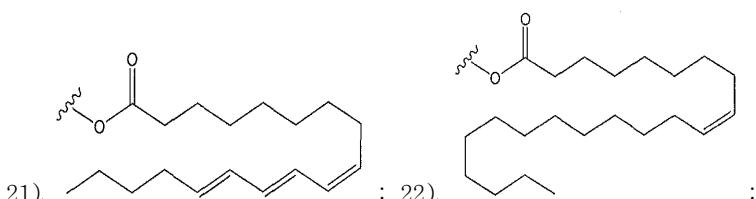
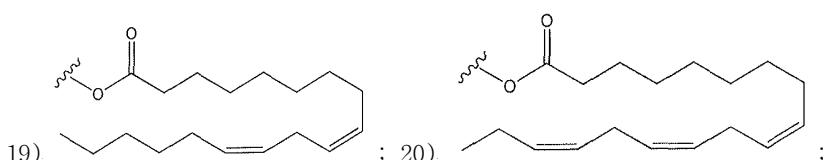
(여기서 R10은 H 또는 OH로부터 선택된다);



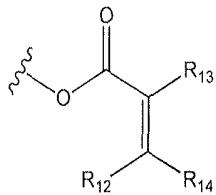
[0057] (여기서 m 은 1 내지 20이다);



[0059] (여기서 R_{11} 은 H 또는 OH로부터 선택된다);

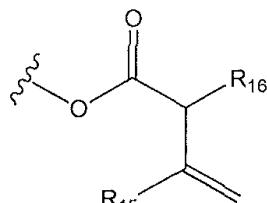


[0063] (여기서 p 는 1 내지 20이다);



[0064]

[0065] (여기서 R₁₂는 H 또는 C₁ - C₆ 알킬(바람직하게는 C₁-C₃ 알킬, 좀 더 바람직하게는 CH₃)로부터 선택되고; R₁₃은 H 또는 C₁ - C₆ 알킬(바람직하게는 C₁-C₃ 알킬, 좀 더 바람직하게는 CH₃)로부터 선택되고; 그리고 R₁₄는 H, C₁ - C₆ 알킬(바람직하게는 C₁-C₃ 알킬, 좀 더 바람직하게는 CH₃), 또는 폐닐기(Ph)로부터 선택된다); 및



[0066]

[0067] (여기서 R₁₅는 H 또는 C₁ - C₆ 알킬(바람직하게는 C₁-C₃ 알킬, 좀 더 바람직하게는 CH₃)로부터 선택되고; R₁₆은 H 또는 C₁ - C₆ 알킬(바람직하게는 C₁-C₃ 알킬, 좀 더 바람직하게는 CH₃)로부터 선택된다).

[0068]

상기 구조식 1) - 25)에서, 상기 "~~~~" 표시는 상기 비대칭 폴리엔의 "C-C 이중결합 말단"과 상기 비대칭 폴리엔의 잔여 화학 구조식 사이의 공유 결합의 중심의 파단을 나타낸다.

[0069]

일 구현예에서, 상기 비대칭 폴리엔의 "C-C 이중결합 말단"은 하기로 이루어진 군으로부터 선택된다: 각각 앞서 나타낸 1), 2), 3), 4), 5), 6), 7), 8), 9), 10), 11), 12), 13), 14), 15), 16) 및 17).

[0070]

일 구현예에서, 상기 비대칭 폴리엔의 "C-C 이중결합 말단"은 하기로 이루어진 군으로부터 선택된다: 각각 앞서 나타낸 1), 2), 3), 4), 5), 6), 7), 8), 9), 10), 11), 12) 및 17).

[0071]

일 구현예에서, 상기 비대칭 폴리엔의 "C-C 이중결합 말단"은 하기로 이루어진 군으로부터 선택된다: 각각 앞서 나타낸 1), 2), 3), 12) 및 17).

[0072]

일 구현예에서, 상기 비대칭 폴리엔의 "C-C 이중결합 말단"은 하기로 이루어진 군으로부터 선택된다: 각각 앞서 나타낸 13), 14), 15) 및 16).

[0073]

일 구현예에서, 상기 비대칭 폴리엔의 "α, β 불포화된-카보닐 말단"은 하기로 이루어진 군으로부터 선택된다: 앞서 나타낸 b) 및 c), 그리고 추가 구현예에서, b) R₃ 및 R₄는 둘 다 H이거나; 또는 R₃이 CH₃ 또는 CH₂CH₃이면, R₄가 H이고; 또는 R₄가 CH₃ 또는 CH₂CH₃이면, R₃가 H이다.

[0074]

일 구현예에서, 상기 비대칭 폴리엔의 "α, β 불포화된-카보닐 말단"은 앞서 나타낸 바와 같이 b)이다. 추가 구현예에서, 상기 비대칭 폴리엔의 "α, β 불포화된-카보닐 말단"은 앞서 나타난 바와 같이 b)이고, 추가 구현 예에서, b) R₃ 및 R₄는 둘 다 H이거나, 또는 R₃이 CH₃ 또는 CH₂CH₃이면, R₄는 H이거나, 또는 R₄가 is CH₃ 또는 CH₂CH₃이면, R₃은 H이다.

[0075]

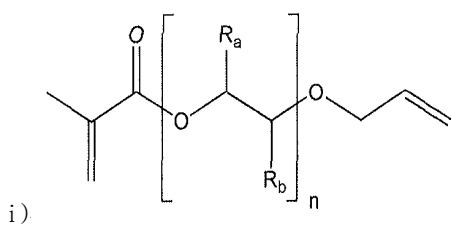
일 구현예에서, 상기 비대칭 폴리엔의 "α, β 불포화된-카보닐 말단"은 앞서 나타난 바와 같이 c)이다.

[0076]

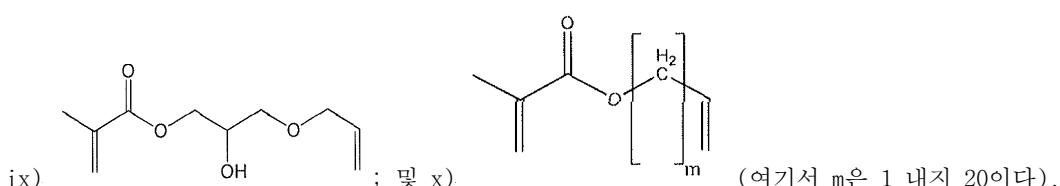
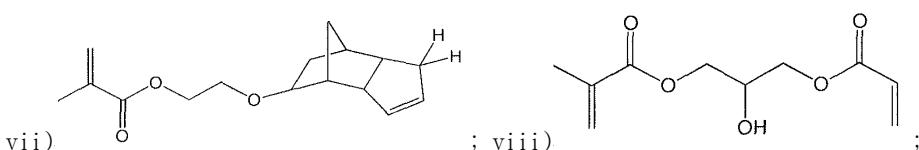
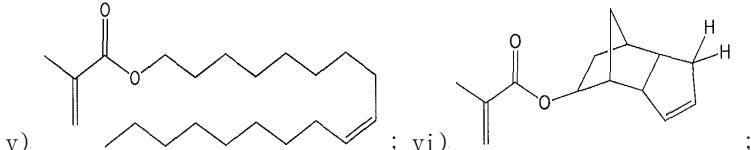
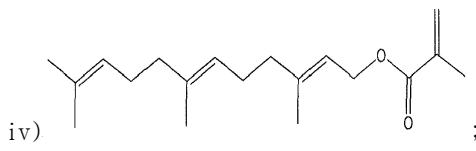
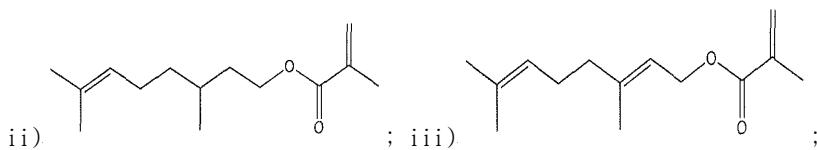
상기 반응기 구성(reactor configuration)은 적어도 하나의 반응기를 포함한다. 일 구현예에서, 상기 비대칭 폴리엔은 상기 반응기에 에틸렌의 총 중량당 정량 대비, 중량당 100 ppm 이상의 정량으로 상기 반응기에 존재한다. 일 구현예에서, 상기 비대칭 폴리엔은 상기 반응기에서 에틸렌의 총 중량당 정량 대비, 중량당 10000 ppm 이하, 또는 5000 ppm 이하, 또는 1000 ppm 이하의 양으로 존재한다.

[0077]

일 구현예에서, 상기 비대칭 폴리엔은 하기로 이루어진 군으로부터 선택된다:



[0079] (여기서 n 은 1 내지 50, 더 나아가 1 내지 20, 더 나아가 1 내지 10이고; R_a 는 H 또는 알킬(바람직하게는 에틸 또는 메틸, 좀 더 바람직하게는 메틸)로부터 선택되고; R_b 는 H 또는 알킬(바람직하게는 에틸 또는 메틸, 좀 더 바람직하게는 메틸)로부터 선택되고; 그리고 바람직하게는 R_a 및 R_b 는 하기로 이루어진 군으로부터 선택된다: (i) R_a 및 R_b 가 모두 H임, (ii) R_a 가 메틸이면, R_b 가 H임, (iii) R_a 가 H이면, R_b 가 메틸임, 및 (iv) (ii) 및 (iii)의 조합);



[0085] 일 구현예에서, 상기 비대칭 폴리엔은 각기 앞서 나타낸 i) 내지 x)로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0086] 일 구현예에서, 상기 비대칭 폴리엔은 각기 앞서 나타낸 i), ii), iii), iv) 및 v)로 이루어진 군으로부터 선택된다.

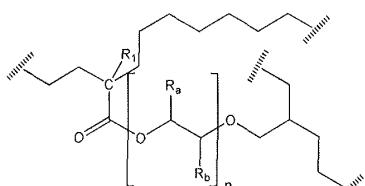
[0087] 일 구현예에서, 상기 비대칭 폴리엔은 각기 앞서 나타낸 i) 및 v)로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0088] 일 구현예에서, 상기 비대칭 폴리엔은 각기 앞서 나타낸 vi), vii), viii), ix) 및 x)로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0089] 일 구현예에서, 상기 비대칭 폴리엔은 각기 앞서 나타낸 i)로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0090] 일 구현예에서, 상기 비대칭 폴리엔은 폴리프로필렌 글리콜 알릴 에테르 메타크릴레이트(PPG-AEMA)이다.(실험 섹션 참조)

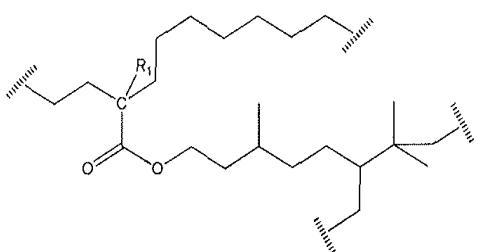
- [0091] 일 구현예에서, 상기 비대칭 디엔은 3.0 내지 6.5 ppm 화학적 이동을 갖는 ^1H NMR 신호를 갖는다.
- [0092] 일 구현예에서, 상기 "α, β 불포화된-카보닐 말단"은 k_{11}/k_{12} 에 해당하는 반응성 비(r_1)를 갖고, k_{11} , k_{12} 및 r_1 은 Ehrlich and Mortimer, Adv. Polymer Sci., Vol. 7, pp. 386-448 (1970)에 기술되어 있다. 일 구현예에서, r_1 은 0.8 미만, 또는 0.5 이하, 또는 0.3 이하, 또는 0.1 이하이다.
- [0093] 일 구현예에서, 상기 "C-C 이중결합 말단"은 k_{11}/k_{12} 에 해당하는 반응성 비(r_1)를 갖고, k_{11} , k_{12} 및 r_1 은 Ehrlich and Mortimer, Adv. Polymer Sci., Vol. 7, pp. 386-448 (1970)에 기술되어 있다. 일 구현예에서, r_1 은 0.8 미만, 또는 0.7 이하, 0.6 이하, 또는 0.4 이하이다.
- [0094] 일 구현예에서, 상기 "C-C 이중결합 말단"의 반응성 비와 상기 "α, β 불포화된-카보닐 말단"의 반응성 비 사이의 비는 5 미만, 또는 3 이하, 또는 1 이하, 또는 0.4 이하이다.
- [0095] 일 구현예에서, 본 발명의 중합체는 본원에 개시된 바와 같이, 적어도 2의 비대칭 폴리엔의 존재 하에 중합반응된다. 추가 구현예에서, 상기 적어도 2의 비대칭 폴리엔은 본원에 개시된 바와 같이, 비대칭 디엔이다.
- [0096] 비대칭 폴리엔은 본원에 기술된 둘 이상의 구현예의 조합을 포함할 수 있다.
- [0097] 비대칭 디엔은 본원에 기술된 둘 이상의 구현예의 조합을 포함할 수 있다.
- [0098] **에틸렌계 중합체**
- [0099] 일 구현예에서, 상기 에틸렌계 중합체는 개질된 저밀도 폴리에틸렌으로, 중합반응된 형태로, 에틸렌파, 상기 비대칭 폴리엔에서 유도된 결합된 화학 작용기들을 포함한다. 추가적 구현예에서, 상기 개질된 LDPE는 상기 개질된 LDPE의 총종량 기준, 기타 공단량체(들)을 2.0 중량% 미만, 더 나아가 1.0 중량% 미만 포함한다.
- [0100] 일 구현예에서, 상기 에틸렌계 중합체는 하기 A 내지 D로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 구조식을 포함한다:



A)

[0101]

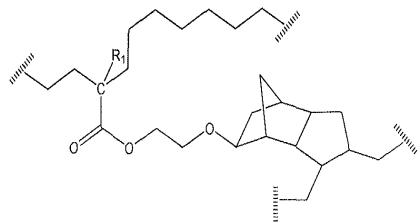
[0102] (여기서 n은 1 내지 50이고; R_1 은 H 또는 $C_1 - C_6$ 알킬로부터 선택되고; R_a 는 H 또는 메틸로부터 선택되고; R_b 는 H 또는 메틸로부터 선택되고; 그리고, 바람직하게는 R_a 및 R_b 는 하기로 이루어진 군으로부터 선택된다: (i) R_a 및 R_b 가 모두 H임, (ii) R_a 가 메틸이면, R_b 가 H임, (iii) R_a 가 H이면, R_b 가 메틸임, 및 (iv) (ii) 및 (iii)의 조합);



B)

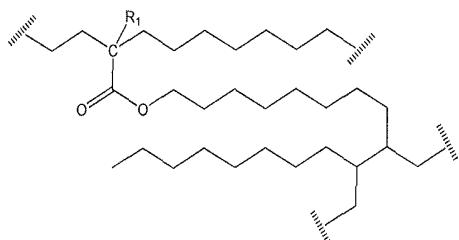
[0103]

[0104] (여기서 R_1 은 H 또는 $C_1 - C_6$ 알킬로부터 선택된다);



[0105] C)

[0106]

(여기서 R₁은 H 또는 C₁ - C₆ 알킬로부터 선택된다); 및

[0107] D)

[0108]

(여기서 R₁은 H 또는 C₁ - C₆ 알킬로부터 선택된다).

[0109]

일 구현예에서, 상기 에틸렌계 중합체는 앞서 나타낸 구조식 A) - C)로부터 선택된 적어도 하나의 구조식을 포함한다.

[0110]

일 구현예에서, 상기 에틸렌계 중합체는 앞서 나타낸 구조식 A) 및 B)로부터 선택된 적어도 하나의 구조식을 포함한다.

[0111]

일 구현예에서, 상기 에틸렌계 중합체는 앞서 나타낸 구조식 A)로부터 선택된 적어도 하나의 구조식을 포함한다.

[0112]

일 구현예에서, 상기 에틸렌계 중합체는 앞서 나타낸 구조식 B)로부터 선택된 적어도 하나의 구조식을 포함한다.

[0113]

일 구현예에서, 상기 에틸렌계 중합체는 앞서 나타낸 구조식 C)로부터 선택된 적어도 하나의 구조식을 포함한다.

[0114]

일 구현예에서, 상기 에틸렌계 중합체는 앞서 나타낸 구조식 D)로부터 선택된 적어도 하나의 구조식을 포함한다.

[0115]

상기 구조식 A) 내지 D)에서, " " 표시는 상기 에틸렌계 중합체의 탄화수소 백본에서 탄소-탄소 공유 결합의 중심에서 파단을 나타낸다.

[0116]

일 구현예에서, 상기 에틸렌계 중합체는, 반응된 형태에서, 상기 중합체에 편입된 탄소 원자 1000몰당, 또는 다른 표현으로, 상기 중합체에 편입된 에틸렌 단위 500몰당, 상기 비대칭 폴리엔을 0.015몰 이상 포함한다. 추가적 구현예에서, 상기 비대칭 폴리엔은 비대칭 디엔이다.

[0117]

일 구현예에서, 상기 에틸렌계 중합체는, 반응된 형태에서, 상기 중합체에 편입된 탄소 원자 1000몰당, 또는 다른 표현으로, 상기 중합체에 편입된 에틸렌 단위 500몰당, 비대칭 폴리엔을 10몰 이하, 또는 5몰 이하, 또는 2몰 이하, 또는 1몰 이하로 포함한다. 추가적 구현예에서, 상기 비대칭 폴리엔은 비대칭 디엔이다.

[0118]

일 구현예에서, 상기 에틸렌계 중합체는, 반응된 형태에서, 상기 중합체의 총중량을 기준으로, 상기 비대칭 폴리엔을 적어도 0.03 중량% 포함한다. 추가적 구현예에서, 상기 비대칭 폴리엔은 본원에 기술된 바와 같은 비대칭 디엔이다.

[0119]

일 구현예에서, 상기 에틸렌계 중합체는 용융 지수(I₂)가 0.1 내지 100 g/10분, 또는 0.1 내지 50 g/10분, 또는 0.1 내지 30 g/10분이다. 일 구현예에서, 상기 에틸렌계 중합체는 I₂가 0.3 내지 100 g/10분, 또는 0.3 내지 50 g/10분, 또는 0.1 내지 30 g/10분, 또는 0.3 내지 30 g/10분, 또는 0.5 내지 30 g/10분, 또는 1.0 내지 10

g/10분이다. 일 구현예에서, 상기 에틸렌계 중합체는 I₂가 0.3 내지 100 g/10분, 또는 1 내지 50 g/10분, 또는 2 내지 20 g/10분, 또는 2 내지 10 g/10분이다.

[0120] 일 구현예에서 상기 에틸렌계 중합체는 밀도가 세제곱센티미터당 0.910 이상, 또는 0.914 이상, 또는 0.916g 이상이다(g/cc or g/cm³).

[0121] 일 구현예에서, 상기 에틸렌계 중합체는 밀도가 0.940 이하, 또는 0.935 이하, 또는 0.932 g/cc이하이다.

