



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2023년09월14일
(11) 등록번호 10-2577463
(24) 등록일자 2023년09월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08F 10/02 (2006.01) C08F 2/01 (2006.01)
C08F 2/38 (2006.01) C08F 210/02 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08F 10/02 (2013.01)
C08F 2/01 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-7000883
(22) 출원일자(국제) 2016년06월23일
심사청구일자 2021년06월10일
(85) 번역문제출일자 2018년01월10일
(65) 공개번호 10-2018-0021793
(43) 공개일자 2018년03월05일
(86) 국제출원번호 PCT/US2016/039061
(87) 국제공개번호 WO 2016/210160
국제공개일자 2016년12월29일
(30) 우선권주장
62/184,549 2015년06월25일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
US20150038655 A1*
KR1020120115323 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
다우 글로벌 테크놀로지스 엘엘씨
미국 미시건 (우편번호 48674) 미드랜드 에이취.
에이취. 다우 웨이 2211
(72) 발명자
버비, 오토, 제이.
네덜란드 테르너전 4530에이에이 포스트버스 48
하인리히, 스테판
네덜란드 테르너전 4530에이에이 포스트버스 48
(74) 대리인
(뒷면에 계속)
양영준, 류현경, 김영

전체 청구항 수 : 총 5 항

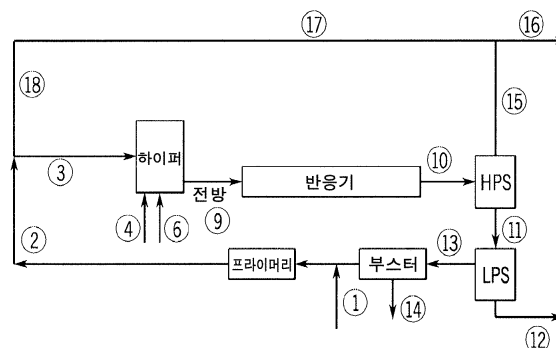
심사관 : 한정석

(54) 발명의 명칭 높은 G' 및 넓은 MWD를 갖는 관형 에틸렌계 폴리머의 개선된 제조 공정

(57) 요약

에틸렌계 폴리머의 형성 방법은 적어도 1종의 자유 라디칼 개시제의 존재 하에서 그리고 적어도 2개의 반응 구역인 반응 구역 1 및 반응 구역 i ($i \geq 2$) (여기서 반응 구역 i 는 반응 구역 1의 다운스트림임)를 포함하는 반응기 구성에서 에틸렌, 적어도 1종의 대칭 폴리엔, 및 적어도 1종의 사슬 이동제(CTA)를 포함하는 적어도 1종의 사슬 이동제 시스템을 포함하는 반응 혼합물을 중합시키는 것을 포함한다. "제1 반응 구역에 대한 공급물의 CTA 시스템의 활성화" 대 "반응 구역 i 에 대한 누적 공급물의 CTA 시스템의 활성화"의 비(Z_1/Z_i)는 $(0.8-0.2 \cdot \log(C_s))$ 이하이고, 여기서 C_s 는 0.0001 내지 10이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C08F 2/38 (2013.01)

C08F 210/02 (2013.01)

Y02P 20/582 (2020.08)

(72) 발명자

에와트, 신, 더블유.

미합중국 77541 텍사스주 프리포트 브라조스포트
블러버드 2301 엔.

오스비, 존 오.

미합중국 77541 텍사스주 프리포트 브라조스포트
블러버드 2301 엔.

명세서

청구범위

청구항 1

에틸렌계 폴리머의 형성 방법으로서,

에틸렌, 적어도 1종의 대칭 폴리엔, 및 적어도 1종의 사슬 이동제(CTA)를 포함하는 적어도 1종의 사슬 이동제 시스템을 포함하는 반응 혼합물을 중합시키는 것을 포함하되;

상기 중합은 적어도 1종의 자유 라디칼 개시제의 존재 하에서 발생하며;

상기 중합은 적어도 2개의 반응 구역인 반응 구역 1 및 반응 구역 i ($i \geq 2$)를 포함하는 반응기 구성에서 발생하며, 반응 구역 i 는 반응 구역 1의 하류에 있고;