[0122] 일 구현예에서, 상기 에틸렌계 중합체는 밀도가 0.910 내지 0.940이다. 일 구현예에서, 상기 에틸렌계 중합체는 밀도가 0.910 내지 0.940, 또는 0.915 내지 0.935, 또는 0.916 내지 0.932 g/cc이다.

[0123] 일 구현예에서, 상기 에틸렌계 중합체는 밀도가 0.912 내지 0.940, 또는 0.915 내지 0.935, 또는 0.920 내지 0.930, 또는 0.918 내지 0.926 g/cc이다.

[0124] 일 구현예에서, 상기 에틸렌계 중합체는 밀도가 0.916 내지 0.940, 또는 0.916 내지 0.921, 또는 0.920 내지 0.924, 또는 0.923 내지 0.940 g/cc이다.

[0125] 일 구현예에서, 상기 에틸렌계 중합체는 밀도가 0.920 내지 0.940 g/cc이다.

[0126] 일 구현예에서, 상기 에틸렌계 중합체는 밀도가 0.921 g/cc 이상, 더 나아가 0.922 g/cc 이상, 더 나아가 0.923 g/cc 이상이다.

[0127] 본 발명은 또한 본원에 기술된 바와 같이, 본 발명의 에틸렌계 중합체를 포함하는 조성물을 제공한다.

[0128] 일 구현예에서, 상기 조성물은 추가로 0.954 g/cc 이하의 밀도를 갖는 에틸렌/α-올레핀 혼성중합체를 포함한다.

[0129] 일 구현예에서, 상기 조성물은 하나 이상의 특성들, 예를 들어, 밀도, 용융 지수(I₂), 중량평균 분자량 (Mw(abs)), 수평균 분자량(Mn(conv)), 및/또는 다분산성 지수(Mw(abs)/Mn(conv))에서, 본 발명의 에틸렌계 중합체와 다른 또 다른 에틸렌계 중합체를 추가로 포함한다.

[0130] 본 발명은 또한 본 발명의 조성물에서 형성된 적어도 하나의 성분을 포함하는 물품을 제공한다.

[0131] 일 구현예에서, 상기 물품은 필름 또는 코팅이며, 예를 들어 압출 코팅이다.

[0132] 일 구현예에서, 상기 물품은 필름이다. 또 다른 구현예에서, 상기 물품은 코팅이다.

[0133] 일 구현예에서, 상기 물품은 케이블 또는 전선용 코팅이다. 일 구현예에서, 상기 케이블 또는 전선은 전기 또는 통신 전선 또는 케이블이다.

[0134] 일 구현예에서, 상기 물품은 코팅된 시트로, 추가적 구현예에서 상기 시트는 금속, 종이, 또는 또 다른 중합체 기재, 또는 이들의 조합로부터 선택된다. 추가적 구현예에서, 상기 코팅된 시트는 전선 또는 케이블 구성에 사용된다.

[0135] 또 다른 구현예에서, 상기 코팅된 시트는 포장 분야에서 사용된다.

[0136] 본 발명의 에틸렌계 중합체는 본원에 기술된 둘 이상의 구현예의 조합을 포함할 수 있다.

[0137] 본 발명의 조성물은 본원에 기술된 둘 이상의 구현예의 조합을 포함할 수 있다.

[0138] 본 발명의 물품은 본원에 기술된 둘 이상의 구현예의 조합을 포함할 수 있다.

공정

[0140] 고분지된 에틸렌계 중합체를 생산하기 위해, 전형적으로 고압 자유라디칼로 개시된 중합반응 공정이 사용된다. 두 가지 상이한 고압 자유라디칼로 개시된 중합반응 반응기 유형이 알려져 있다. 제1 유형에서, 하나 이상의 반응구역을 갖는 교반된 고압증기멸균기(autoclave) 용기가 사용된다. 상기 고압증기멸균기 반응기는 정상적으로 개시제 및/또는 단량체 원료를 위한 여러 개의 주입 지점을 갖는다. 제2 유형에서, 하나 이상의 반응구역을 갖는 채킷이 구비된 관이 반응기로 사용된다. 적합한, 그러나 비제한적인 반응기 길이는 100 내지 3600 미터(m), 또는 1000 내지 2800m일 수 있다. 두 가지 유형의 반응기의 경우, 반응구역의 시작은 전형적으로 반응의 개시제, 에틸렌, CTA(또는 텔로머), 또는 공단량체(들), 및 이들의 조합의 측면 주입에 의해 정의된다. 고압 공정은 하나 이상의 반응구역을 갖는 고압증기멸균기 또는 관형 반응기에서, 또는 고압증기멸균기와 관형 반응기

의 조합(각각은 하나 이상의 반응구역을 포함)에서 수행될 수 있다.

[0141] 일 구현예에서, 본 발명의 방법은 적어도 하나의 고압증기멸균기 및/또는 관형 반응기를 포함하는 반응기 구성에서 발생한다.

[0142] 일 구현예에서, 본 발명의 방법은 관형 반응기를 포함하는 반응기 구성에서 발생한다.

[0143] 일 구현예에서, 본 발명의 방법은 관형 반응기 및 고압증기멸균기 반응기를 포함하는 반응기 구성에서 발생한다. 일 구현예에서, 상기 관형 반응기는 고압증기멸균기 반응기로부터 다운스트림에 있다.

[0144] 종종, 분자량을 조절하기 위해 CTA가 사용된다. 일 구현예에서, 하나 이상의 CTA가 본 발명의 중합반응 공정에 첨가된다. CTA는 전형적으로 하기 군 중 적어도 하나를 포함한다: 알칸, 알데히드, 케톤, 알코올, 에테르, 에스테르, 메르캅탄 또는 포스핀. 추가적 구현예에서, CTA는 적어도 알칸, 불포화된 탄화수소, 케톤, 알데히드, 알코올 또는 에테르 작용기를 포함한다. 바람직하게는, CTA는 포화된 탄화수소, 불포화된 탄화수소, 케톤, 알데히드, 알코올, 에테르, 에스테르, 메르캅탄 및 포스핀으로 이루어진 군으로부터 선택된다. 좀 더 바람직하게는, CTA는 포화된 탄화수소, 불포화된 탄화수소, 케톤, 알데히드, 알코올 및 에테르로 이루어진 군으로부터 선택된다. 일 구현예에서, CTA는 포화된 탄화수소, 케톤, 알코올, 에테르, 에스테르, 메르캅탄 및 포스핀으로 이루어진 군으로부터 선택된다. 예시적 CTA에는, 비제한적으로, 프로필렌, 이소부탄, n-부탄, 1-부텐, 메틸 에틸 케톤, 아세톤, 에틸 아세테이트, 프로피온알데히드, ISOPAR-C, -E, 및 -H(ExxonMobil Chemical Co.) 및 이소프로파놀이 포함되고; 추가적으로 프로필렌, 프로피온알데히드, 부탄 및 이소부탄이 포함된다. 일 구현예에서, CTA의 사용량은 반응혼합물의 총중량을 기준으로, 0.03 내지 10 중량%이다.

[0145] CTA가 상기 중합반응에 첨가되는 일 구현예에서, 반응구역 i에 공급되는 CTA의 농도($i \geq 2$ 이고, 반응구역 i는 반응구역 1로부터 다운스트림에 있음)와 반응구역 1에 공급되는 CTA의 농도의 비는 1.0 이상, 또는 1.5 초과, 또는 2 초과이다.

[0146] CTA가 상기 중합반응에 첨가되는 일 구현예에서, 반응구역 i에 공급되는 CTA의 농도($i \geq 2$ 이고 반응구역 i는 반응구역 1로부터 다운스트림에 있음)와 반응구역 1에 공급되는 CTA의 농도의 비는 1.0 미만, 또는 0.8 미만, 또는 0.6 미만, 또는 0.4 미만이다.

[0147] 일 구현예에서, 상기 CTA가 적어도 반응구역 1 및 반응구역 i에서 상기 중합반응에 첨가되고, $i \geq 1$ 이고, 반응구역 i는 반응구역 1로부터 다운스트림에 있고, "반응구역 i에 공급되는 CTA의 농도"와 "반응구역 1에 공급되는 CTA의 농도"의 비는 1.0 이상이다. 예를 들어, 상기 반응구역에 공급되는 총중량을 기준으로, CTA 농도 단위는 CTA 중량%이다.

[0148] 일 구현예에서, 상기 방법에는 에틸렌이 반응기 통과당 단지 부분적으로 전환되거나 또는 소비되기 때문에, 에틸렌 효율을 개선하기 위해 고압 및 저압 재생 루프가 포함된다. 전형적으로, 반응기 통과당 전환률은 12% 내지 40%이고, 관형 반응기의 전환율은 상기 범위의 더 높은 말단에 있고, 고압증기멸균기 반응기의 전환율은 상기 범위의 더 낮은 말단에 있다.

[0149] 일 구현예에서, 상기 중합반응은 국제 특허출원 PCT/US12/059469(2012년 10월 10일 출원)에 기술된 바와 같이 관형 반응기에서 발생할 수 있다. 본 특허 출원은 다중구역 반응기를 사용하고, 에틸렌과 CTA의 비율을 조절함으로써 중합체의 특성을 조절하기 위해, 신선한 에틸렌을 공급하는 교체 위치를 기술한다. 신선한 에틸렌은 원하는 에틸렌과 CTA의 비율을 달성하기 위해 여러 위치에 동시에 첨가될 수 있다. 이와 유사한 방식으로, 신선한 CTA 첨가 지점의 추가는 국제 특허출원 PCT/US12/064284(2012년 11월 9일 출원)에 기술된 바와 같이, 중합체 특성을 조절하기 위해 주의깊게 선택될 수 있다. 신선한 CTA가 원하는 CTA와 에틸렌 비율을 달성하기 위해 여러 위치에 동시에 첨가될 수 있다.

[0150] 이와 마찬가지로, 본원에 기술된 바와 같이, 신선한 폴리엔(분지화 제제)의 첨가 지점 및 첨가량은 표적 분야에서 용융강도 및 성능 증가와 같은 원하는 특성을 극대화하면서 겔 형성을 조절하기 위해 조절될 수 있다. 일 구현예에서, 신선한 폴리엔은 원하는 폴리엔과 에틸렌 비율(예를 들어, 몰비)를 달성하기 위해 여러 위치에 동시에 첨가될 수 있다. 상기 중합체의 MWD를 확장하고 용융 강도를 증가시키기 위한 폴리엔(또는 분지화 및/또는 결속화 제제)의 사용은, 겔 형성, 반응기 오손, 공정 불안정성, 폴리엔의 저효율 등과 같이 잠재적으로 부정적인 영향을 제거하거나 또는 최소화하여 생성물 특성에 원하는 변화를 달성하기 위해 반응기 시스템에 CTA 및 폴리엔의 분포에 대한 요구가 좀 더 까다로워질 것이다.

[0151] 일 구현예에서, 상기 중합반응은 적어도 하나의 관형 반응기에서 발생한다.

- [0152] 다중-반응기 시스템에서, 상기 고압증기밀균기 반응기는 일반적으로 상기 관형 반응기에 앞선다. 신선한 에틸렌, 신선한 CTA 및 신선한 폴리엔의 첨가 지점 및 첨가량은 반응구역에 공급되거나 또는 반응구역에 존재하는 CTA과 에틸렌, 및 폴리엔과 에틸렌의 원하는 비율을 달성하기 위해 적절히 조절될 수 있다.
- [0153] 일 구현예에서, 상기 폴리엔(분지화 제제)은 본원에 기술된 바와 같이 비대칭 디엔이고, 상기 중합반응에 첨가된 에틸렌과 비대칭 디엔의 총몰수를 기준으로, 0.002 내지 0.300 몰%, 또는 0.005 내지 0.300 몰%의 양만큼 상기 중합반응에 첨가된다.
- [0154] 일 구현예에서, 상기 중합반응은 두 개의 반응기에서 발생한다. 일 구현예에서, 상기 중합반응은 복수의 또는 적어도 2의 반응구역을 갖는 하나의 반응기에서 발생한다.
- [0155] 일 구현예에서, 상기 중합반응은 적어도 2의 반응구역, 반응구역 1 및 반응구역 i ($i \geq 2$)을 포함하는 반응기 구성에서 발생하고, 반응구역 i 는 반응구역 1로부터 다운스트림에 있다. 일 구현예에서, i 는 2 - 5, 또는 2 - 4이다. 일 구현예에서, i 는 2이다.
- [0156] 일 구현예에서, 반응구역의 총개수는 n 이다. 추가적 구현예에서, n 은 1 내지 20, 더 나아가 1 내지 10, 그리고 더 나아가 1 내지 6이다.
- [0157] 추가적 구현예에서, n 은 2 내지 20, 더 나아가 2 내지 10, 그리고 더 나아가 2 내지 6이다.
- [0158] 일 구현예에서, 반응구역 1에 첨가되는 질량당 폴리엔의 양과 비교하여, 반응구역 i 에 첨가되는 질량당 폴리엔 양이 더 많다. 상기에 사용된 바와 같이, 폴리엔의 양은 신선한 공급(즉, 이월(carry-over) 폴리엔 아님)으로 반응구역에 첨가되는 폴리엔을 기준으로 결정된다.
- [0159] 일 구현예에서, 반응구역 i 에 첨가되는 질량당 폴리엔의 양과 비교하여, 반응구역 1에 첨가되는 질량당 폴리엔 양이 더 많다. 앞서 사용된 바와 같이, 폴리엔의 양은 신선한 공급(즉, 이월 폴리엔 아님)으로 반응구역에 첨가되는 폴리엔을 기준으로, 결정된다.
- [0160] 일 구현예에서, 반응구역 1에 첨가되는 폴리엔의 농도와 비교하여, 반응구역 i 에 첨가되는 폴리엔의 농도가 더 크다. 예를 들어, 표 9의 "kg/hr 양" 또는 표 4의 "중량% 폴리엔 분포"를 참조.
- [0161] 일 구현예에서, 반응구역 i 에 첨가되는 폴리엔의 농도와 비교하여, 반응구역 1에 첨가되는 폴리엔의 농도가 더 크다. 예를 들어, 표 9의 "kg/hr 양" 또는 표 4의 "중량% 폴리엔 분포"를 참조.
- [0162] 일 구현예에서, 폴리엔은 반응구역 1과 반응구역 i 모두에 첨가된다.
- [0163] 일 구현예에서, 폴리엔은 반응구역 1에 첨가되지 않는다.
- [0164] 반응구역들 사이의 폴리엔의 반응성 비 및 폴리엔의 분포에 따라, 각 반응구역에서 에틸렌계 중합체로 편입되는 폴리엔의 양과, 에틸렌계 중합체에 편입되는 폴리엔 말단(즉, " α , β 불포화된-카보닐 말단" 또는 "C-C 이중결합 말단")이 달라질 수 있다.
- [0165] 일 구현예에서, 반응구역 1의 위치기반-형성 중합체에 편입되는 폴리엔의 농도와, 반응구역 i ($i \geq 2$, 또는 2 내지 6, 또는 2 내지 5, 또는 2 내지 4, 또는 2)의 위치기반-형성 중합체에 편입되는 폴리엔의 농도의 비는 1 이하, 또는 1 미만, 또는 0.75 이하, 또는 0.5 이하이다. 예를 들어, 표 6과 표 12의 농도 비 참조.
- [0166] 일 구현예에서, 반응구역 1의 위치기반-형성 중합체에 편입되는 폴리엔의 농도와, 반응구역 2($i=2$)의 위치기반-형성 중합체에 편입되는 폴리엔의 농도의 비는 1 이하, 또는 1 미만, 또는 0.75 이하, 또는 0.5 이하이다. 추가적 구현예에서, 상기 에틸렌계 중합체에 편입되는 폴리엔의 대다수의 양은 " α , β 불포화된-카보닐 말단"을 통해 편입된다. 예를 들어, 표 6 및 표 12의 농도 비 참조.
- [0167] 일 구현예에서, 반응구역 1의 위치기반-형성 중합체에 편입된 폴리엔의 농도와, 반응구역 $i + 1$ (I 는 2 내지 $n-1$ 이고, n 는 반응구역의 총개수임)의 위치기반-형성 중합체에 편입된 폴리엔의 농도의 비는 1 미만, 또는 1 미만, 또는 0.75 이하, 또는 0.5 이하이다.
- [0168] 일 구현예에서, 반응구역 1의 위치기반-형성 중합체에 편입된 폴리엔의 농도와, 반응구역 i ($i = 2$ 내지 $n-1$ 로, n 은 반응구역의 총개수임)의 위치기반-형성 중합체에 편입된 폴리엔의 농도의 비는 1 이하, 또는 1 미만, 또는 0.75 이하, 또는 0.5 이하이고, 반응구역 1의 위치기반-형성 중합체에 편입된 폴리엔의 농도와 반응구역 $i+1$ 위치기반-형성 중합체에 편입된 폴리엔의 농도의 비는 1 미만, 또는 1 미만, 또는 0.75 이하, 또는 0.5 이하이다. 추가적 구현예에서, 상기 에틸렌계 중합체에 편입된 폴리엔의 대다수의 양은 " α , β 불포화된-카보닐 말단"을

통해 편입된다.

[0169] 일 구현예에서, 반응구역 i+1(i는 2 내지 n-1이고, n은 반응구역의 총개수임)의 위치기반-형성 중합체에 편입된 폴리엔의 농도와, 반응구역 2의 위치기반-형성 중합체에 편입된 폴리엔의 농도의 비는 1 이하, 또는 1 미만, 또는 0.7 이하, 또는 0.5 이하이다. 추가적 구현예에서, 상기 에틸렌계 중합체에 편입된 폴리엔의 대다수 양은 "α, β 불포화된-카보닐 말단"을 통해 편입된다.

[0170] 일 구현예에서, 반응구역에 공급되기 전, 폴리엔은 압축단계의 이차 압축기를 통해 공급된다. 일 구현예에서, 폴리엔은 폴리엔을 수용하는 각 반응구역에 공급되기 전, 압축 단계의 이차 압축기를 통해 공급된다. 또 다른 구현예에서, 폴리엔은 압축 단계를 통해 직접 반응구역으로 공급되거나 또는 반응구역을 위한 공급용 배관에 직접 공급된다. 반응에 공급되는 공급지점 및/또는 반응구역의 선택은 여러 요인들, 예컨대, 비제한적으로, 가압된 에틸렌 및/또는 용매에서의 폴리엔의 용해도, 가압된 에틸렌에서의 폴리엔의 응축, 및/또는 상기 폴리엔의 초기 중합반응에 의해 전열기 오손에 따라 달라진다.

[0171] 일 구현예에서, 상기 반응기의 총 에틸렌 공급량 중 폴리엔의 농도는, 상기 반응기에 공급된 에틸렌의 총 몰수를 기준으로, 0.2 몰% 미만, 0.1 몰% 미만, 또는 0.05 몰% 미만, 또는 0.025 몰% 미만이다.

[0172] 일 구현예에서, 제1 반응구역에 공급된 에틸렌은 상기 중합반응에 공급된 총 에틸렌의 적어도 10%이다. 일 구현예에서, 제1 반응구역에 공급된 에틸렌은 상기 중합반응에 공급된 총 에틸렌의 10 - 100%, 또는 20 - 80%, 또는 25 - 75%, 또는 30 - 70%, 또는 40 - 60%이다.

[0173] 일 구현예에서, 상기 에틸렌계 중합체는 에틸렌과 하나 이상의 공단량체, 바람직하게는 하나의 공단량체를 포함한다. 공단량체에는, 비제한적으로, α-올레핀, 아크릴레이트, 메타크릴레이트 및 무수물이 포함되고, 각각은 전형적으로 20개 이하의 탄소 원자를 갖는다. 단량체와 CTA의 조합된 작용성을 갖는, α-올레핀 공단량체는 3 - 10개 탄소 원자를 가질 수 있고, 또는 대안적으로, α-올레핀 공단량체는 3 - 8개 탄소 원자를 가질 수 있다. 예시적 α-올레핀 공단량체에는, 비제한적으로, 프로필렌, 1-부텐, 1-펜텐, 1-헥센, 1-헵텐, 1-옥тен, 1-노넨, 1-데센 및 4-메틸-1-펜텐 및 이들의 조합이 포함된다. 바람직하게는, 상기 α-올레핀 공단량체는 프로필렌, 1-부텐 및 이들의 조합로부터 선택된다.

[0174] 일 구현예에서, 상기 에틸렌계 중합체는 에틸렌과, 유일한 단량체 단위로서, 적어도 하나의 비대칭 폴리엔을 포함한다.

[0175] 일 구현예에서, 폴리엔은 반응구역의 유입구에서 자유라디칼 개시제의 첨가 이전에, 또는 첨가와 동시에 첨가된다. 바람직하게는, 상기 폴리엔은 상기 폴리엔의 양호한 분포를 가능하게 하도록 개시제 첨가 전에 첨가된다.

[0176] 자유라디칼 개시제는 일반적으로 본 발명의 에틸렌계 중합체를 생산하기 위해 사용된다. 본원에 사용된 자유라디칼 개시제는 화학적 및/또는 방사능 수단에 의해 생성된 자유라디칼을 가리킨다. 예시적 자유라디칼 개시제에는 유기 과산화물, 예컨대, 비제한적으로 환형 과산화물, 디아실 과산화물, 디알킬 과산화물, 과산화수소, 퍼옥시카보네이트, 퍼옥시디카보네이트, 퍼옥시에스테르 및 퍼옥시케탈이 포함된다. 바람직한 개시제는 t-부틸 퍼옥시 피발레이트, 디-t-부틸 퍼옥사이드, t-부틸 퍼옥시 아세테이트 및 t-부틸 퍼옥시-2-헥사노에이트 또는 이들의 혼합물이 포함된다. 일 구현예에서, 이와 같은 유기 과산화물 개시제는 중합가능한 단량체의 총 중량을 기준으로, 0.001 내지 0.2 중량%의 양만큼 사용된다.

[0177] 일 구현예에서, 개시제는 적어도 하나의 반응구역에 첨가되고, 상기 개시제는 1초 반감기 온도가 255°C보다 높고, 바람직하게는 260°C보다 높다. 추가적 구현예에서, 이와 같은 개시제는 320°C 내지 350°C의 피크 중합반응 온도에서 사용된다. 추가적 구현예에서, 상기 개시제는 고리 구조에 편입된 적어도 하나의 과산화물 작용기를 포함한다. 이와 같은 개시제의 예에는, 비제한적으로, TRIGONOX 301(3,6,9-트리에틸-3,6,9-트리메틸-1,4,7-트리페록소나안) 및 TRIGONOX 311(3,3,5,7,7-펜타메틸-1,2,4-트리옥세판)(둘 다 Akzo Nobel에서 구입가능), 및 HMCH-4-AL(3,3,6,6,9,9-헥사메틸-1,2,4,5-테트록소난)(United Initiators에서 구입가능)이 포함된다. 또한 국제 공보 Nos. WO 02/14379 및 WO 01/68723 참조.

[0178] 일 구현예에서, 본원에 기술된 중합반응 공정을 위해, 각 반응구역의 최대(또는 피크) 온도는 150°C 내지 360°C, 또는 170°C 내지 350°C, 또는 200°C 내지 340°C이다. 추가적 구현예에서, 신선한 폴리엔(즉, 새로운 및/또는 재생된 폴리엔, 이월 폴리엔 제외)를 수용하는 각 반응구역의 최대 온도는 260°C 내지 330°C, 또는 270°C 내지 320°C, 또는 280°C 내지 310°C이다.

[0179] 일 구현예에서, 제1 반응구역의 최대 온도는 각 추후 또는 연속 반응구역의 최대 온도보다 높다.

- [0180] 일 구현예에서, 제1 반응구역의 최대 온도는 적어도 300°C보다 높거나, 또는 적어도 310°C보다 높거나, 또는 적어도 320°C보다 높다.
- [0181] 일 구현예에서, 제1 반응구역의 최대 온도는 각 연속 반응구역의 최대 온도보다 적어도 10°C, 또는 적어도 20°C, 또는 적어도 30°C 높다.
- [0182] 일 구현예에서, 최종 반응구역의 최대 온도는 각 이전 반응구역의 최대 온도보다 낮다.
- [0183] 일 구현예에서, 상기 반응기의 제1 유입구에서 측정한 상기 중합반응 압력은 1000 bar 내지 3600 bar, 또는 1200 bar 내지 3500 bar, 또는 1500 내지 3400 bar, 또는 2000 내지 3200 bar이다.
- [0184] 일 구현예에서, 상기 폴리엔은 반응구역에 공급되기 전에 "산소 제거 단계"를 거친다.
- [0185] 일 구현예에서, 상기 폴리엔은 공급용 용기에 저장되고, 상기 공급용 용기는 5.0 부피% 미만의 산소를 포함하는 "헤드-공간 기체(head-space gas)"를 갖는다.
- [0186] 에틸렌계 중합체의 형성 방법은 본원에 기술된 둘 이상의 구현예의 조합을 포함할 수 있다.
- [0187] 첨가제**
- [0188] 본 발명의 조성물은 하나 이상의 첨가제를 포함할 수 있다. 첨가제에는, 비제한적으로, 안정화제, 가소제, 대전방지제, 안료, 염료, 핵제, 충전제, 미끄럼방지 제제, 내연제, 가공보조제, 연기 억제제, 점도 조절제 및 블로킹 방지제가 포함된다. 상기 중합체 조성물은, 예를 들어, 본 발명의 중합체의 총중량을 기준으로, 하나 이상의 첨가제를 10% 미만의 총 중량으로 포함한다.
- [0189] 일 구현예에서, 본 발명의 중합체는 하나 이상의 안정화제, 예를 들어, 항산화제, 예컨대 IRGANOX 1010, IRGANOX 1076 및 IRGAFOS 168로 처리된다. 일반적으로, 상기 중합체는 압출 또는 기타 용융 공정 전에 하나 이상의 안정화제로 처리된다.
- [0190] 본 발명의 한 조성물은 추가로 본 발명의 한 에틸렌계 중합체 이외에, 적어도 하나의 다른 중합체를 포함할 수 있다. 본 발명의 중합체와 다른 중합체의 블렌드 및 혼합물이 제조될 수 있다. 본 발명의 중합체와 혼합하기에 적합한 중합체에는 천연 및 합성 중합체가 포함된다. 혼합용 예시적 중합체에는 프로필렌계 중합체(둘 다 충격개질 폴리프로필렌, 동일배열 폴리프로필렌, 혼성배열 폴리프로필렌, 및 무작위배열 프로필렌/에틸렌 공중합체), 다양한 유형의 에틸렌계 중합체, 예컨대 고압 자유라디칼 LDPE, 이질적으로 분지된 LLDPE(전형적으로 Ziegler-Natta 촉매반응을 통함), 균질적으로 분지된 선형 또는 실질적 선형 PE(전형적으로 단일부위를 통함, 메탈로센 촉매반응 포함), 예컨대 다중 반응기 PE(이질적으로 분지된 PE 및 균질적으로 분지된 PE의 "반응기 내" 조성물들, 예컨대 USP 6,545,088(Kolthammer et al.); 6,538,070(Cardwell, et al.); 6,566,446(Parikh, et al.); 5,844,045(Kolthammer et al.); 5,869,575 (Kolthammer et al.); 및 6,448,341 (Kolthammer et al.)에 개시된 생성물들), 에틸렌-비닐 아세테이트(EVA), 에틸렌-비닐 알코올 공중합체, 폴리스티렌, 충격 개질 폴리스티렌, ABS, 스티렌/부타디엔 블록 공중합체 및 이것의 수소첨가 유도체(SBS 및 SEBS), 및 열가소성 폴리우레탄이 포함된다. 다른 에틸렌계 중합체에는 균질한 중합체, 예컨대 올레핀 플라스토머 및 엘라스토모(예를 들어, AFFINITY Plastomers 및 ENGAGE Elastomers(The Dow Chemical Company) 및 EXACT(ExxonMobil Chemical Co.)이란 상품명으로 구입가능한 중합체). 프로필렌계 공중합체(예를 들어, VERSIFY Plastomers & Elastomers (The Dow Chemical Company) 및 VISTAMAXX(ExxonMobil Chemical Co.)라는 상품명으로 구입가능한 중합체) 또한 본 발명의 중합체를 포함하는 혼합물의 성분들로 유용할 수 있다.
- [0191] 응용 분야**
- [0192] 본 발명의 중합체, 중합체 혼합물 및 조성물은 종래의 다양한 열가소성 제조 공정에 활용되어 유용한 물품들, 예컨대 다양한 기재(예를 들어, 종이, 카드보드, 금속) 상의 압출 코팅; 단일층 및 다중층 필름; 성형된 물품, 예컨대 블로우 성형, 사출성형, 또는 회전성형 물품; 코팅; 섬유; 및 직물 또는 부직포를 생산할 수 있다.
- [0193] 본 발명의 한 중합체는 다양한 필름, 예컨대, 비제한적으로, 투명 수출 필름, 조합(collation)수축 필름, 캐스트 신축 필름, 사일리지 필름, 신축 후드, 밀폐제 및 기저귀 백시트에 사용될 수 있다.
- [0194] 기타 적합한 응용 분야에는, 비제한적으로, 전선 및 케이블, 가스켓 및 프로파일, 접착제; 운동화 부품들 및 자동차 인테리어 부품이 포함된다.
- [0195] 정의

- [0196] 달리 언급되지 않는 한, 문맥에 암시된 바에 따라 또는 당해 기술의 관행 대로, 모든 부(parts)와 백분율(%)은 중량을 기준으로 하고, 모든 검사 방법은 본원의 출원일자를 기준으로 현재 실행되는 것이다.
- [0197] 본원에 사용된 용어 "조성물"에는, 상기 조성물의 재료들에서 형성된 반응 생성물 및 분해 생성물뿐만 아니라, 상기 조성물을 포함하는 재료들의 혼합물이 포함된다.
- [0198] 본원에 사용된 용어 "블렌드" 또는 "중합체 블렌드"는 둘 이상의 중합체의 혼합물을 가리킨다. 블렌드는 혼화성(분자 수치에서 상 분리가 일어나지 않음)일 수도, 아닐 수도 있다. 블렌드는 상 분리가 될 수도 또는 되지 않을 수도 있다. 블렌드는 투파 전자 분광기, 광산란, x-선 산란, 및 기타 당해기술에 알려진 방법에 의해 측정된 바와 같이, 하나 이상의 구역 구성(domain configurations)을 함유할 수도, 함유하지 않을 수도 있다. 상기 블렌드는 거대 수치(예를 들어, 용융 혼합 수지 또는 조제) 또는 마이크로 수치(예를 들어, 동일 반응기 내에서 동시 형성)에서 둘 이상의 중합체를 물리적으로 혼합함으로써 초래될 수 있다.
- [0199] 용어 "중합체"는 동일한 또는 상이한 유형의 단량체들을 중합반응시킴으로써 제조된 화합물을 가리킨다. 일반적인 용어 중합체는, 따라서 용어 단독중합체(소량의 불순물이 상기 중합체 구조에 편입될 수 있음에 대한 이해를 기반으로, 단 하나의 유형의 단량체로 제조된 중합체를 가리킴), 및 아래 정의된 용어 "혼성중합체"를 아우른다. 소량의 불순물이 중합체에 및/또는 중합체 내에서 편입될 수 있다.
- [0200] 용어 "혼성중합체"는 적어도 두 가지 상이한 유형의 단량체의 중합 반응에 의해 제조된 중합체를 가리킨다. 일반적 용어 혼성중합체에는 공중합체(copolymer)(두 가지 상이한 단량체로 제조된 중합체를 가리킴) 및 둘 이상의 상이한 유형의 단량체로 제조된 중합체가 포함된다.
- [0201] 용어 "에틸렌계 중합체"는 상기 중합체의 총 중량을 기준으로 대다수의 양을 차지하는 중합된 에틸렌과, 선택적으로 적어도 하나의 공단량체를 포함하는 중합체를 가리킨다.
- [0202] 용어 "에틸렌계 혼성중합체"는 상기 혼성중합체의 총 중량을 기준으로 대다수의 양을 차지하는 중합된 에틸렌과, 적어도 하나의 공단량체를 포함하는 혼성중합체를 가리킨다.
- [0203] 용어 "에틸렌계 공중합체(copolymer)"는 상기 혼성중합체의 총 중량을 기준으로 대다수의 양을 차지하는 중합된 에틸렌과, 유일한 단량체 유형으로서 공단량체를 포함하는 공중합체(copolymer)를 가리킨다.
- [0204] 용어 "프로필렌계 중합체"는 상기 중합체의 총 중량을 기준으로 대다수의 양을 차지하는 중합된 프로필렌과, 선택적으로 적어도 하나의 공단량체를 포함하는 중합체를 가리킨다.
- [0205] 본원에 사용된 용어 "폴리엔"은 둘 이상의 탄소-탄소 이중결합을 갖는 다중-불포화된 화합물을 가리킨다.
- [0206] 본원에 사용된 용어 "유동학 개질제" 또는 "유동학 개질 제제"는, 본원에 기술된 바와 같이, 상기 중합체의 유동학을 변경시킬 수 있는, 예컨대 상기 중합체에 편입되었을 때 G' 및 용융 강도를 증가시키는, 폴리엔을 가리킨다.
- [0207] 본원에 사용된 용어 "알킬"은 포화된 선형, 고리형, 또는 분지형 탄화수소 작용기를 가리킨다. 적합한 알킬 작용기의 비제한적인 예에는, 예를 들어, 메틸, 에틸, n-프로필, i-프로필, n-부틸, t-부틸, i-부틸(또는 2-메틸프로필) 등이 포함된다. 일 구현예에서, 상기 알킬은 1 내지 20개의 탄소 원자를 갖는다.
- [0208] 본원에 사용된 용어 "고압 중합반응 공정"은 적어도 1000 bar(100 MPa)의 상승된 압력에서 수행되는 자유라디칼 중합반응 공정을 가리킨다.
- [0209] 본원에 사용된 용어 "질량 분획"은 혼합물의 총 질량 대 상기 혼합물 중 한 성분의 질량 비를 가리킨다. 질량 분획은 질량 정량 또는 질량 흐름 사이의 비를 계산함으로써 결정될 수 있다.
- [0210] 본원에 사용된 용어 "공급원" 또는 "공급 스트림"은 유입구에서 반응구역에 첨가되는 신선한 및/또는 재생된 반응물을 가리킨다. 공급원은 폴리엔 또는 에틸렌으로 이루어질 수 있고, 폴리엔 또는 에틸렌을 포함하거나, 또는 폴리엔과 에틸렌을 포함할 수 있다.
- [0211] 본원에 사용된 용어 "측면 스트림" 또는 "측면 공급 스트림"은 순차적 반응구역들로 유입되는 에틸렌 풍부 공급 스트림을 가리킨다.
- [0212] 반응물과 관련하여 본원에서 사용될 경우, 용어 "보충(make-up)"(즉, "보충 에틸렌", "보충 CTA", "보충 폴리엔" 등)은 고 중합반응 공정에서 전환된 및/또는 손실된 반응물을 보충하기 위해 필요한 반응물의 공급 스트림을 가리킨다.