"상기 제1 반응 구역에 대한 공급물의 상기 CTA 시스템의 활성화" 대 "상기 반응 구역 i 에 대한 누적 공급물의 상기 CTA 시스템의 활성화"의 비(Z_1/Z_i)는 $(0.8-0.2 \cdot \log(Cs))$ 이하이고, 여기서 Cs (사슬 이동 상수)는 0.0001 내지 10이며;

상기 에틸렌계 폴리머는 하기 관계를 충족시키는 G' 값을 갖는, 방법:

$$G' \geq C + D \log(I_2)$$

(여기서 $C = 167$ Pa이고, $D = -90.0$ Pa/ $\log(\text{dg/min})$ 이고, 용융 지수(I_2)는 1 내지 20 g/10 min임).

청구항 2

에틸렌계 폴리머의 형성 방법으로서,

에틸렌, 적어도 1종의 대칭 폴리엔, 및 적어도 1종의 사슬 이동제(CTA)를 포함하는 적어도 1종의 사슬 이동제 시스템을 포함하는 반응 혼합물을 중합시키는 것을 포함하되;

상기 중합은 적어도 1종의 자유 라디칼 개시제의 존재 하에서 발생하며;

상기 중합은 적어도 2개의 반응 구역인 반응 구역 1 및 반응 구역 i ($i \geq 2$)를 포함하는 반응기 구성에서 발생하며, 반응 구역 i 는 반응 구역 1의 하류에 있고;

하기 (A) 및/또는 (B) 중 적어도 하나를 가짐: (A) 상기 사슬 이동제 시스템은 130°C 및 1360 기압에서 0.020 이하의 Cs 값을 가짐 및/또는 (B) 상기 제1 반응 구역에 대한 공급물의 CTA 상기 시스템의 활성화 대 상기 반응 구역 i 에 대한 누적 공급물의 상기 CTA 시스템의 활성화의 비(Z_1/Z_i)는 0.90 이하이며;

상기 에틸렌계 폴리머는 하기 관계를 충족시키는 G' 값을 갖는, 방법:

$$G' \geq C + D \log(I_2)$$

(여기서 $C = 167$ Pa이고, $D = -90.0$ Pa/ $\log(\text{dg/min})$ 이고, 용융 지수(I_2)는 1 내지 20 g/10 min임).

청구항 3

삭제


청구항 4

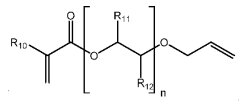
청구항 1 또는 청구항 2에 있어서, 상기 반응 혼합물은 추가로 적어도 1종의 비대칭 폴리엔을 포함하는, 방법.

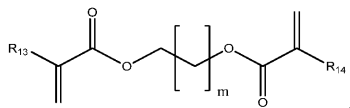
청구항 5

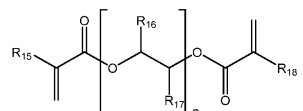
청구항 4에 있어서, 상기 대칭 폴리엔은 구조 i), 구조 iii) (여기서 $R_{13}=R_{14}$), 구조 iv) (여기서 $R_{15}=R_{18}$), 구조

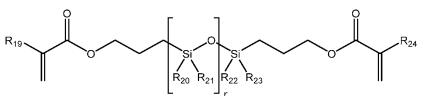
v) (여기서 $R_{19}=R_{24}$), 또는 구조 vi)으로부터 선택되고, 상기 비대칭 폴리엔은 구조 ii), 구조 iii) (여기서 $R_{13} \neq R_{14}$), 구조 iv) (여기서 $R_{15} \neq R_{18}$), 구조 v) (여기서 $R_{19} \neq R_{24}$), 또는 구조 vii)로부터 선택되고, 여기서 구조 i) 내지 vii)은 아래와 같은, 방법:

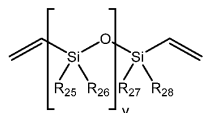
i) , 여기서 t는 2 내지 20이고;

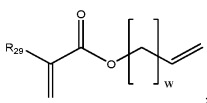
ii) , 여기서 R_{10} , R_{11} 및 R_{12} 각각은 독립적으로 H 또는 알킬로부터 선택되고, n은 1 내지 50이고;

iii) , 여기서 R_{13} 및 R_{14} 각각은 독립적으로 H 또는 알킬로부터 선택되고, m은 1 내지 50이고;

iv) , 여기서 R_{15} , R_{16} , R_{17} 및 R_{18} 각각은 독립적으로 H 또는 알킬로부터 선택되고, p는 1 내지 50이고;

v) , 여기서 R_{19} , R_{20} , R_{21} , R_{22} , R_{23} 및 R_{24} 각각은 독립적으로 H 또는 알킬로부터 선택되고, r은 1 내지 1000이고;

vi) , 여기서 R_{25} , R_{26} , R_{27} 및 R_{28} 각각은 독립적으로 H 또는 알킬로부터 선택되고, v는 1 내지 1000이고;

vii) , 여기서 R_{29} 는 H 또는 알킬이고, w는 1 내지 20이다.

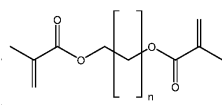
청구항 6

◆청구항 6은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.◆

청구항 5에 있어서, 상기 대칭 폴리엔은 구조 i) 및 구조 iii) (여기서 $R_{13}=R_{14}$)으로 구성된 군으로부터 선택되고, 상기 비대칭 폴리엔은 구조 ii) 및 iii) (여기서 $R_{13} \neq R_{14}$)으로 구성된 군으로부터 선택되는, 방법.

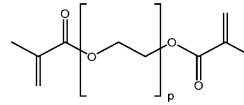
청구항 7

◆청구항 7은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.◆

청구항 1 또는 청구항 2에 있어서, 상기 대칭 폴리엔은 d)  이고, 여기서 n은 1 내지 50인, 방법.

청구항 8

◆청구항 8은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.◆



청구항 1 또는 청구항 2에 있어서, 상기 대칭 폴리엔은 f)

이고, 여기서 p는 1 내지

50인, 방법.

청구항 9

청구항 1 또는 청구항 2에 있어서, 상기 에틸렌계 폴리머는 추가로 α -올레핀, 비닐아세테이트, 아크릴레이트, 메타크릴레이트, 무수물, 비닐실란, 또는 이들의 조합으로부터 선택된 1종 이상의 코모노머를 포함하는, 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 관련 출원에 대한 참조

[0002] 본원은 2015년 6월 25일자로 출원되고, 본 명세서에 참고로 편입된 미국 가출원 번호 62/184549의 이점을 주장한다.

배경 기술

[0003] 배경

[0004] 종래의 저밀도 폴리에틸렌 (LDPE)은 양호한 가공성을 갖지만, 필름 및/또는 압출 코팅 적용에 사용될 때, 증가된 용융 강도 및 더 높은 G' 성능이 여전히 요망된다. 미국 공개 번호 2008/0242809에서는 290℃-350℃의 피크 온도에서 관형 반응기 중에서 에틸렌 코폴리머를 제조하는 공정을 개시한다. 코모노머는 이중작용성 또는 더 높은 작용성 (메트)아크릴레이트이다. WO 2007/110127에서는 300-350℃의 피크 온도에서 관형 반응기 중에서 중합된 에틸렌 코폴리머를 포함하는 압출 코팅 조성물을 개시한다. 코모노머는 이중작용성 α, ω -알카디엔이다. WO97/45465에서는 불포화된 에틸렌 코폴리머, 그것을 제조하는 방법, 및 가교결합된 구조물을 제조하기 위한 그것의 용도를 개시한다. 불포화된 에틸렌 코폴리머는 에틸렌, 및 에틸렌과 공중합될 수 있는 적어도 하나의 모노머의 고압 공정을 통한 라디칼 중합에 의해 수득된 폴리머를 포함하며, 식 (I) $H_2C=CH-O-R-CH=CH_2$ 의 이불포화된 코모노머 (여기서 R = $-(CH_2)_m-O-$, $-(CH_2CH_2O)_n-$, 또는 $-CH_2-C_6H_{10}-CH_2-O-$ 이고, m=2-10, n=1-5임)를 포함한다. 바람직하게는, 코모노머는 1,4-부탄디올 디비닐 에테르이다. WO2014/003837에서는 자유 라디칼 개시제의 존재 하에서 에틸렌, 및 "알파, 베타 불포화된 말단" 및 "C=C 이중 결합 말단"을 갖는 적어도 1종의 비대칭 폴리엔을 반응시켜 제조된 에틸렌계 폴리머를 개시한다. 커플링 및/또는 분지화 반응을 통해 최종 폴리머에 미치는 상기 기재된 다중작용성 성분의 영향은 복잡하며, 작용기의 유형 및 반응성에 좌우된다. 비닐 작용기는 코모노머로서 작용할 것이며, 폴리머 사슬/분자 내에 편입될 것이다. 사슬 이동제(CTA) 작용기는 신규한 폴리머 분자의 형성을 시작하거나, 모노머성 그룹의 편입 후, 장쇄 분지 (LCB) 또는 T-분지의 형성을 개시할 것이다. 폴리머 레올로지에 영향을 미치는 다중작용성 및/또는 이중작용성 성분의 경우, (1) 성분 분자의 적어도 2종의 작용기가 반응하고, (2) 폴리머에서 효과적인 분지가 형성되는 것이 중요하다.