- [0213] 반응물과 관련하여 본원에서 사용될 경우, 용어 "신선한"(즉, "신선한 에틸렌", "신선한 폴리엔")은 외부 공급 원(들)에서 제공되고 재생되는 공급원(들)에서 내부적으로 공급되지 않는 반응물을 가리킨다. 예를 들어, 일 구현예에서, 신선한 에틸렌은 상기 중합반응에 의해 소비되었거나 및/또는, 예를 들어, 공정에서 정화를 통해 순신될 에틸렌 및 상기 중합체 중 잔여 에틸렌을 보충하기 위해 필요한 "보충 에틸렌"으로 사용된다.
- [0214] 본원에 사용된 용어 "반응구역"은 중합반응이 자유라디칼 또는, 자유라디칼로 해리되거나 및/또는 자유라디칼을 생성하는 성분의 첨가에 의해 개시되거나 또는 다시 개시되는 반응기 구역을 가리킨다. 전형적으로, 반응 매개체가 반응기 둘레의 자켓을 통해 흐르는 열 전달 매개체에 의해 가열되거나 및/또는 냉각된다. 반응구역은 또한 신선한 에틸렌 및/또는 자유라디칼, 또는 자유라디칼로 해리되거나 및/또는 자유라디칼을 생성하는 성분의 첨가에 의해 시작될 수 있다.
- [0215] 본원에 사용된 용어 "제1 반응구역"은 상기 중합반응이 라디칼 또는, 라디칼로 해리되거나 및/또는 라디칼을 생성하는 성분의 첨가에 의해 개시되는 제1 반응기를 가리킨다. 상기 제1 반응구역은 신선한 및/또는 재생된 에틸렌, 라디칼 및/또는, 라디칼로 해리되거나 및/또는 라디칼을 생성하는 성분의 새로운 공급이 존재하는 지점에서 끝난다.
- [0216] 본원에 사용된 용어 "추후 반응구역" 또는 "순차적 반응구역"은 이전 반응기 구역에서 에틸렌과 중합체를 전달 받는 반응기를 가리키는데, 여기서 라디칼 또는, 라디칼로 해리되거나 및/또는 라디칼을 생성하는 성분이 추후(또는 순차적) 반응기 구역의 유입구에서 첨가된다. 상기 추후(또는 순차적) 반응구역은 신선한 및/또는 재생된 에틸렌, 라디칼 및/또는, 라디칼로 해리되거나 및/또는 라디칼을 생성하는 성분의 새로운 공급이 존재하는 지점에서 끝나는데; 그러나 n번째 반응구역은 상기 반응기 시스템의 압력 조절 장치의 위치에서 끝난다. 추후(또는 순차적) 반응구역의 개수는 (n-1)이고, 여기서 n은 반응구역의 총개수이다.
- [0217] 본원에 사용된 용어 "CTA 활성" 및 "연쇄 이동 활성 계수(Cs 값)"은 "연쇄이동률"과 "에틸렌 증식률" 사이의 비를 가리킨다. 34쪽에 제공된 Mortimer 인용 참조.
- [0218] 부스터 압축기(부스터)는 하기를 압축하는 장치이다: a) LPS(저압 분리기)에서 나오는 저압 재생, 및 b) 선택적으로, 재생된 압축기 패킹 누출(packing leaks)(각각은 1차 압축기에의 유입구에서 요구되는 압력 수치까지 압축됨). 이와 같은 압축은 하나 또는 여러 압축 단계에서 발생할 수 있고, 중간 냉각과 함께 조합될 수 있다. 부스터는 단일 또는 복수의 압축기 프레임으로 이루어질 수 있고, 잠재적으로 1차 압축기 프레임(들)과 조합될 수 있다.
- [0219] 상기 1차 압축기(1차)는 하기를 압축하는 장치이다: a) 신선한 유입 에틸렌, 및/또는 b) 부스터에서 나오는 저압 재생, 및/또는 c) 재생된 압축기 패킹 누출(각각은 1차 압축기에의 유입구에서 요구되는 압력 수치까지 압축됨). 이와 같은 압축은 하나 또는 복수의 압축 단계에서 발생할 수 있고, 중간 냉각과 조합될 수 있다. 상기 1차 압축기는 단일 또는 복수의 압축기 프레임으로 이루어질 수 있고, 잠재적으로 부스터 압축기 프레임(들)과 조합될 수 있다.
- [0220] 하이퍼 압축기(하이퍼), 즉 이차 압축기는 하기를 압축하는 장치이다: a) HPR(고압 재생)에서 나오는 에틸렌, 및/또는 b) 1차 압축기 (각각은 반응기의 유입 압력 설정 수치에서 반응기에 공급하기 위해 요구되는 압력 수치로 압축됨). 이와 같은 압축은 단일 또는 복수의 압축 단계에서 발생할 수 있고, 중간 냉각과 조합될 수 있다. 상기 하이퍼는 플런저 왕복 압축기를 포함하고, 단일 또는 복수의 압축기 프레임(들)로 이루어질 수 있다.
- [0221] 본원에 사용된 용어 "위치기반-형성(locally-formed) 중합체"는, 주어진 반응 위치, 예를 들어, 주어진 반응구역에서 생산된 중합체 생성물을 가리킨다. 상기 위치기반-형성 중합체는 이미 형성된 중합체 분자에 긴 사슬 분지로서 첨가된 새로운 중합체 분자 또는 새로운 중합체로 이루어질 수 있다.
- [0222] 용어 "포함하는(comprising)", "포함하는(including)", "갖는(having)" 및 이들의 변형체들은, 동일한 것이 구체적으로 개시되었든 아니든, 어떤 추가적인 성분, 단계 또는 절차의 존재를 배제하는 것은 아니다. 의구심을 해소하기 위해, 용어 "포함하는(comprising)"의 사용을 통해 청구된 모든 조성물은, 달리 언급되지 않는 한, 모든 추가적 첨가제, 보조제, 또는 화합물(중합체 또는 그 밖의 것들)을 포함한다. 반면, 용어 "필수적으로 - 으로 이루어진"은 모든 연속적인 언급의 범위에서 다른 모든 성분, 단계, 또는 절차를 배제함으로써, 작동성에 필수적이지 않은 것들을 제외시킨다. 용어 "-으로 이루어진"은 구체적으로 나열되거나 또는 언급되지 않은 모든 성분, 단계, 절차를 배제한다.
- [0223] 검사 방법

- [0224] 밀도 - 밀도 측정을 위한 시료는 ASTM D4703에 따라 준비하였다: Annex A : Method C. 시료를 190°C 및 3,000 psi에서 5분 동안 가압하고, 2분 동안 15톤에서 가압하고, 이어서 15°C/분로 가압 하에 냉각하였다. 검사 전, 40시간 동안 23°C 및 50% R.H로 길들인 후, ASTM D792 Method B를 사용하여 밀도를 측정하였다.
- [0225] 용융 지수- 용융 지수 즉, I₂를 ASTM D 1238에 따라 측정하고(조건-190°C/2.16 kg), 10분당 용출되는 그램으로 보고하였다. 상기 I₁₀를 ASTM D 1238에 따라 측정하고(조건-190°C/10 kg), 10분당 용출된 그램으로 보고하였다.
- [0226] GPC 방법: 3중 검출기 겔 투과 크로마토그래피(TDGPC) - 종래의 GPC 데이터 - Polymer Laboratories(현재 Agilent) 고온 크로마토그래피 모델 220(2-각 레이저 광 산란(LS) 검출기 모델 2040(Precision 검출기s, 현재 Agilent), Polymer Char(Valencia, Spain)의 IR-4 적외선 검출기 및 4-모세관 용액 점도계(DP)(Visotek, now Malvern) 갖춤)으로 이루어진 3중 검출기 겔 투과 크로마토그래피(3D-GPC 또는 TDGPC) 시스템을 사용하였다. Polymer Char DM 100 데이터 획득상자 및 관련 소프트웨어(Valencia, Spain)를 사용하여 데이터 수집을 수행하였다. 상기 시스템은 또한 Polymer Laboratories(현재 Agilent)의 온라인 용매 탈기 장치가 장착되어 있다.
- [0227] Polymer Laboratories(현재 Agilent)의 30cm, 20 μm mixed A LS 컬럼 4개로 이루어진 고온 GPC 컬럼을 사용하였다. 시료 컨베이어 칸을 140°C에서 작동시키고, 상기 컬럼 칸을 150°C에서 작동시켰다. 시료를 용매 50ml 중 중합체 0.1g의 농도로 제조하였다. 크로마토그래피용 용매 및 시료 제조 용매는 200ppm의 2,6-디-tert-부틸-4메틸페놀(BHT)을 함유하는 1,2,4-트리클로로벤젠(TCB)이다. 상기 용매에 질소를 살포하였다. 상기 중합체 시료를 4시간 동안 160°C에서 부드럽게 교반하였다. 주입부피는 200마이크로리터였다. GPC를 통한 유속은 1.0 ml/분으로 설정하였다.
- [0228] Polymer Char "GPC One" 소프트웨어를 사용하여, 컬럼 보정 및 시료 분자량 계산을 수행하였다. GPC 컬럼의 보정은 21개 좁은 분자량 분포도 폴리스티렌 표준을 사용하여 수행하였다. 폴리스티렌 표준의 분자량은 범위가 580 내지 8,400,000 g/mol이고, 개별 분자량 사이의 적어도 10년의 분리를 갖는 6개 "칵테일" 혼합물로 배열하였다.
- [0229] 폴리스티렌 표준의 피크 분자량을 하기 방정식(Williams and Ward, J. Polym. Sci., Polym. Let., 6, 621 (1968)에 기술됨)을 사용하여 폴리에틸렌 분자량으로 전환하였다: $M_{\text{폴리에틸렌}} = A(M_{\text{폴리스티렌}})^B$. 여기서, B의 값은 1.0이고, 실험적으로 결정된 A 값은 약 0.38 내지 0.44이다.
- [0230] 컬럼 보정곡선을 각각의 폴리에틸렌-등가 보정점에 1차 다항을 맞춤으로서 획득하였고, 상기 방정식에서 관측된 용출 부피를 획득하였다.
- [0231] 종래의 수-평균 및 중량-평균 분자량(각각 Mn(종래) 및 Mw(종래))은 하기 방정식에 따라 계산하였다:

$$\overline{M_n} = \frac{\sum_i^l Wf_i}{\sum_i^l \left(\frac{Wf_i}{M_i} \right)}$$

$$\overline{M_w} = \frac{\sum_i^l (Wf_i * M_i)}{\sum_i^l Wf_i}$$

[0232]

[0233] 여기서 Wf_i 는 i -th 성분의 중량 분획이고, M_i 는 i -th 성분의 분자량이다. 상기 분자량 분포도(MWD)는 중량평균 분자량(M_w)과 수평균 분자량(M_n)의 비로 표현된다.

[0234]

A 값은 Williams 및 Ward 방정식의 A값을, 상기 방정식을 사용하여 계산된 M_w (중량평균 분자량)과 상응하는 체류 부피 다항이 독립적으로 측정된 M_w 의 핵(선형 폴리에틸렌 단독중합체 참조에 따라 획득)과 일치될 때까지, LALLS에 의해 측정된 알려진 절대 중량-평균 분자량 115,000 g/mol로, 표준 단독중합체 폴리에틸렌 NBS1475로 추적 가능한 방식으로, 조절함으로써 결정된다.

[0235]

절대 중량평균 분자량($M_w(\text{abs})$)은 하기 방정식을 사용하여 LS 검출기 및 IR-4 농도 검출기에 의해 규정된다:

$$M_w(\text{abs}) = K_{LS} * \frac{\Sigma(LS_i)}{\Sigma(IR_i)},$$

[0236]

[0237] 여기서 $\Sigma(LS_i)$ 는 LS 검출기의 반응 영역이고, $\Sigma(IR_i)$ 는 IR-4 검출기의 반응 영역이고, K_{LS} 는 기기 상수(중

량평균 분자량 52,000 g/mol에 대해 알려진 농도 및 인증값을 가지고 표준 NIST 1475를 사용하여 결정)이다.

[0238] 각 용출 부피에서의 절대 분자량은 하기 방정식을 사용하여 계산된다:

$$M_{LS,i} = K_{LS} * \frac{LS_i}{IR_i}, \text{ 여기서 } K_{LS} \text{ 는 결정된 기구 상수이고, } LS_i \text{ 및 } IR_i \text{는 동일한 i-th 용출 성분의 LS 및 IR 검출기 반응이다.}$$

[0240] 절대 수평균 및 제타 평균 분자량은 하기 방정식을 사용하여 계산된다:

$$Mn(abs) = K_{LS} \frac{\sum(IR_i)}{\sum(IR_i)/(LS_i)} \quad Mz(abs) = K_{LS} \frac{\sum IR_i * (\frac{LS_i}{IR_i})^2}{\sum IR_i * (\frac{LS_i}{IR_i})}$$

[0241]

[0242] 낮은 LS 또는 IR 검출기 반응에 의해 로그 $M_{LS,i}$ 데이터가 분산되었을 때, 선형 외삽을 로그 $M_{LS,i}$ - 용출 부피 플롯에서 수행하였다.

[0243] 추출 가능 헥산용 표준 방법 - 중합체 펠릿(중합반응 펠릿화 공정을 통해, 추가적인 수정 없이; 대략 가압당 2.2g)을 3.0 - 4.0 mils의 두께로 Carver Press에서 압축한다. 상기 펠릿을 40,000 lb에서 3분 동안 190°C에서 가압한다. 비잔여(Non-residue) 글로브(PIP* CleanTeam* CottonLisle Inspection Gloves, Part Number: 97-501)를 착용함으로써 작업자의 손에 묻은 잔여 기름으로 필름이 오염되는 것을 방지한다. 필름을 가로 세로 1인치로 자르고 칭량한다(2.5 ± 0.05 g). 상기 필름을 약 1000mL의 헥산을 담은 헥산 용기에서, 49.5 ± 0.5 °C에서, 가열된 수조에서 2시간 동안 추출한다. 사용된 헥산은 이성체 "헥산" 혼합물(예를 들어, 헥산s(Optima), Fisher Chemical, HPLC용 고순도 이동상 및/또는 GC 적용을 위한 추출용매)이다. 2시간 후, 필름을 제거하고, 깨끗한 헥산으로 행군 후, 온전한 진공 상태의 진공 오븐(80 ± 5 °C)에서 2시간 동안 건조한다(ISOTEMP 진공 오븐, Model 281A, 대략 30 인치Hg). 이어서, 상기 필름을 데시케이터에 넣고, 실온으로 냉각되도록 최소한 1시간 동안 방치한다. 이어서 필름을 다시 칭량하고, 헥산 추출로 인한 질량 손실량을 계산한다. 이 방법은 21 CFR 177.1520 (d)(3)(ii)를 기초로 한 것으로, n-헥산 대신 헥산을 사용함으로써 FDA 프로토콜에서 벗어난다.

[0244] GPC용 추출 가능 헥산의 용해성 분획의 수집 방법 및 핵자기공명(NMR) - 표준 추출 가능 헥산에 대한 상기 방법을 사용한다. 분석적 계산 및 GPC 검사를 위한 용해성 일부분획 제조를 위해, 2.5g의 필름을 앞서 기술된 바와 같이 사용한다. NMR용 용해서 분획 제조를 위해, 7.5g의 필름을 사용한다.

[0245] 행굼에 사용된 헥산을 비롯한, 남은 헥산을 환원시켜 상기 용해성 분획을 수집한다. 용매 제거를 위해 증류, 회전증발 또는 기타 유사한 기법들을 사용할 수 있다. 상기 헥산을 100 - 150 mL의 용액이 남을 때까지 환원시킨다. 상기 남은 헥산을 칭량전 증발접시로 옮겨 담는다. 상기 증발 접시를 질소 대기 하에서 건조될 때까지 조급 씩 가열한다. 일단 완전히 건조될 때까지 증발되면, 상기 접시를 실온의 진공 오븐에 옮겨 적어도 12시간 둔다. 잔여물의 중량을 계산하여 추출 가능 헥산의 중량%를 결정한다. 상기 남은 잔여물을 GPC 및 NMR로 분석한다.

[0246] 유동학 $G' - G'$ 측정에 사용되는 시료를 압축성형 플레이크로 제조한다. 알루미늄 호일 한 조각을 백플레이트에 놓고, 상기 백플레이트 위에 템플레이트 또는 금형을 올려 놓는다. 대략 12g의 수지를 상기 금형에 넣고, 두 번째 알루미늄 호일 조각을 상기 수지 및 금형 위에 얹는다. 이어서 두 번째 백플레이트를 상기 알루미늄 호일 위에 올려 놓는다. 전체를 하기 조건으로 작동하는 압축 성형 프레스에 넣는다: 150°C 및 10 bar에서 3분, 이어서 150°C 및 150 bar에서 1분, 이어서 150 bar에서 실온으로 "1.5분" 급냉. 압축성형된 플레이크에서 25mm 디스크를 찍어낸다. 상기 디스크 두께는 대략 2.0mm이다.

[0247] G' 결정을 위한 유동학 측정을 결정을 170°C의 질소 환경(변형률 10%)에서 수행한다. 상기 찍어낸 디스크를 ARES-1(Rheometrics SC) 유량계 오븐(170°C에서 적어도 30분 동안 예열함)에 위치한 "25mm" 평행 플레이트 2개 사이에 놓고, "25mm" 평행 플레이트의 간격을 천천히 1.65mm로 감소시킨다. 이어서, 상기 시료를 이와 같은 조건에서 정확히 5분 동안 방치되도록 한다. 그리고 나서, 상기 오븐을 열고, 플레이트 테두리의 과도한 시료는 조심스럽게 제거하고, 상기 오븐을 닫는다. 상기 시료의 저장 계수(G') 및 손실 계수(G'')를, 100에서 0.1rad/s로 감소(0.1 rad/s에서 500 Pa보다 낮은 G'' 값을 획득할 수 있는 경우), 또는 100에서 0.01 rad/s로 감소하는 주파수 점진변화(frequency sweep)에 따라 진폭이 작은 진동 전단을 통해 측정한다. 각각의 주파수 점진변화에 대해, 주파수 디케이드당 1-포인트(대수 공간)를 사용한다.

[0248] 상기 데이터를 log-log 스케일로 플롯팅($G'(Y\text{-축})$ 대 $G''(X\text{-축})$)한다. 상기 Y-축 스케일은 10 내지 1000 Pa의

범위를 아우르는 반면, X-축 스케일은 100 내지 1000 Pa의 범위를 아우른다. Orchestrator 소프트웨어를 사용하여 G'' 가 200 내지 800 Pa인 구역에서 상기 데이터를 선택한다(또는 적어도 4개 데이터 포인트 사용). 상기 데이터를 피팅 방정식 $Y = C1 + C2 \ln(x)$ 를 사용하여 로그 다항 모형에 맞춘다. Orchestrator 소프트웨어를 사용하여, G'' 가 500 Pa인 지점에서 G' 을 내삽에 의해 결정한다.

[0249] 용융 강도 - 용융 강도 측정을 Gottfert Rheotester 2000 모세 유량계에 부착된 Gottfert Rheotens 71.97 (Göettfert Inc.; Rock Hill, SC)에서 수행한다. 중합체 용융률은 평평한 입구각(180도)을 갖는 모세관 다이(모세관 직경은 2.0mm이고, 가로세로비(모세관 길이/모세관 직경)은 15)를 통해 압출한다.

[0250] 상기 시료를 190°C에서 10분 동안 평형상태로 만든 후, 상기 피스톤을 일정한 피스톤 속도 0.265mm/초로 작동시킨다. 상기 표준 검사 온도는 190°C이다. 상기 시료를 다이에서 100mm 아래에 위치한 일련의 가속 닙(nip)쪽 단 일축 방향으로, 2.4 mm/sec²의 가속도로, 잡아당긴다. 인장력을 닙 률의 권취 속도의 함수로 기록한다. 가닥이 끊어지기 전에, 안정기 인장력(cN)으로서 용융 강도를 보고한다. 용융 강도 측정에 하기의 조건들을 사용한다: 플런저 속도 = 0.265 mm/초; 훨 가속도 = 2.4 mm/sec²; 모세관 직경 = 2.0mm; 모세관 길이 = 30mm; 및 통 직경 = 12mm.

겔 함량 측정

[0252] 1. 장치: 상기 장치는 4-구역 실험실 압출기, Model OCS ME 20 "150mm 리본 다이(캐스트 필름 다이)", CR-8 권축기, 에어 나이프, 및 FS-3 라인 스캔 카메라(50 마이크론 해상도; OCS Optical Control Systems GmbH Hullener Feld 36, 58454 Witten, Germany에서 구입가능, 또는 이와 동등한 것) 장착.

[0253] 2. 필름 제조를 위한 재료-특이적 설정: 실린더와 다이에서 가열 구역을 위한 온도 설정은 다음과 같이 두 그룹에서 MFR-범위에 따라 에틸렌에 중합체에 대해 결정한다:

[0254] 그룹 1: MFR-범위 1.5 - 3g/10분(190°C/2.16 kg), 온도: 160(제1 구역)/180/180/180°C(다이).

[0255] 그룹 2: MFR-범위 3 - 6g/10분(190°C/2.16kg), 온도: 150/150/150/150/150°C.

[0256] 미리설정된 매개변수: 회전속도(스크류): 70rpm; Haul-off 속도: 4m/분; 캐스트 필름 두께는 76μm±5μm이다.

[0257] 3. 측정: 분석을 위해 50개 구획을 검사한다(1 구획은 필름 두께 76μm에 대한 표면적 "0.324 m²"에 상응하는 필름의 부피 "24.6cm³"으로 정의됨).