[0005] WO2013/059042에서는 에틸렌 및/또는 CTA 공급물 분포를 사용하여 모든 다른 공정 조건을 일정하게 유지하면서 분자량 분포 (MWD)를 확장시키고 용융 강도를 증가시키는 것이 기재되어 있다. 고반응성 다중작용성 성분의 사용으로 인해 또한 다른 공정 및/또는 폴리머 문제, 예컨대 성분의 안정성, 압축 및 예열 섹션에서 조기 중합 및 오염 형성 가능성, 반응기 오염, 폴리머의 겔 형성, 잠재적으로 에틸렌 분해를 유발하는 공정 안정성, 및 기타 동종의 것을 겪게 된다. 추가의 중합은 WO 2013/149699 및 WO2013/149698에 기재되어 있다. 저농도의 커플링 및/또는 분지화 성분이 생성물 겔 및 공정 불안정 및/또는 오염과 같이 요망되지 않는 생성물 및 공정 문제를 피하거나 감소시키면서 필름 및 압출 코팅 적용을 위해 요망되는 높은 G' 값을 달성하기 위해 사용될 수 있는 그와 같은 공정에 대한 요구가 남아 있다. 더욱이, 더 낮은 농도의 커플링 및/또는 분지화 성분은 더 낮은 소비 및 비용으로 이어진다. 이들 필요성 및 다른 것들은 하기 발명에 의해 충족되었다.

[0006] 발명의 요약

[0007] 일 측면에서, 본 발명은 우선적으로 더 높은 농도의 CTA를 다운스트림 반응 구역에 공급함으로써 및/또는 낮은 활성 CTA 시스템과 함께 커플링 및/또는 분지화 성분의 사용을 통해 증가된 G' 값을 갖는 에틸렌계 폴리머를 형성하는 방법을 제공한다. 또 다른 측면에서, 본 발명은 에틸렌, 적어도 1종의 대칭 폴리엔, 및 적어도 1종의 CTA를 포함하는 적어도 1종의 사슬 이동제 시스템을 포함하는 반응 혼합물을 중합시키는 것을 포함하는 에틸렌계 폴리머의 형성 방법을 제공하며; 상기 중합은 적어도 1종의 자유 라디칼 개시제의 존재 하에서 발생하며; 상기 중합은 적어도 2종의 반응 구역, 반응 구역 1 및 반응 구역 i ($i \geq 2$)를 포함하는 반응기 구성에서 발생하며, 여기서 반응 구역 i는 반응 구역 1의 다운스트림이고; "반응 구역 i에 대한 누적 공급물의 CTA 시스템의 활성"에 대한 "제1 반응 구역에 대한 공급물의 CTA 시스템의 활성"의 비 (Z_1/Z_i)는 $(0.8-0.2*\log(Cs))$ 이하이고, 여기서 Cs는 0.0001 내지 10이다.

[0008] 또 다른 측면에서, 본 발명은 형성 방법을 제공하며, 상기 방법은 에틸렌, 적어도 1종의 대칭 폴리엔, 및 적어도 1종의 CTA를 포함하는 적어도 1종의 사슬 이동제 시스템을 포함하는 반응 혼합물을 중합시키는 것을 포함하며; 상기 중합은 적어도 1종의 자유 라디칼 개시제의 존재 하에서 발생하며; 상기 중합은 적어도 2종의 반응 구역, 반응 구역 1 및 반응 구역 i ($i \geq 2$)를 포함하는 반응기 구성에서 발생하며, 여기서 반응 구역 i는 반응 구역 1의 다운스트림이고; (A) 사슬 이동제 시스템은 130°C 및 1360 기압에서 0.020 이하의 Cs 값을 가짐, 및 (B) 제1 반응 구역 및 반응 구역 i에 대한 공급물의 CTA 활성의 비 (Z_1/Z_i)는 0.90 이하임 중 적어도 하나를 갖는다.


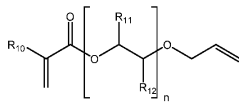
도면의 간단한 설명

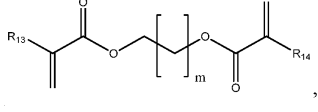
[0009] 도 1은 비교 실시예 (C.Exs.) 10 및 11 및 본 발명의 실시예 (I.Exs.) 1 및 2에 대한 공정 흐름 선도이다. 도 2는 비교 실시예 12에 대한 공정 흐름 선도이다. 도 3은 비교 실시예 13 및 14 및 본 발명의 실시예 3, 4 및 5에 대한 공정 흐름 선도이다. 도 4는 비교 실시예 15 및 본 발명의 실시예 6에 대한 공정 흐름 선도이다. 도 5는 비교 실시예 2' 및 7'에 대한 공정 흐름 선도이다. 도 6은 비교 실시예 1', 4', 6', 8' 및 9'에 대한 공정 흐름 선도이다. 도 7은 비교 실시예 3' 및 5'에 대한 공정 흐름 선도이다. 도 8은 시뮬레이션된 반응기 구성에 대한 반응기 온도 프로파일을 도시한다. 도 9는 CTA의 H-분지 수준 및 유형의 함수로서의 G' 값을 보여주는 그래프이다. 도 10은 프로피온알데하이드의 상이한 분포에 대한 H-분지 수준의 함수로서의 G' 값을 보여주는 그래프이다.

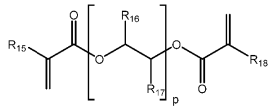
상세한 설명

본 발명은, 상기에 기재된 바와 같이, 에틸렌계 폴리머의 형성 방법을 제공한다. 본 발명은 요망되는 생성물 특징을 유지하고, 생성물 겔 또는 공정 불안정 및/또는 오염 문제를 피하고/피하거나 감소시키면서 커플링 및/또는 분지화 성분의 더 낮은 소비를 가능하게 한다. 본 발명의 공정은 본 명세서에서 기재된 2개 이상의 구현예의 조합을 포함할 수 있다.

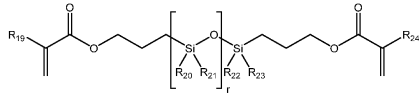
폴리엔 (분지제) 구조 - 폴리엔은 몇몇 형태의 불활성 연결 기에 의해 연결된 다중 (≥ 2) 자유 라디칼 중합성 올레핀성 모이어티를 함유하는 화합물이다. 이들 화합물은 대칭 (모든 중합성 올레핀 말단 (각각의 말단 C=C 결합) 동일) 또는 비대칭일 수 있다. 대칭 폴리엔의 경우, 각각의 말단 C=C 이중 결합의 화학적 성질은, 예를 들면, 아크릴레이트, 메타크릴레이트, 비닐, 알릴, 등 동일하다. 이들 화합물은 일반식 i) 내지 vii)로 기재될 수 있다:

i) , 여기서 t는 2 내지 20이고; ii) , 여기서, R_{10} , R_{11} 및 R_{12} 각각은 독립적으로 H 또는 알킬로부터 선택되고, n은 1 내지 50이고;

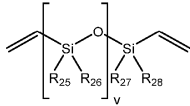
iii) , 여기서 R_{13} 및 R_{14} 각각은 독립적으로 H 또는 알킬로부터 선택되고, m은 1 내지 50이고;