[0258] 4. 분석: GI200 = "각 구획에서 직경 200μm보다 큰 모든 겔의 영역들"을 갖는 50개 구획의 평균 합계. 겔의 직경은 동등한 면적을 갖는 원의 직경으로 결정된다.

실험

중합반응 시뮬레이션

[0261] 앞서 논의된 바와 같이, 응용된 반응 방식 및 동역학을 갖는 중합반응 시뮬레이션 모형이 Goto et al.,에 의해 기술된 바 있다. 다른 반응기 및 생성물 모형화 기본틀은 Aspen Technology, Inc., Burlington, Massachusetts, USA의 Aspen Plus; 및 Dr. Wulkow Computing in Technology GmbH (CiT), Rastede, Germany의 PREDICI를 통해 확보가능하다. 이와 같은 모형 기본틀에 의해 예측되는 공정 및 생성물 반응은 상기 반응기 매개변수 및 상기 적용된 반응 기법 및 동역학 매개변수에 의해 결정된다. 상기 적용된 반응 기법 및 동역학 매개변수는 하기에 기술된다.

[0262] 상기 중합반응 시뮬레이션은 하기에 기술된 Goto LDPE 시뮬레이션 모형에 의해 달성되었다: S. Goto et al.; *Journal of Applied Polymer Science: Applied Polymer Symposium*, 36, 21-40, 1981 (Title: Computer model for commercial high pressure polyethylene reactor based on elementary reaction rates obtained experimentally).

[0263] Goto et al.에 의해 사용된 동역학 데이터는 하기에 기술된 다양한 온도, 압력, 및 중합체 농도에서 수행된 고압 자유라디칼 폴리에틸렌 중합반응 실험에서 유도되었다: K. Yamamoto, M. Sugimoto; Rate constant for long chain-chain branch 형성 in free-radical polymerizatin of ethylene; J. Macromol. Science-Chem., A13 (8), pp. 1067-1080 (1979). 하기의 기본 반응 단계들이 Goto et al.에 의해 기술되었다: i) 에틸렌 증식, ii) 라디칼 종결, iii) 되물기(backbiting) 또는 SCB 형성, iv) 중합체로 이전 또는 LCB 형성, v) 비닐 형성을 초

래하는 이차 라디칼의 베타 제거, 및 vi) 비닐리텐 형성을 초래하는 3차 라디칼의 베타 제거.

[0264] 표 1은 주요 반응들에 대한 동역학 데이터를 나타낸 것으로, k_o 는 전자수적 또는 빈도 인자이고; E_a 는 온도 의존성을 반영한 활성화 에너지이고; 그리고 ΔV 는 압력 의존성을 반영한 활성화 부피이다. 되물기에 대한 k_o , E_a 및 ΔV 값을 제외한 모든 동역학 상수는 *Goto et al.*에서 유래된 것으로, 압력 및 온도 조건을 함수로, 고압 폴리에틸렌에서 메틸 분자의 수치(C13 NMR 기법에 의해 분석됨)을 보다 잘 반영하기 위해 최적화되었다.

[0265] 표 1: 주요 반응들에 대한 동역학 상수

표 1

반응	k_o	E_a	ΔV
단위	m ³ /hr/kmol	cal/mol	cc/mol
증식	5.63E+11	10520	-19.7
종결	3E+11	3000	13
되물기	2.6E+12	12130	-14
중합체로 이동	1.75E+12	14080	4.4
이차 라디칼의 베타 제거	5.82E+11	15760	-22.6
삼차 라디칼의 베타 제거	8.51E+10	14530	-19.7

[0267] 선택된 CTA에 대한 동역학 데이터는 표 2에 나타내었다. 상기 동역학 상수는 *Mortimer* (34쪽 인용 참조)에 의해 측정된 Cs- γ (ks/kp)에 대한 동역학 상수 및 *Goto et al.*에 의해 주어진 상기 에틸렌 증식 동역학(표 1 참조)의 도움으로 계산되었다.

[0268] 상기 폴리엔은 동역학 r_1 및 r_2 반응성 비(하기 표 2 및 3 참조)를 할당함으로써 기술되고, 모형화되었다. 상기 동역학 r_1 및 r_2 반응성 비는, 정의에 의하면, 이것의 온도 (E_a) 및 압력 (ΔV) 의존도에 대한 에틸렌 증식 동역학과 연관된다. 이와 같은 시뮬레이션에서, 상기 폴리엔이 추가적인 연쇄이동 활성을 보이지 않는다고 가정되었다. 더 나아가, 총 소비, 편입 및 H-분자(분자간 및 분자내) 형성과 관련하여, 하나의 작용기의 편입 후, 다른 작용기의 반응성은 영향을 받지 않는다는 가정을 하였다. 실제로, 두 번째 작용기의 반응성은 중합체 분자에서 1차 작용기를 통한 폴리엔의 편입 후 감소된다. 그러나, 이와 같은 가정은 표 4 내지 표 6에 기술된 바와 같이, 본 연구의 첫번째 부분에 영향을 미치지 않는다. 본 연구는 유동학적 특성의 향상 및, 반응기 및 예열기 오손 및 최종 생성물에서 겔 형성의 방지 및 감소와 관련하여, 폴리엔의 사용 및 적용을 최적화하기 위해, 제1 작용기의 반응을 통한 폴리엔의 최적의 편입 및 위치선정에 초점을 맞추고 있다. 본 연구의 두 번째 부분(실제 중합 반응 결과 및 이들의 시뮬레이션을 포함)은 형성된 중합체의 용융 강도 및 G'값을 증가시키기 위해, 상기 중합체 중의 유동학 개질제의 편입 및 H-분자로의 전환에 초점을 맞춘다. 형성된 H-분자의 최종 영향은 이것의 "내재 순서(ild-in order)" 및 분자 위상기하학에서의 자리에 달라진다. H-분자 형성이 용융 강도에 미치는 영향은 다음과 같다: (1) 분자내 H-분자 형성의 경우 무시할 만함, (2) 2개의 작은 중합체 분자 사이의 분자간 H-분자 형성의 경우 영향이 적음, 및 (3) 2개의 큰 분자들 사이의 분자간 H-분자 형성의 경우 영향이 유의미함. 분자간 및 분자내 H-분자의 비율은 하나의 유형의 폴리엔의 경우 일정하다고 가정하는 반면, (2)는 추가의 후속 반응구역(들)에 폴리엔을 공급함으로써 촉진되고, (3)은 이전 반응구역(들)에 폴리엔을 좀 더 공급함으로써 촉진된다.

[0269] 표 2: 선택된 CTA 및 폴리엔(이작용성 성분)에 대한 동역학 상수

표 2

성분	연쇄이동 to Modifier			반응성 비	
	k_o m ³ /hr/kgmol	E_a cal/mol	ΔV cc/mol	r_1 (k_{11}/k_{12})	r_2 (k_{22}/k_{21})
프로필렌 (CTA)	2.20E+11	13220	-16.7	3.10	0.77
프로피온알데히드 (CTA)	1.07E+11	9720	-8.4	0.00	0.00
이소부탄 (CTA)	3.51E+11	14020	-16.7	0.00	0.00
디엔 결합 A (폴리엔)	0	NA	NA	0.08	12.50
디엔 결합 B (폴리엔)	0	NA	NA	0.40	2.50

[0271] NA - 해당 없음

[0272]

표 3: 폴리엔들(이작용성 모형 성분들)의 반응성 비

표 3

반응성 비				
		r_{1B}/r_{1A}	$r_1 (k_{11}/k_{12})$	$r_2 (k_{22}/k_{21})$
대칭형 바이-아크릴레이트	결합 A	1	0.08	12.50
	결합 B		0.08	12.50
비대칭-아크릴레이트	결합 A	5	0.08	12.50
	결합 B		0.40	2.50
대칭형 HC 디엔	결합 A	1	1	1
	결합 B		1	1

[0274]

대칭형 바이-아크릴레이트 = 대칭형 바이-아크릴레이트

[0275]

비대칭-아크릴레이트 = 비대칭 아크릴레이트

[0276]

대칭형 HC 디엔 = 대칭형 탄화수소 디엔

[0277]

연쇄이동 활성 및 공단량체 반응성 기법 데이터가 하기에 기술되어 있다: P. Ehrlich, G.A. Mortimer, *Fundamentals of the free radical polymerization of ethylene*, Adv. Polymer Sci., Vol 7, 386-448 (1970); G. Mortimer, Journal of Polymer Science: Part A-1; *Chain transfer in ethylene polymerization*; Vol. 4, p 881-900 (1966); 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); 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); 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); 및 G. Mortimer, Journal of Polymer Science: Part A-1, *Chain transfer in ethylene polymerization VII. Very reactive and depleteable transfer agents*, vol 10, pp. 163-168 (1972).

[0278]

흐름 다이어그램 설명

[0279]

도 1은 관형 반응기를 함유하는 시뮬레이션된 고압 중합반응 플랜트 구성의 일반화된 흐름 도식을 나타낸다. 스트림(1)은 신선한 에틸렌 보충물로, 1차 압출기에 의해 부스터의 유출구와 함께 스트림(2)로 압축된다. 스트림(2)는 고압 재생 스트림(18)과 조합되어 하이퍼의 흡입 유입구에 걸쳐 분포된다. 하이퍼는 에틸렌 공급 스트림을 고압 관형 반응기(반응기)에 공급하기에 충분한 수치로 가압한다. 도시화되지는 않았으나, 상기 흐름 도식에는 하이퍼의 유입구들에서 스트림(2)와 스트림(18)의 부분 조합 및/또는 분포가 포함될 수 있다.

[0280]

스트림(4) 및/또는 (5)는 CTA 시스템 보충물 공급을 묘사한다. 상기 CTA 보충물은, 원칙적으로, 측면 스트림(8)과 전면 스트림(9)에 걸쳐 공급 및/또는 분포되는 주요 압축 스트림들에 자유롭게 분포될 수 있다. CTA 보충 스트림(4) 및/또는 (5)는 하이퍼의 유입구(들), 중간단계(들), 유출구(들) 및/또는 반응구역의 유입구들에 공급될 수 있다. 상기 CTA 시스템은 단일 및/또는 복수개의 성분으로 이루어질 수 있고, 다양한 조성물을 포함할 수 있다.

[0281]

스트림(6) 및/또는 스트림(7)은 폴리엔 공급원을 묘사한다. 상기 폴리엔 공급원은, 원칙적으로, 측면 스트림(8) 및/또는 전면 스트림(9)에 공급 및/또는 분포되는 주유 압축 스트림들에 자유롭게 분포될 수 있다. 폴리엔 스트림(6) 및/또는 (7)은 하이퍼의 유입구(들), 중간단계(들), 유출구(들)로 공급될 수 있고, 개별적인 에틸렌 공급 스트림은 반응기로, 및/또는 직접 반응구역으로 공급될 수 있다. 하이퍼의 배출 온도는 전형적으로 범위가 60 내지 100°C이다. 제1 반응구역에 공급되는 상기 에틸렌 공급원은 전형적으로 온도 130 내지 180°C로 예열되는 반면, 측면 공급원의 에틸렌은 하이퍼 배출 온도에서 반응기에 공급되거나 또는 반응기에 공급되기 전에 냉각된다.

[0282]

상기 반응기의 치수 및 구성을 표 4에 나타내었다. 상기 반응기에서, 상기 중합반응은 각 반응구역의 유입구에서 주입 및/또는 활성화되는 자유라디칼 개시 시스템의 도움으로 개시된다. 각 반응구역에서 최대 온도는 각 반응구역의 시작점에서 개시 시스템의 농도 및 공급량을 조절함으로써 설정된 지점으로 조절된다. 상기 반응을 마치고, 여러 냉각 단계를 적용한 후, 상기 반응 혼합물은 (10)에서 감압 및/또는 냉각되고, 고압 분리기(HPS)에

서 분리된다. HPS는 상기 반응 혼합물을 에틸렌이 풍부한 스트림(15)(적은 양의 액스 및/또는 혼입 중합체 함유)과 중합체가 풍부한 스트림(11)(추가 분리를 위해 LPS로 전달됨)으로 분리한다. 에틸렌 스트림(15)은 스트림(17)에서 냉각 및 세정된다. 스트림(16)은 정화 스트림으로 불순물 및/또는 불활성 기체를 제거한다.

[0283] LPS에서 분리된 중합체는 (12)에서 추가로 처리된다. LPS에서 제거된 에틸렌(13)은 부스터로 공급되고, 여기서 압축되는 동안, 용매, 윤활유 및 기타와 같이 응축가능한 물질이 수집되어 스트림(14)을 통해 제거된다. 부스터의 유출구는 보충물 에틸렌 스트림(1)과 조합되고, 더 나아가 1차 압축기에 의하여 압축된다.

비교 및 본 발명의 중합반응에 사용된 일반적인 중합반응 조건들

[0285] 모든 비교 및 본 발명의 중합반응은, 총 에틸렌 공급원에서, 총농도 100 몰 ppm의 분지화제(폴리엔)로 시뮬레이션된 반면, 최종 생성물의 용융 지수(I_2)는 상기 시뮬레이션에서 CTA의 농도를 조절하여 4 dg/분으로 유지되었다.

비교 및 본 발명의 중합반응에 사용된 반응기 및 공급배관 구성

[0287] 표 4는 시뮬레이션된 비교 및 본 발명의 중합반응에 사용된 반응기 구성(reactor configuration)(즉, 치수, 배치, 적용된 에틸렌 공급원, 폴리엔 공급 분포)을 나타낸다. 상기 공급 분포는 각 반응구역에 공급된 총 에틸렌 또는 폴리엔 공급 스트림의 백분율을 나타낸다.

[0288] "100/0/0/0"이란 표시는 총 에틸렌 또는 폴리엔 공급원이 모두 제1 반응구역에 공급된 반면, 신선한 공급 스트림이 제2, 제3, 및 제4 반응구역에는 공급되지 않았음을 나타낸다. 제2, 제3, 및 제4 반응구역에 수용된 에틸렌 또는 폴리엔은 이전 반응구역에서 이월된 것이다. 이와 마찬가지로, "65/35/0/0" 및 "35/65/0/0" 표시는 총 에틸렌 또는 폴리엔 공급원의 65%가 제1 반응구역(또는 제2 반응구역)에 공급되고, 총 에틸렌 또는 폴리엔 공급원의 35%가 제2 반응구역(또는 제1 반응구역)에 공급된 반면, 신선한 공급 스트림이 제3 및 제4 반응구역에는 공급되지 않았음을 의미한다. 제3 및 제4 반응구역에 수용된 에틸렌 또는 폴리엔은 이전 반응구역에서 이월된 것이다.

[0289] "25/25/50/0/0" 표시는 총 에틸렌 또는 폴리엔 공급원의 25%가 제1 및 제2 반응구역에 공급되고, 총 에틸렌 또는 폴리엔 공급원의 50%가 제3 반응구역에 공급된 반면, 신선한 공급 스트림이 제4 및 제5 반응구역에 공급되지 않았음을 의미한다. 제4 및 제5 반응구역에 수용된 에틸렌 또는 폴리엔은 이전 반응구역에서 이월된 것이다.

[0290] 추가 컬럼이 제1 반응구역의 유입구에서의 압력 수치 및 개시 온도, 즉면 에틸렌 공급 스트림이 적용될 때 에틸렌 공급 온도 및 각 반응구역에서의 최대 또는 피크 온도(R_x)에 대한 정보를 제공한다. 표 4의 마지막 컬럼을 시뮬레이션된 폴리엔의 유형 및 반응성 비를 포함한다.

[0291] 반응기 온도 프로파일이 도 2 내지 4에 제시되었다. 이를 다이어그램에서, 모든 반응구역은 하나의 냉각섹션을 갖는데; 그러나 차별화된 유입구 온도에서 작동하는, 역류 또는 병류 열전달 매개체를 갖는 복수개의 냉각 섹션이 사용될 수 있다.

[0292] 상이한 냉각 및/또는 가열 매체가 반응기 냉각 및/또는 예열 섹션에 적용될 수 있다. 냉각/예열 매체는 물, 가압수(온도는 달라질 수 있음), 응축물, 끓는 응축물 등을 포함한다. 냉각매체의 온도는 전형적으로 0 내지 220 °C의 범위인 반면, 예열 서비스의 온도는 전형적으로 100 내지 250 °C의 범위이다. 냉각/가열은 병류 또는 역류 흐름에 의해 고압관 주변의 재킷을 통해 적용된다. 단일 또는 복수개의 냉각 및/또는 가열 구역이 반응기 또는 하나의 반응구역에 적용될 수 있다. 상기 시뮬레이션에서, 냉각/예열은 역류에 의해 그리고 반응구역 당 하나의 냉각 섹션에 의해 적용되었다.

결과에 대한 논의:

[0294] 표 5는 에틸렌 및 폴리엔(분지화제) 전환의 시뮬레이션된 수치, 중합체에서 SCB 및 LCB 빈도, 및 상기 폴리엔이 어떻게 상기 중합체에 편입되는가를 나타낸다. B 작용성을 통한 편입은 내부 (획득 가능) 이중결합 A(IDBA)을 야기하는 반면, A 작용성을 통한 편입은 내부 (획득 가능) 이중결합 B(IDBB)을 야기한다.

[0295] 표 4: 비교 및 본 발명의 중합반응에 사용된 반응기 구성, 공급 모드, 공정 조건 및 폴리엔

표 4

	Rx-반응구역의 개수	Rx-반응구역에 에틸렌 공급원 분포(중량%)	Rx-반응구역에 폴리엔 공급원 분포(중량%)	반응기 유입구 압력 (bar)	Rx-반응구역 1의 개시온도 (°C)	에틸렌 출면 공급원의 온도(°C)	Rx-반응구역의 최대 온도	폴리엔 작용성	r _{1B} /r _{1A}
비교 중합반응(CP) 1 - 2 및 본 발명의 중합반응(IP) 1 - 2:									
내부 관 직경(60mm) 및 Rx-반응구역 길이(분포): 1600m (400-400-400-400m)									
CP1	4	100/0/0/0	100/0/0/0	2500	150	--	A11 290	대칭형 바이-아크릴레이트	1
CP2	4	100/0/0/0	100/0/0/0	2500	150	--	A11 290	대칭형 HC 디엔	1
IP1	4	100/0/0/0	100/0/0/0	2500	150	--	A11 290	비대칭-아크릴레이트	5
IP2	4	100/0/0/0	50/50/0/0	2500	150	--	A11 290	비대칭-아크릴레이트	5
본 발명의 중합반응 (IP) 3:									
내부 관 직경 50-60-60-60 mm 및 Rx-반응구역 길이(분포): 1600 m (300-500-400-400m)									
IP3	4	65/35/0/0	0/100/0/0	2500	150	80	A11 290	비대칭-아크릴레이트	5
본 발명의 중합반응(IP) 4 - 6:									
내부 관 직경 40-60-60-60 mm 및 Rx-반응구역 길이(분포): 1600 m (200-500-500-400m)									
IP4	4	35/65/0/0	0/50/50/0	2500	150	80	A11 290	비대칭-아크릴레이트	5
IP5	4	35/65/0/0	0/100/0/0	2500	150	80	A11 290	비대칭-아크릴레이트	5
IP6	4	35/65/0/0	0/100/0/0	2500	150	80	330/290/290/290	비대칭-아크릴레이트	5
비교 중합반응 (CP) 3 및 본 발명의 중합반응 (IP) 7 - 8:									
내부 관 직경 35-50-60-60-60 mm 및 Rx-반응구역 길이 (분포): 1700 m (150-150-500-500-400m)									
CP3	5	25/25/50/0/0	25/25/50/0/0	2500	150	80	A11 290	대칭형 바이-아크릴레이트	1
IP7	5	25/25/50/0/0	25/25/50/0/0	2500	150	80	A11 290	비대칭-아크릴레이트	5
IP8	5	25/25/50/0/0	0/100/0/0/0	2500	150	80	A11 290	비대칭-아크릴레이트	5

표 5: 예측 전환율, 분지화 및 폴리엔 편입 수치

표 5

	폴리엔 작용성	r _{1B} /r _{1A}	반응기 전환율(중량%)	폴리엔 전환율(중량%)	LCB (/1000C)	SCB* (/1000C)	as IDBA (mol%)	as IDBB (mol%)	폴리엔 편입
CP1	대칭형 바이-아크릴레이트	1	32.6	99.95	3.54	24.4	50	50	
CP2	대칭형 HC 디엔	1	32.7	45.3	3.56	24.4	50	50	
CP3	대칭형 바이-아크릴레이트	1	34.8	99.99	4	24.5	50	50	
IP1	비대칭-아크릴레이트	5	32.6	99.74	3.55	24.4	16.7	83.3	
IP2	비대칭-아크릴레이트	5	32.6	97.27	3.55	24.4	16.7	83.3	
IP3	비대칭-아크릴레이트	5	32.9	98.95	3.62	24.3	16.7	83.3	
IP4	비대칭-아크릴레이트	5	32.7	96.6	3.52	23.7	16.7	83.3	

IP5	비대칭-아크릴레이트	5	32.7	99.43	3.51	23.7	16.7	83.3
IP6	비대칭-아크릴레이트	5	33.7	99.4	3.81	24.3	16.7	83.3
IP7	비대칭-아크릴레이트	5	34.8	98.34	4	24.5	16.7	83.3
IP8	비대칭-아크릴레이트	5	34.85	99.92	4.01	24.4	16.7	83.3

[0299] * 되물기(backbiting)에 의한 에틸/부틸 분지; 프로필렌 또는 기타 올레핀 CTA의 부재 하에 제조된 중합체

비교 중합반응 1 - 2 및 본 발명의 중합반응 1 - 2

[0300] CP1, CP2 및 IP1은 폴리엔이 온전히 제1 반응구역에 공급될 때, 폴리엔의 유형 및 반응성(분포)의 영향을 나타낸다. 비대칭-아크릴레이트의 변화하는 공급 분포의 영향이 IP2에서 시뮬레이션되었다(IP1와 비교). 반응구역 1 및 2에서의 비대칭-아크릴레이트 분포는 폴리엔의 편입 수치를 약간 낮춘다.

[0301] 도 5는 CP1, CP2, IP1 및 IP2와 관련하여 반응기에서 형성된 중합체로의 폴리엔의 편입 빈도를 나타낸다. 상기 편입 빈도는 위치기반-형성 중합체 중 1000 탄소 원자 당 폴리엔의 편입 빈도로 표현된다. 요약하면, 하기와 같은 내용이 언급될 수 있다.

[0302] CP1: 대칭형 바이-아크릴레이트(대칭형 바이-아크릴레이트)는 높고 비균질적인 편입 수치를 갖고, IDBA 및 IDBB의 형성이 동등하고, 형성되어 추가로 반응하는 중합체에서 상기 형성된 IDBA 및 IDBB 작용기의 이차 반응에 대한 가능성이 동등하다. 이차 반응(H-분지 형성)의 확률이 매우 높고 국소적이다. 이차 반응은 주로 제1 반응구역에서 유래된 중합체 분자에서 발생하고, 최종 중합체에서 매우 높은 분자량 분획의 일부를 만든다. 제1 반응구역에서 유래된 상기 중합체에서 이차 반응의 높은 확률은 반응기 오손에 부작용을 나타내고, 생성물 젤이 형성될 확률을 증가시킨다. 더 나아가, 높은 반응성 및 농도는 반응기 예열기에서 조기 중합반응 및 오손을 쉽게 야기할 수 있다.

[0303] CP2: 대칭형 탄화수소 디엔(대칭형 HC 디엔)는 전반적으로 낮지만, 매우 균질한 편입 수치를 가지며, IDBA 및 IDBB 형성이 동등하고, 상기 형성되고 추가로 반응하는 중합체에서 형성된 IDBA 및 IDBB 작용기의 이차 반응의 가능성이 동등하기는 하나 낮다. 이차 반응(H-분지 형성)의 확률은 형성된 IDBA 및 IDBB의 낮은 반응성 및 아주 낮은 수치 때문에 매우 낮다.

[0304] IP1: 차별화된 반응성을 갖는 비대칭 이작용성 아크릴레이트(비대칭-아크릴레이트)는 비균질적이고 높은 편입 수치를 가지며, IDBA 및 IDBB의 형성이 차별화되고, 상기 형성되고 더 나아가 반응하는 중합체에서 형성된 IDBA 및 IDBB 작용기의 이차 반응의 가능성은 차별화된다. 비대칭-아크릴레이트의 편입 수치는 대칭형 바이-아크릴레이트의 것보다 낮다. 제1 반응구역에서 발생하는 이차 반응(H-분지 형성)의 확률은 CP1과 비교하여, B-작용성의 더 낮은 반응성 때문에, 현저히 감소되고, 그럼으로써 반응기 오손 및 생성물 젤과 같이, 제1 반응구역에서 유래된 부작용이 뜻하지 않게 감소된다.

[0305] IP2: 비대칭-아크릴레이트의 분포가 좀 더 균질한 편입 수치를 야기하는데, 그러나 상기 편입 수치는 약간 더 낮다. 제1 반응구역에서 발생하는 이차 반응(H-분지 형성)의 확률은, CP1 및 IP1과 비교하여, B-작용성의 현저히 감소된 농도 수치 및/또는 더 낮은 반응성 때문에, 현저히 감소된다. 예열기 및 반응구역의 오손, 생성물 젤과 같은 부작용이, 따라서 뜻하지 않게 유의미하게 감소된다.

본 발명의 중합반응 3 - 6

[0306] IP3 및 IP5는 폴리엔(비대칭-아크릴레이트)이 전체가 제2 반응구역에 공급될 때 에틸렌 분포의 영향을 나타낸다. IP5에서, 더 적은 중합체(폴리엔 함유하지 않음)가 제1 반응구역에서 만들어지는 반면, IP3의 이점, 즉 반응기 예열기 및 제1 반응구역을 폴리엔에 노출시키지 않는다는 이점이 유지된다.

[0307] 비대칭-아크릴레이트의 변화하는 공급 분포의 영향이 IP4에서 시뮬레이션된다. 제2 및 제3 반응구역에 걸친 상기 비대칭-아크릴레이트 폴리엔의 분포는 좀 더 균질적인 편입을 야기하지만, 이것은 편입 수치의 감소 및 이차 반응의 감소를 대가로 이루어진다.

[0308] 도 6은 IP3 - 5와 관련하여 반응기에서 형성된 중합체에서 폴리엔의 편입 빈도를 나타낸다. 편입 빈도는 위치기반-형성 중합체 중 1000개 탄소 원자당 편입된 폴리엔의 빈도로 표현된다.

[0311] IP3 및 IP5는 제1 및 제2 반응구역으로의 에틸렌 공급 분포가 다르다. 놀랍게도, 동일한 폴리엔 분포로, 제1 반응구역으로의 에틸렌 공급을 감소시키는 것이, 제1 반응구역에서 단독중합체의 양을 감소시키고, 추후 반응구역에서 폴리엔의 편입 수치를 증가시키고, IP3의 이점, 즉 반응기 예열기 및 제1 반응구역을 폴리엔에 노출시키지 않는 이점을 유지시킴으로서, 중합반응 조건을 개선함이 발견되었다.

[0312] 변화하는 제1 반응구역 온도의 영향이 IP6에 나타나 있다. IP6의 폴리엔 편입 빈도가 도 7에 나타나 있다. IP6는 제1 반응구역 최대 온도에서 IP5와 다른다(330°C 대 290°C). 제1 반응구역에서 최대 온도 증가는 제1 반응구역에서의 더 많은 LCB 형성 및 전체 중합체에서의 더 높은 LCB 수치를 야기한다. 제1 반응구역의 최대 온도는, 제1 반응구역에 폴리엔의 부재 덕분에, 안전하게 증가될 수 있다. 선택적으로, LCB의 더 높은 수치가 사용되어 폴리엔의 공급 수치는 낮추는 반면, 높은 수치의 용융 강도를 유지시킬 수 있다.

[0313] 도 9는 본 발명의 6 대 본 발명의 5 및 비교 1의 증가된 LCB 빈도를 나타낸다. IP6에 의해 묘사된 바와 같이, 반응기 예열기 및 제1 반응구역을 폴리엔에 노출시키지 않는 것이 제1 반응구역의 최대 온도 및 반응기 전환율을 높일 수 있는 반면, 전체 LCB 수치과, 이에 따라 생성물 용융 탄성 범위가 향상되고, 반응기 오손 및 생성물 결 문제가 감소되거나 또는 예방된다.

비교 중합반응 3 및 본 발명의 중합반응 7 및 8

[0315] CP3 및 IP7는 폴리엔이 상기 적용된 에틸렌 공급 분포에 걸쳐 균등하게 분포된 경우, 폴리엔(대칭형 바이-아크릴레이트 대 비대칭-아크릴레이트)의 반응성의 영향을 나타낸다.

[0316] IP8은 제2 반응구역에 모든 비대칭-아크릴레이트를 공급하는 것의 영향을 나타낸다. CP3, IP7 및 IP8의 경우 반응기에서 형성된 중합체에서 폴리엔의 편입 빈도가 도 7 및 8에 나타나 있다. 비대칭-아크릴레이트의 적용은 대칭형 바이-아크릴레이트를 사용한 경우와 비교하여, 좀 더 균질한 편입 빈도를 제공하는 반면, 제2 반응구역에 비대칭-아크릴레이트를 공급하는 것은, 에틸렌 공급 스트림에 걸쳐 처음 세 개 반응구역으로 비대칭-아크릴레이트를 균등하게 분포시킨 것보다, 예상 밖으로 더 높은 편입 수치를 제공한다. 더 나아가, 제1 반응구역에 폴리엔을 첨가하는 것의 부작용(즉, 반응기 예열기 및 제1 반응구역에 폴리엔의 접촉)이 IP8에서 방지된다. 표 6은 비교 및 본 발명의 중합반응과 관련하여, 폴리엔, 즉 이작용성 성분(BFC)의 편입 수치의 비율에 대한 개관을 제공한다.

표 6: Rx-반응구역, 폴리엔 구조, 분포, 편입당 편입된 폴리엔의 농도의 비율

표 6

	Rx-반응구역에 편입된 폴리엔의 농도 비율					비대칭-아크릴레이트	Rx _i (i=2)에 더 많은 폴리엔	Rx ₁ /Rx ₂ (i=2) ≤ 1에서 편 입된 폴리 엔의 농도 비율	Rx ₁ /Rx _{i+1} =1 (i는 2 내지 n-1)에서 편 입된 폴리엔의 농도 비율	Rx _{i+1} /Rx ₂ =1 (i는 2 내지 n-1) 에서 편 입된 폴리엔 의 농도 비 율
	Rx ₁ /Rx ₂	Rx ₂ /Rx ₂	Rx ₃ /Rx ₂	Rx ₄ / Rx ₂	Rx ₅ / Rx ₂					
CP1	22.1	1	0.14	0.0015	NA	없음	없음	없음	없음	없음
CP2	1.12	1	0.92	0.85	NA	없음	없음	없음	없음	없음
CP3	1.73	1	1.06	0.047	0.0048	없음	없음	없음	없음	없음
IP1	5.7	1	0.32	0.1	NA	있음	없음	없음	없음	없음
IP2	0.54	1	0.32	0.1	NA	있음	있음	있음	있음	있음
IP3	0	1	0.2	0.057	NA	있음	있음	있음	있음	있음
IP4	0	1	1.85	0.52	NA	있음	있음	있음	있음	없음
IP5	0	1	0.146	0.041	NA	있음	있음	있음	있음	있음
IP6	0	1	0.14	0.04	NA	있음	있음	있음	있음	있음
IP7	1.62	1	1.03	0.17	0.048	있음	있음	있음	있음	있음
IP8	0	1	0.057	0.0096	0.0026	있음	있음	있음	있음	있음

[0319] 표 6에서, "Rx"는 반응 구역을 의미하고, 뒤따라 오는 십진수는 어떤 반응구역인지를 표시한다. "Rx1"은 따라서 반응구역 1을 표시한다. 한 반응구역에 편입된 폴리엔의 농도는 상기 반응구역에서 소비된 폴리엔의 양(질량 또는 몰)을 상기 반응구역에서 형성된 중합체의 양(질량 또는 몰)로 나눔으로써, 계산된다. 예를 들어, Rx1에서 편입된 폴리엔의 농도는 다음과 같다:

$$\left(\frac{Rx1 \text{ 중 소비된 폴리엔의 양}}{Rx1 \text{ 중 형성된 폴리엔의 양}} \right)$$

[0320]

[0321] 제1 반응구역에 편입된 폴리엔의 농도와 제2 반응구역에 편입된 폴리엔의 농도의 비는 각각의 농도를 나눔으로써(결과적으로 단위없는 비율이 초래됨) 계산된다. 예를 들어, Rx1에서 편입된 폴리엔의 농도와 Rx2에서 편입된 폴리엔의 농도의 비를 계산하기 위해, 하기의 식이 사용된다:

$$\left(\frac{Rx1 \text{ 중 소비된 폴리엔의 양}}{Rx1 \text{ 중 형성된 폴리엔의 양}} \right) / \left(\frac{Rx2 \text{ 중 소비된 폴리엔의 양}}{Rx2 \text{ 중 형성된 폴리엔의 양}} \right)$$

[0322]

[0323] 본 발명이 앞서 예들에서 상당히 상세하게 기술되었으나, 이와 같은 상세 기술은 설명을 위한 것으로, 본 청구 항에 기술된 본 발명을 제한하려는 것은 아니다. 더 나아가, 본 발명은 추가 공정 최적화(전환율, 열전달, 원료 비용, 공정 안정성 등) 및 젤 함량, MWD, 밀도 등과 같은 생성물 특성의 추가적인 향상과 관련하여, 에틸렌 및 CTA 보충물 공급 분포, CTA 선택 등 기타 공정 요소들과 조합될 수 있다.

[0324]

비교 실시예 A' 및 본 발명의 실시예 1', 2' 및 4"를 위해 사용된 흐름 다이어그램의 설명

[0325]

도 10은 비교 실시예 A' 및 본 발명의 실시예 1', 2' 및 4를 생산하기 위해 사용된 관형 반응기에서의 고압 중합반응 공정의 흐름 도식을 나타낸다. 스트림(1), 신선한 에틸렌 보충물은 2개의 평행한 1차 압축기 A+B(둘 다 용량이 비슷함)에 의해 부스터의 유출구와 함께 압축되어, 결과적으로 흐름(2) 및 흐름(3)이 야기된다. CTA가 (22)를 통해 1차 압축기 A의 공급배관에 공급된다. 스트림(2)은 고압 재생 스트림(18)과 병합되어, 흐름(4) 및 흐름(19)에 걸쳐 분포된다. 반응기에 전면(9)을 공급하는 하이퍼 압축기는 라인(18)으로부터 라인(19) 및 라인(5)을 통해 에틸렌 공급원을 수용한다. 측면 스트림(8)을 공급하는 하이퍼 압축기 부분은 라인(4)를 통해 에틸렌 공급원을 수용한다. 라인(4)은 라인(3)으로부터 에틸렌 공급원을, 라인(18)으로부터 추가적 에틸렌을 수용한다. 상기 하이퍼는 고압 관형 반응기(반응기) 공급하기에 충분한 수치로 에틸렌 공급 스트림을 가압한다.

[0326]

스트림(6) 및/또는 스트림(7)은 폴리엔 공급원을 묘사한다. 상기 반응기에 대한 정보는 하기에서 참조할 수 있다. 반응기에서, 상기 중합반응은 각 반응구역의 유입구에서 주입 및/또는 활성화되는 자유라디칼 개시 시스템의 도움으로 개시된다. 각 반응구역의 최대 온도는 각 반응구역의 시작점에서 개시 시스템의 농도 및/또는 공급량을 조절함으로서 설정된 값으로 조절된다. 반응을 마치고, 여러 냉각 단계를 적용한 다음, 상기 반응 혼합물은 (10)에서 감압 및/또는 냉각되고, 고압 분리기(HPS)에서 분리된다. HPS는 상기 반응 혼합물을 에틸렌이 풍부한 스트림(15)(적은 양의 왁스 및/또는 혼입 중합체를 함유)과 중합체가 풍부한 스트림(11)(추가 분리를 위해 LPS로 전달됨)으로 분리한다. 에틸렌 스트림(15)은 스트림(17)에서 냉각 및 세정된다. 스트림(16)은 정화 스트림으로 불순물 및/또는 불활성 기체를 제거한다.

[0327]

LPS에서 분리된 중합체는 (12)에서 추가로 처리된다. LPS에서 제거된 에틸렌(13)은 부스터로 공급되고, 여기서, 압축되는 동안, 용매, 윤활유 및 기타와 같은 응축가능 물질이 수집되어 스트림(14)을 통해 제거된다. 부스터의 유출구는 보충 에틸렌 스트림(1)과 조합되고, 더 나아가 1차 압축기에 의해 압축될 수 있다.

[0328]

본 발명의 실시예 3'에 사용된 흐름 다이어그램의 설명

[0329]

도 11은 본 발명의 실시예 3'을 생산하기 위해 사용된 관형 반응기에서 고압 중합반응 공정의 흐름 도식을 나타낸다. 스트림(1), 신선한 에틸렌 보충물은 1차 압축 시스템에 의해 부스터의 유출구와 함께 압축되어 흐름(2)를 야기한다. 스트림(2)은 고압 재생 스트림(19)과 조합되고, 반응기의 전면(9)를 공급하는 하이퍼 압축 부분에 라인(5)을 통해 공급된다. 측면 스트림(8)을 공급하는 하이퍼 압축기 부분은 라인(4)을 통해 에틸렌 공급원을 수용한다. 라인(4)은 라인(18)로부터 에틸렌 공급원을 수용한다. CTA는 라인(23)을 통해 공급된다. 라인(22)는 CTA 성분을 공급하는 선택적 라인이지만, 실시예 3'에는 사용되지 않았다. 상기 하이퍼가 고압 관형 반응기(반응기)에 공급하기에 충분한 수치로 에틸렌 공급 스트림을 가압한다.