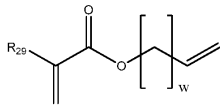
iv) , 여기서 R_{15} , R_{16} , R_{17} 및 R_{18} 각각은 독립적으로 H 또는 알킬로부터 선택되고, p 는 1 내지 50이고;



v) , 여기서 R_{19} , R_{20} , R_{21} , R_{22} , R_{23} 및 R_{24} 각각은 독립적으로 H 또는 알킬로부터 선택되고, r 는 1 내지 1000이고;



vi) , 여기서 R_{25} , R_{26} , R_{27} 및 R_{28} 각각은 독립적으로 H 또는 알킬로부터 선택되고, v 는 1 내지 1000이고;



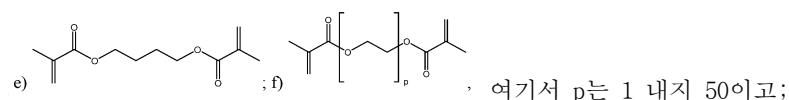
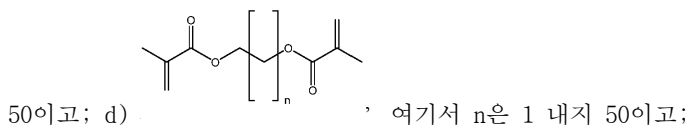
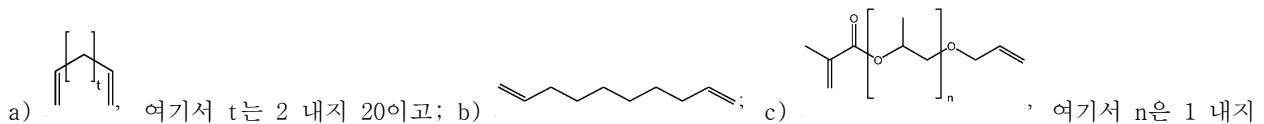
vii) , 여기서 R_{29} 는 H 또는 알킬이고, w 는 1 내지 20이다.

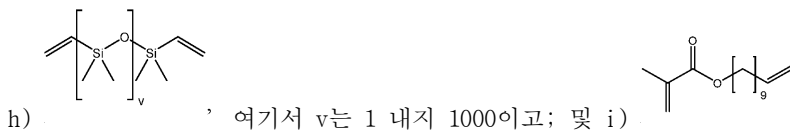
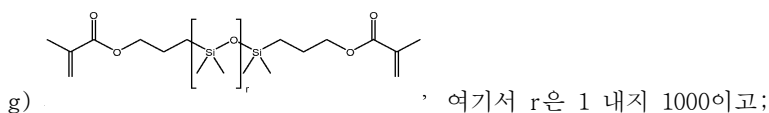
일 구현예에서, 폴리엔은 구조 i), 구조 iii) (여기서 $R_{13}=R_{14}$), 구조 iv) (여기서 $R_{15}=R_{18}$), 구조 v) (여기서 $R_{19}=R_{24}$), 구조 vi), 및 이들의 조합으로 구성된 군으로부터 선택된 대칭 폴리엔이다. 일 구현예에서, 폴리엔은 구조 i), 구조 iii) (여기서 $R_{13}=R_{14}$), 구조 iv) (여기서 $R_{15}=R_{18}$), 구조 v) (여기서 $R_{19}=R_{24}$), 및 구조 vi)으로 구성된 군으로부터 선택된 대칭 폴리엔이다. 일 구현예에서, 폴리엔은 구조 i), 구조 iii) (여기서 $R_{13}=R_{14}$), 및 이들의 조합으로 구성된 군으로부터 선택된 대칭 폴리엔이다. 일 구현예에서, 폴리엔은 구조 i), 및 구조 iii) (여기서 $R_{13}=R_{14}$)으로 구성된 군으로부터 선택된 대칭 폴리엔이다.

일 구현예에서, 공정은 대칭 폴리엔 및 비대칭 폴리엔을 포함하는 반응 혼합물을 중합시키는 것을 포함한다. 추가 구현예에서, 비대칭 폴리엔은 "알파, 베타 불포화된-카보닐 말단" 및 "C-C 이중 결합 말단"을 포함한다.