[0330]

스트림(6) 및/또는 스트림(7)은 폴리엔 공급원을 묘사한다. 상기 반응기에 대한 정보는 하기에서 참조할 수 있다. 반응기에서, 중합반응은 각 반응구역의 유입구에서 주입 및/또는 활성화되는 자유라디칼 개시 시스템의 도움으로 개시된다. 각 반응구역의 최대 온도는 각 반응구역의 시작점에서 개시 시스템의 농도 및/또는 공급량을 조절함으로서, 설정된 값으로 조절된다. 반응을 마치고, 여러 냉각 단계를 적용한 후, 상기 반응 혼합물은 (10)에서 감압 및 냉각되고, 도 10과 관련하여 앞서 논의된 바와 같이 분리된다.

[0331]

추가 중합반응 - 실시예 A'(비교 LDPE)

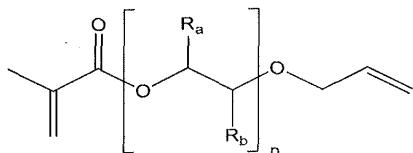
[0332] 세 개 반응구역을 구비한 관형 반응기에서 중합반응을 수행하였다. 각 반응구역에서, 반응 매체를 냉각 및/또는 가열하기 위해, 가압된 물을 사용하였는데, 상기 물을 반응기의 재킷을 통해 순환시킴으로써 가능하였다. 유입구 압력은 2220 bar였고, 전체 관형 반응기 시스템에서 압력 강하는 약 300 bars였다. 각각의 반응구역은 하나의 유입구와 하나의 유출구를 구비하였다. 각 유입 스트림은 이전 반응구역의 유출 스트림 및/또는 첨가된 에틸렌-풍부 공급 스트림으로 이루어졌다. 반응기 유출구에서 비전환된 에틸렌, 및 기타 기체 성분들을 고압 재생 및 저압 재생을 통해 재생하였고, 도 10에 나타낸 흐름 도식에 따라, 부스터, 1차 및 하이퍼(2차) 압축기 시스템을 통해 압축 및 분포하였다. 유기 과산화물(표 7 참조)를 각 반응구역에 공급하였다. 이소-부탄을 연쇄이동 제제(CTA)로 사용하고, 이것은 각 반응구역 유입구에 존재하였다(신선하게 주입된 CTA 보충 스트림 #22와 함께, 저압 및 고압 재생 흐름(#13 및 #15)에서 유래). 보충 에틸렌은 스트림 #1을 통해 공급한다.

[0333] 반응구역 1에서 제1 피크 온도(최대 온도)에 도달한 후, 상기 반응 매체를 가압수의 도움으로 냉각시켰다. 반응구역 1의 유출구에서, 상기 반응 매체는 신선하고, 차가운 에틸렌-풍부 공급 스트림(#20)을 주입함으로써 추가로 냉각시키고, 유기 과산화물 시스템을 공급함으로써 상기 반응을 다시 개시하였다. 상기 공정을 제2 반응구역의 말단에서 반복하여 제3 반응구역에서 추가의 중합반응을 가능하게 하였다. 약 230 - 250°C의 용융 온도에서, 단일 스크류 압출기를 사용하여 상기 중합체를 압출하고 펠릿화하였다(g당 약 30개 펠릿). 세 개 반응구역에 공급된 에틸렌-풍부 공급 스트림의 중량비는 1.00:0.80:0.20였다. 내부 공정 속도는 제1, 제2, 제3 반응구역 각각에 대해 대략 12.5, 9 및 11 m/초였다. 추가 정보는 표 8과 9에서 참조할 수 있다.

실시예 1'(본 발명의 에틸렌계 중합체)

[0335] 비교 A'와 관련하여 앞서 논의된 바와 같이, 세 개 반응구역이 구비된 관형 반응기에서 중합반응을 수행하였다. 모든 공정 조건은, 유동학 개질제(PPG-AEMA = 폴리프로필렌 글리콜 알릴 에테르 메타크릴레이트)를 스트림 #7 및 #6을 통해 공급했다는 점을 제외하고, 비교 실시예 A'의 경우와 동일하였다. 그 양은 표 9에서 참조할 수 있다. 추가 정보는 표 7 - 10에서 참조할 수 있다.

[0336] PPG-AEMA는 반응성 비(r1b/r1a)가 5인 비대칭 아크릴레이트로 표 3에 기술된 폴리엔을 닮았다. 상기 폴리엔에 대한 시뮬레이션 결과는 표 5에서 참조할 수 있다. PPG-AEMA에 대한 구조 및 추가적 특성들은 하기에서 찾아볼 수 있다:



[0337]

Mn은 약 280 g/몰; n은 약 1 내지 약 10; 이성체 올리고머 혼합물, 각 n에 대해, Ra = H 및 Rb = CH₃, 그리고 Ra = CH₃ 및 Rb = H).

[0339] **비대칭 디엔 폴리(프로필렌 글리콜) 알릴 에테르 메타크릴레이트(PPG-AEMA)의 합성.** 본원의 모든 메타크릴레이트 단량체는 미국 특허 4,916,255의 실시예 1의 방법에 따라 제조하였다. 이 경우, 폴리글리콜인 XUS-13402.00(Dow Chemical Company에서 구입가능)을 사용하여 폴리(프로필렌 글리콜) 알릴 에테르 메타크릴레이트를 제조하였다.

실시예 2'(본 발명의 에틸렌계 중합체)

[0341] 본 발명의 실시예 1'과 관련하여 앞서 논의된 바와 같이, 세 개 반응구역이 구비된 관형 반응기에서 중합반응을 수행하였다. 모든 공정 조건은, 프로필렌을 CTA로 사용하였고, CTA를 스트림 #22를 통해 공급하였으며(도 10 참조), 반응구역 1의 유입 압력을 낮췄다는 점을 제외하고, 실시예 1'과 동일하였다. 추가 정보는 표 7 - 10에서 찾아볼 수 있다.

실시예 3'(본 발명의 에틸렌계 중합체)

[0343] 세 개 반응구역이 구비된 관형 반응기에서 중합반응을 수행하였다(도 11 참조). 비전환된 에틸렌, 및 반응기 유출구의 기타 기체 성분들을 고압 재생 및 저압 재생을 통해 재생하고, 도 11에 나타낸 흐름 도식에 따라, 부스터, 1차 및 하이퍼(2차) 압축기 시스템을 통해 압축 및 분포시켰다. 이와 같은 구성은 전면 에틸렌계 공급원 중 CTA의 농도와 순차적 에틸렌계 공급 스트림 중 CTA의 농도의 비가 최저치가 되도록 한다. 실시예 A', 1', 2' 및 4'에서, 전면 에틸렌계 공급원 중 CTA의 농도와 순차적 에틸렌계 공급 스트림 중 CTA의 농도의 비가 더 높았다.

[0344] 각 반응구역에서, 비교 실시예 A'에 기술된 바와 같이 유기 과산화물로 중합반응을 개시하였다. 반응구역 1에서 첫 번째 피크 온도에 도달한 후, 상기 반응 매체를 가압수로 냉각시켰다. 제1 반응구역의 유출구에서, 신선하고 차가운 에틸렌-풍부 공급 스트림 (#20)을 주입함으로써 상기 반응 매체를 냉각하였고, 상기 반응구역에 유기 과산화물 시스템을 공급함으로써 상기 반응을 다시 개시하였다. 본 공정을 제2 반응구역의 말단에서 반복하여, 제3 반응구역에서 추가의 중합반응을 가능하게 하였다.

[0345] 상기 세 개 반응구역에 공급된 에틸렌-풍부 공급 스트림들의 중량비는 1.00:0.60:0.40이었다. 연쇄이동 제제의 경우, 프로피온알데히드(PA)을 사용하였고, 이것은 신선하게 주입된 CTA 보충 스트림 #23과 함께 저압 및 고압 재생 흐름(#13 및 #15)에서 유래된 것으로, 각 반응기 유입구에 존재하였다. 상기 보충 에틸렌은 스트림 #1을 통해 공급하였다. 실시예 1'과 마찬가지로, 유동학 개질제(PPG-AEMA)를 스트림 #7 및 #6을 통해 공급하였다. 추가적인 정보를 표 7 - 10에서 참조할 수 있다.

실시예 4'(본 발명의 에틸렌계 중합체)

[0347] 본 발명의 실시예 1'과 관련하여 앞서 논의된 바와 같이, 세 개 반응구역이 구비된 관형 반응기에서 중합반응을 수행하였다. 모든 공정 조건은, 유동학 개질제의 양과 공급 위치를 제외하고, 실시예 1'와 동일하였다. 추가 정보는 표 7 - 10에서 찾아볼 수 있다.

[0348] 표 7: 개시제

표 7

개시제	약자	Rx-반응구역 1/2/3에서 사용
tert-부틸 페옥시-2-에틸 혼사노에이트	TBPO	있음/있음/없음
디-tert-부틸 페옥사이드	DTBP	있음/있음/있음

[0350] 표 8: 비교예 및 본 발명의 실시예의 압력 및 온도 조건

표 8

실시예	유형	유입압력/ bar	시작 온도 /°C	제2 반응구역 의 개시 온도 /°C	제3 반응구역 의 개시 온도 /°C	제1 피크 온도 / °C	제2 피크 온 도/°C	제3 피크 온 도/°C
A'	Comp.	2220	140	150	207	294	292	294
1'	Inv.	2220	144	148	211	293	293	293
2'	Inv.	2155	145	148	217	293	293	294
3'	Inv.	2140	145	160	199	293	293	293
4'	Inv.	2220	140	148	213	294	293	294

[0352] 표 9: CTA 분포

표 9

	반응구역 에틸렌 공급원 중 신선한 에틸렌의 질 량 분획*			에틸렌 반응기 공급원 중 CTA 농도의 중량 비)**	
	Rx-Z1	Rx-Z2	Rx-Z3	Rx-Z1/Rx-Z2	Rx-Z1/Rx-Z3
A'	0.17	0.39	0.39	1.36	1.36
1'	0.16	0.39	0.39	1.36	1.36
2'	0.16	0.39	0.39	1.38	1.38
3'	0.57	0.00	0.00	0.43	0.43
4'	0.16	0.39	0.39	1.36	1.36

[0354] *신선한 에틸렌의 질량 분획은 공급 스트림 중 신선한 에틸렌의 양과 에틸렌계 공급 스트림의 총량의 비이다.

[0355] **CTA의 중량비는 반응기에서의 전환율 및 신선한 에틸렌 흐름 스트림의 위치 및/또는 분포, 및 신선한 CTA 흐름 스트림의 위치 및/또는 분포를 감안하여, 공정 흐름 스트림에 걸친 질량 균형 계산에 의해 결정된다.

[0356]

표 10: 비교예 및 본 발명의 실시예의 추가 정보

표 10

실시예	시간당 디엔의 PPG-AEMA 흐름(kg) (제1/제2/제3 반응구역)	PPG-AEMA (각 반응구역에서 에틸렌계 공급 스트림 중 디엔의 몰 ppm ***) (제1/제2/제3 반응구역)	CTA	이전 대 순차적 공급 흐름에서 CTA 농도비*	총 하이퍼 처리량(시간당 톤)	중합체 생산량(시간당 톤)**	용융 강도 cN
A'	0/0/0	0/0/0	이소-부탄	>1	54.2	15.0	4.3
1'	38/18/5	142/86/86	이소-부탄	>1	54.2	14.9	8.9
2' a	48/21/5	172/94/94	프로필렌	>1	56.4	15.5	7.4
3' a	10/37/25	34/219/219	PA	<1	56.2	15.9	8.0
4'	0/50/13	0/233/233	이소-부탄	>1	54.2	14.9	6.3

[0358]

각주*: 이전 에틸렌계 공급원 중 CTA 농도와 순차적 에틸렌계 공급 스트림 중 CTA 농도의 비(들).

[0359]

각주**: 중합체 생산량은 공정 정화 스트림(#16)에 대해 교정된 신선한 에틸렌(#1), CTA(#22 및/또는 #23) 및 PPG-AEMA(#6 및/또는 #7)의 흡입으로부터 계산하였다.

[0360]

***각 반응구역에서 에틸렌계 공급 스트림은 하이퍼 압축기에 의해 압축 및 공급된 공급 스트림을 가리키고, 에틸렌의 대다수의 양(예를 들어, 80 중량%를 초과하는 에틸렌)을 함유한다. 기타 성분, 예컨대 공단량체, CTA, 과산화물 해리 생성물, 용매 등 또한 존재할 수 있다.

[0361]

a) PPG-AEMA에서 각 반응기 반응구역에 주입하기 전에 유리 산소를 제거하였다.

[0362]

시뮬레이션 결과를 표 11과 13에 나타내었다. 중합체 특성들을 표 12에 나타내었다.

[0363]

표 11: 비교예 및 본 발명의 실시예와 관련하여, 분자화 수치 및 전환율에 대한 시뮬레이션된 결과

표 11

실시예	SCB	메틸*	LCB	PPG-AEMA 전환율	H-분자로의 전환율**	시뮬레이션된 H-분자 수치***
	#/1000C	#/1000C	#/1000C	%	%	#/1000C
A'	26.5	0	3.74	0	0	0.0
1'	25.7	0	3.62	98.2	57.6	0.205
2'	25.5	2.2	3.67	98.1	57	0.239
3'	25.1	0	3.64	94.7	42.9	0.226
4'	25.8	0	3.66	95.4	42.7	0.198

[0365]

각주*: 메틸 분자는 공단량체로서 내장된 프로필렌에서 유래된다.

[0366]

각주**: H-분자로의 전환율은 반응기에 공급된 PPG-AEMA로부터의 전환율이다.

[0367]

각주***: 총 시뮬레이션된 H-분자(분자간 및 분자내 H-분자)의 수치

[0368]

표 12: 실시예들의 중합체 특성들

표 12

실시예	MI (I_2) dg/min ⁻¹	Mw (abs) g/몰	GI-200 단위 = 필름 24.6 cm ³ 당 겔 mm ²	G' (170°C; G"= 500 Pa) 단위 = Pa	밀도 g/cm ³	추출가능 n-헥산 %
A'	4.0	118,100	0.7	89	0.9243	1.4
1'	3.9	159,200	22.7	137	0.9248	1.7
2'	4.1	161,700		124	0.9204	2.1
3'	3.8	153,000		122	0.9258	1.3
4'	3.7	136,400	56*	112	0.9243	1.5

[0369] *2개 캐스트 필름 작동의 평균

[0371] 표 13: 실제 중합반응 A', 1', 2', 3' 및 4'의 경우, 각 Rx-반응구역에 편입된 폴리엔(PPG-AEMA)의 시뮬레이션된 농도 비

표 13

	Rx-반응구역에 편입된 폴리엔의 농도 비			비대칭-아크릴레이트	Rx _i (i=2)에 더 많은 폴리엔	최종 중합체에 편입된 폴리엔의 농도 비 Rx ₁ /Rx ₂ (i=2) ≤ 1	최종 중합체에 편입된 폴리엔의 농도 비 Rx ₁ /Rx _{i+1} ≤ 1 (i는 2 내지 n-1)	최종 중합체에 편입된 폴리엔의 농도 비 Rx _{i+1} /Rx ₂ ≤ 1 (i는 2 내지 n-1)
	Rx ₁ /Rx ₂	Rx ₁ /Rx ₃	Rx ₃ /Rx ₂					
A'	na	na	na	na	na	na	na	na
1'	2.9	7.8	0.37	있음	없음	없음	없음	있음
2'	3.1	8.5	0.37	있음	없음	없음	없음	있음
3'	0.57	0.5	0.72	있음	있음	있음	있음	있음
4'	0	0	0.42	있음	있음	있음	있음	있음

[0373] 중합반응 A' 및 1' - 4'에 대한 결과 요약

[0374] 표 11에 나타낸 바와 같이, 본 발명의 에틸렌계 중합체는 비교 중합체와 비교하여, 상당히 높은 G' 값을 갖고, 이와 같이 더 높은 G' 값을 본 발명의 중합체의 더 높은 용융 강도를 시사한다(표 9 참조). 더 높은 용융 강도는 압출 코팅 특성의 개선, 예를 들어 감소된 넥인(neck-in)(다이 폭과 비교하여 그물의 수축; 예를 들어, US 2012/0252990(11쪽) 참조) 및 압출코팅 공정 중 보다 나은 그물 안정성을 가능하게 한다. CTA로서 이소부탄 또는 프로피온알데히드를 사용한 본 발명의 실시예들(실시예 1', 3' 및 4')은 더 높은 생성물 밀도, 즉 0.920 g/cc 초과, 및 더 구체적으로는 0.922 g/cc 초과를 야기하였다. CTA로서 프로필렌의 사용은 0.920 g/cc 이하의 생성물 밀도를 야기하였다.

[0375] 실제 중합반응 결과의 논의

[0376] 비교 실시예 A'와 본 발명의 실시예 1' 내지 4'의 비교는 PPG-AEMA(유동학 개질제; 비대칭 디엔)가, 주로 분자 간 분자를 형성함으로써, G' 값과 용융 강도를 증가시키는 데 효과적임을 나타낸다. CTA로 이소-부탄을 사용한 결과는, 높은 G' 값과 낮은 겔 수치 사이의 균형을 잘 잡기 위해, 반응구역들에 걸쳐 유동학 개질제의 분포의 중요성을 나타낸다. "GI-200 겔-계수"는 캐스트 필름 상에서 측정하였고, 이것은 최종 압출 코팅 적용 시 겔 수치의 지표를 제공하는데; 그러나, 압출 코팅 공정 중 상당히 높은 온도 및 전단 조건 때문에, 코팅층 중 겔 수치는 현격히 감소될 것이고, 그럼으로써, 본원에 기술된 개질된 에틸렌계 중합체에서 형성된 코팅층은 유사 밀도를 갖는 종래의 비개질된 에틸렌계 중합체(예를 들어, 고압증기멸균기 공정에서 제조된 LDPE)에서 제조된 코팅층과 외관이 비교될 수 있다.

[0377] CTA로 이소-부탄을 사용한 경우의 결과는 CTA로 프로필렌을 사용한 경우에 비해, 반응기의 유입구 및/또는 제1 반응구역에서 CTA-활성이 감소되는데, 이것은 추후 반응구역들에서 CTA-활성에 비해 반응기의 유입구 및/또는 제1 반응구역에서 CTA-활성을 감소시키는 것의 중요성을 나타낸다. 이소-부탄을 프로필렌으로 교체하면, 유동학 개질제의 높은 소비율에 의해 나타난 바와 같이, 유동학 개질제의 더 낮은 밀도, 더 높은 추출가능 수치 및 효

과가 더 적은 사용을 초래하였다.

놀랍게도, CTA로 PA(프로피온알데히드)를 사용하고, 추후 반응구역들에 이것의 농도 및 반응성을 분포시킴으로써, 유동학 개질제의 효과적인 사용(높은 G' 수치, 낮은 겔 수치, 및/또는, 일반적으로 개질제의 낮은 소비) 및 높은 G' 값이 초래되었다. 겔 수치는 추후 반응구역에 프로피온알데히드의 적용된 분포 덕분에 반응기의 전면에서 더 높은 초기 분자량에도 불구하고 보기에도 더 낮았다.

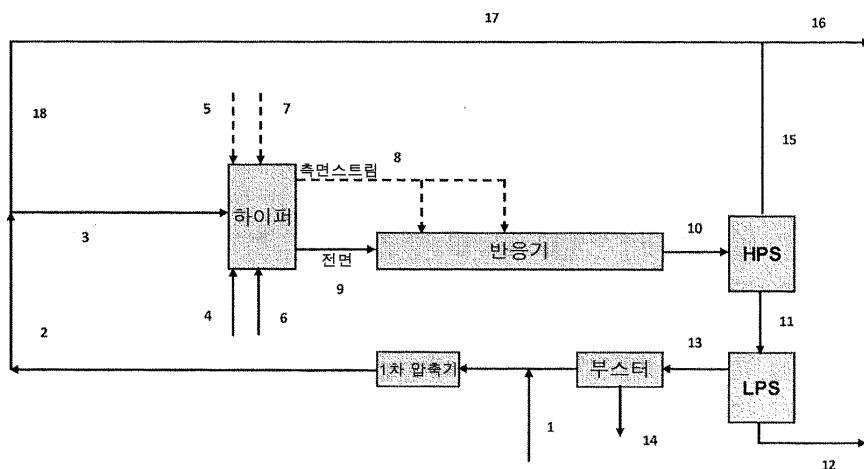
표 4, 5 및 6의 실제 중합반응과 시뮬레이션된 중합반응의 비교 결과

표 4, 5 및 6에 기술된 바와 같이, 상기 시뮬레이션된 중합반응은 반응구역에 걸친 에틸렌 공급(중량%) 분포가 다양하다. 즉 100/0/0/0, 65/35/0/0, 35/65/0/0 및 25/25/50/0/0이다. 실제 중합반응을 에틸렌 공급(중량%) 분포 50/40/10 및 50/30/20으로 3-반응구역 반응기에서 수행하였다. 상기 에틸렌 공급 분포가 실제 중합반응과 시뮬레이션된 중합반응 사이에서 다르지만, 각각의 결과는 여전히 비교할 수 있었고, 그럼으로써 실제 중합반응에서 형성된 에틸렌계 중합체의 개질제(비대칭-아크릴레이트 또는 PPG-AEMA)의 분포의 영향을 예측할 수 있었다. 상기 시뮬레이션 결과는 전면에 모든 유동학 개질제를 공급하는 것이 중합체 생성물의 G' 값을 증가시키는데 좋으나, 위치기반의 문자간 및 문자내 H-분지 형성을 통한 Gel 형성의 위험성을 증가시킴을 시사하였다. 더 나아가, 시뮬레이션 결과에 나타난 바와 같이, 후면 반응구역에 유동학 개질제를 제공하는 것이 제제의 보다 나은 분포를 야기하지만 중합체의 더 낮은 G'를 초래함이 밝혀졌다. 전면 및 후속 반응구역에 걸쳐 유동학 개질제를 분포시키는 것이 바람직하다(IP6 참조). 실제 중합반응에 대한 중합체에 PPG-AEMA의 편입을 시뮬레이션을 통해 예측하였다. 이와 같은 시뮬레이션을 CP 1 내지 CP 3 및 IP 1 내지 IP 8에 사용된 유사한 절차로(단, 실제 반응기 및 공급 조건 사용) 수행하였다. 이와 같은 시뮬레이션의 결과들은 표 10, 11 및 12에 나타낸 실험적 및 시뮬레이션 중합반응과 일치하고, 이것은 높은 G' 값과 충분히 낮은 젤 수치와 관련하여 본 발명의 실시예 1' 내지 3'의 최상의 결과를 나타낸다. 높은 G' 값과 낮은 젤 수치는 최종 중합체에서 유동학 개질제의 보다 나은 분포의 표시이다. 중합체에서 시뮬레이션된 분자화 수치에 대한 정보는 표 10에서 찾아볼 수 있다. 본 표는 추가로 중합체에 PPG-AEMA의 편입 수치와 반응기에 공급된 PPG-AEMA의 전환률 및 중합체에서 H-분지 수치(문자간 및 문자내 H-분지)에 대한 정보를 함유한다.

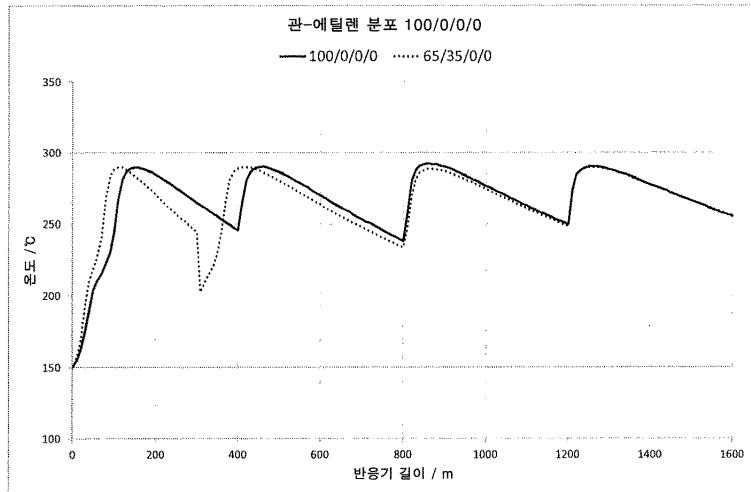
모든 실제 본 발명의 종합반응에 대한 요약으로, PPG-AEMA(유동학 개질제)는 효과적인 유동학 개질제임이 밝혀졌다. 이것의 효과는 CTA의 유형 및/또는 분포에 의해 영향을 받고, 높은 G'값과 낮은 젤 수치 사이에 최적의 균형을 달성하기 위해, 유동학 개질제의 분포는 유의하여 설계되어야 할 필요가 있다. 본 실시예들은 또한 PPG-AEMA(유동학 개질제)가 높은 생성물 밀도(즉, 0.920 g/cc 초과, 좀 더 구체적으로 0.922 g/cc 초과)에서 높은 용융 강도 및 G' 값을 갖는 생성물을 생산하기 위한 효과적인 유동학 개질제임을 보여준다. CTA로서 프로필렌의 사용은 0.921 g/cc 이하의 생성물 밀도를 야기한다. 더 나아가, 시뮬레이션 결과는 실제 종합반응 결과와 양호하게 일치함이 밝혀졌다(표 10 및 12 참조).

도면

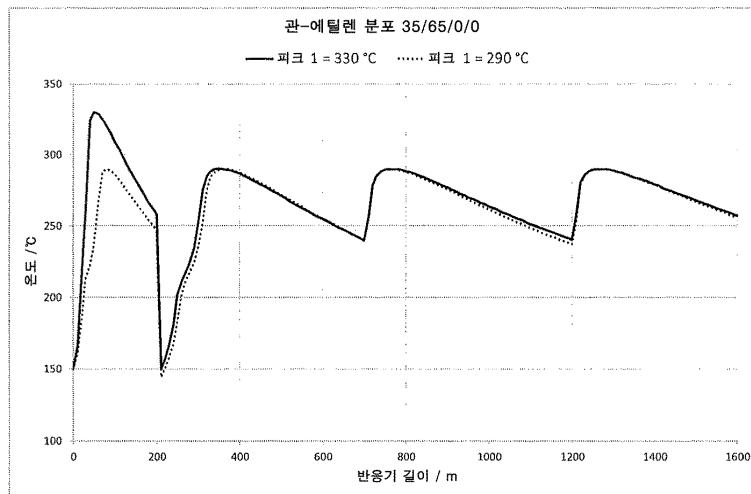
도면1



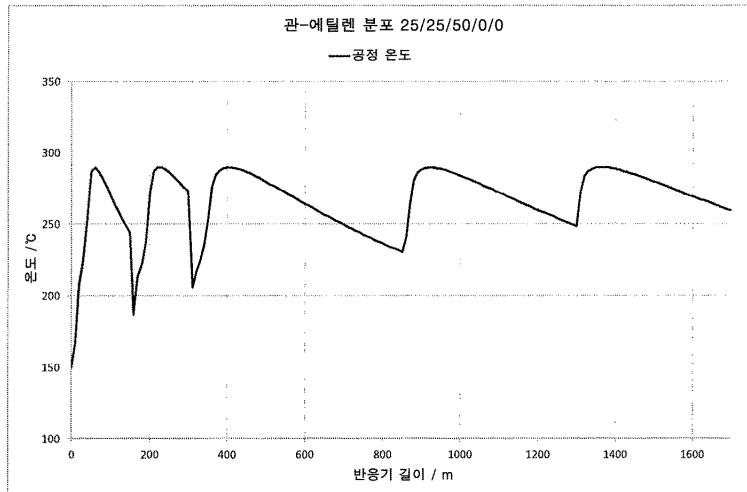
도면2



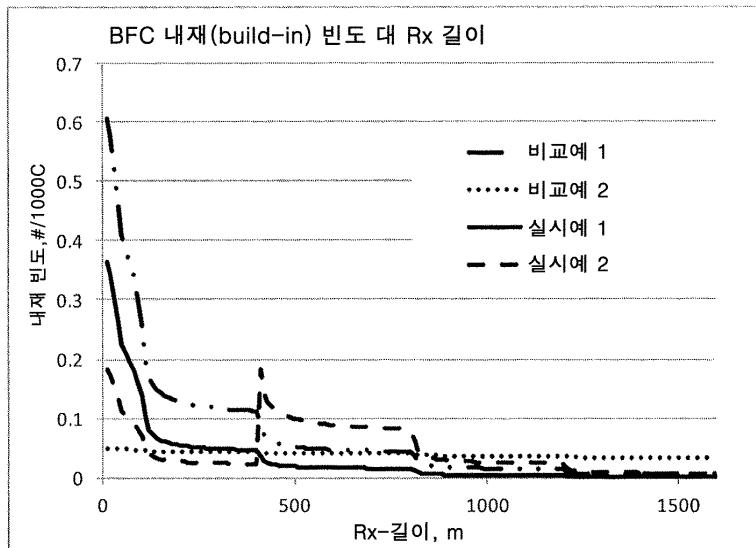
도면3



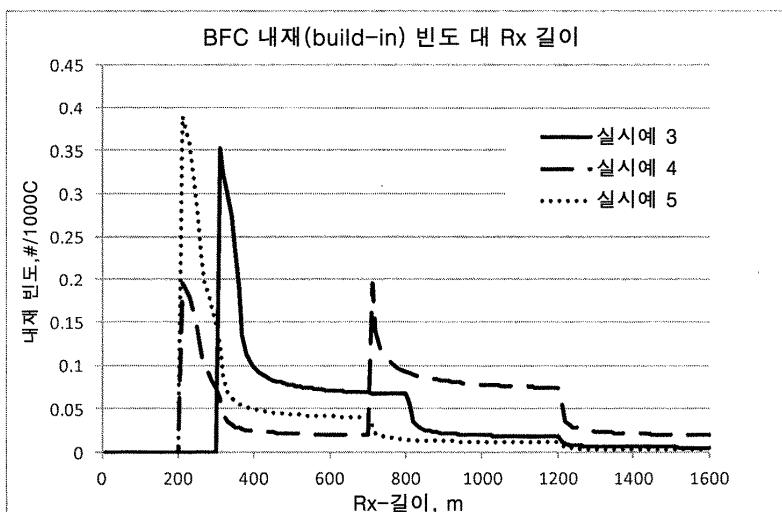
도면4

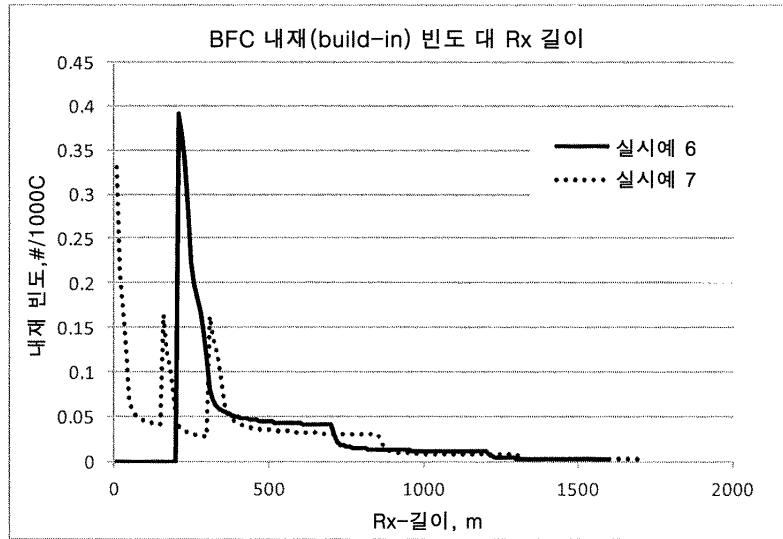
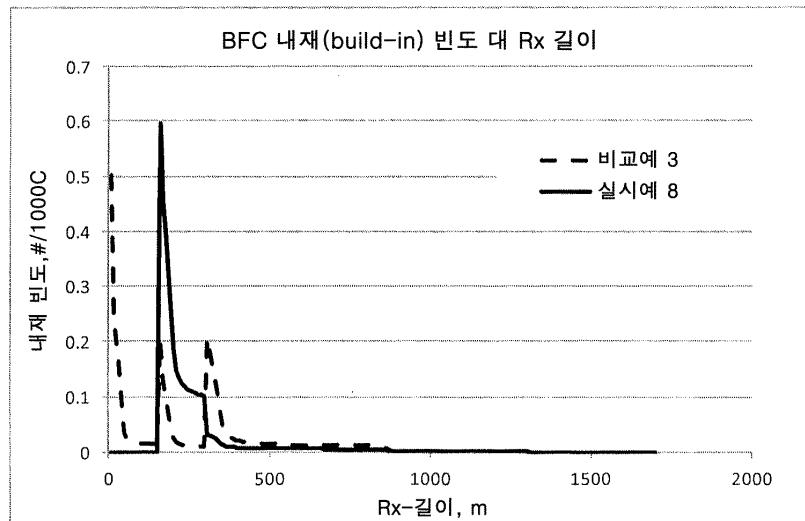


도면5

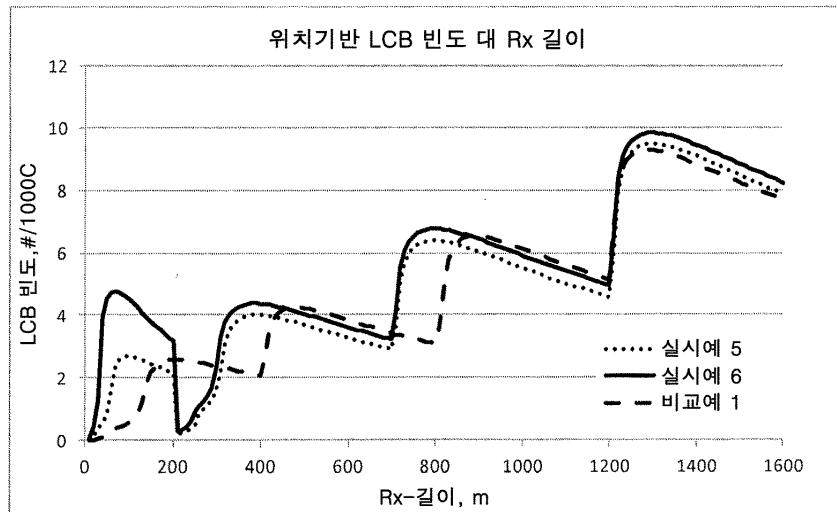


도면6

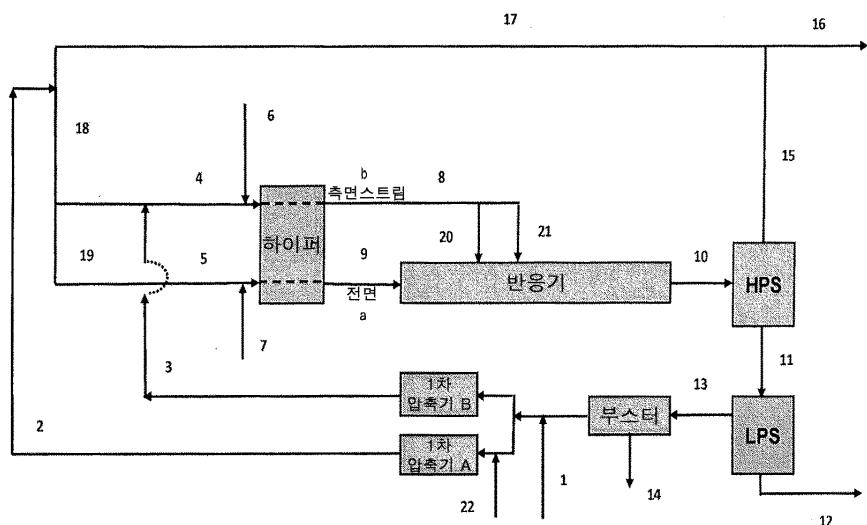


도면7**도면8**

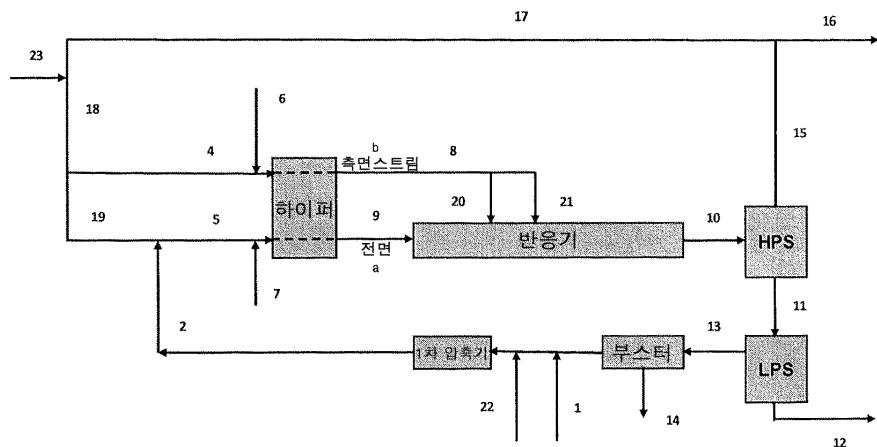
도면9



도면10



도면11



도면12