대칭 폴리엔 및 비대칭 폴리엔 둘 모두를 갖는 일 구현예에서, 대칭 폴리엔은 구조 i), 구조 iii) (여기서 $R_{13}=R_{14}$), 구조 iv) (여기서 $R_{15}=R_{18}$), 구조 v) (여기서 $R_{19}=R_{24}$), 및 구조 vi)으로 구성된 군으로부터 선택되고, 비대칭 폴리엔은 구조 ii), 구조 iii) (여기서 $R_{13}\neq R_{14}$), 구조 iv) (여기서 $R_{15}\neq R_{18}$), 구조 v) (여기서 $R_{19}\neq R_{24}$), 및 구조 vii)로 구성된 군으로부터 선택되고, 여기서 구조 i) 내지 vii)은 상기와 같다.

일 구현예에서, 대칭 폴리엔은 구조 i) 및 구조 iii) (여기서 $R_{13}=R_{14}$)으로 구성된 군으로부터 선택되고, 비대칭 폴리엔은 구조 ii) 및 iii) (여기서 $R_{13}\neq R_{14}$)으로 구성된 군으로부터 선택된다. 일 구현예에서, 폴리엔은 식 a) 내지 i)로 구성된 군으로부터 선택된다:





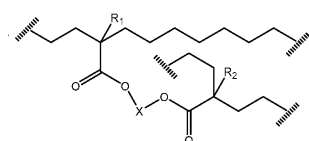
일 구현예에서, 폴리엔은 구조 a), b), d), e), f), g), h) 및 이들의 조합으로 구성된 군으로부터 선택된 대칭 폴리엔이다. 일 구현예에서, 폴리엔은 구조 a), b), d), e), f), g), 및 h)로 구성된 군으로부터 선택된 대칭 폴리엔이다. 일 구현예에서, 대칭 폴리엔은 구조 a), d), f), 및 이들의 조합으로 구성된 군으로부터 선택된다. 일 구현예에서, 대칭 폴리엔은 a), d) 및 f)로 구성된 군으로부터 선택된다. 일 구현예에서, 대칭 폴리엔은 a)를 포함한다. 일 구현예에서, 대칭 폴리엔은 d)를 포함한다. 일 구현예에서, 대칭 폴리엔은 f)를 포함한다. 일 구현예에서, 대칭 폴리엔은 a)이다. 일 구현예에서, 대칭 폴리엔은 d)이다. 일 구현예에서, 대칭 폴리엔은 f)이다.

일 구현예에서, 공정은 대칭 폴리엔 및 비대칭 폴리엔을 포함하는 반응 혼합물을 중합시키는 것을 포함한다. 대칭 폴리엔 및 비대칭 폴리엔 둘 모두를 갖는 구현예에서, 대칭 폴리엔은 구조 a), b), d), e), f), g), h), 및 이들의 조합으로 구성된 군으로부터 선택되고, 비대칭 폴리엔은 구조 c), i) 및 이들의 조합으로 구성된 군으로부터 선택된다. 대칭 폴리엔 및 비대칭 폴리엔 둘 모두를 갖는 구현예에서, 대칭 폴리엔은 구조 a), b), d), e), f), g), 및 h)로 구성된 군으로부터 선택되고, 비대칭 폴리엔은 구조 c), 및 i)로 구성된 군으로부터 선택된다.

일 구현예에서, 반응 혼합물은 추가로, 탄소-탄소 삼중 결합을 함유하는 적어도 1종의 화합물을 포함한다. 본 명세서에 참고로 편입된, WO2016/012534에 개시된 그와 같은 화합물을 참고한다. 본 발명은 또한, 본 명세서에 기재된 바와 같이, 에틸렌계 폴리머의 형성 방법을 제공하며, 여기서 대칭 폴리엔은 탄소-탄소 삼중 결합을 함유하는 적어도 1종의 화합물로 대체된다. 예를 들면, 본 명세서에 참고로 편입된, WO2016/012534에 개시된 그와 같은 화합물을 참고한다.

에틸렌계 폴리머 - 일 구현예에서, 에틸렌계 폴리머는 에틸렌, 및 대칭 폴리엔으로부터 유래된 결합된 화학기를 중합된 형태로 포함하는 변형된 저밀도 폴리에틸렌이다. 추가 구현예에서, 변형된 LDPE는, 변형된 LDPE의 중량을 기준으로, 2.0 wt% 미만, 추가로 1.0 wt% 미만의 다른 코모노머(들)를 포함한다. 본 발명은 또한 본 발명의 공정으로부터 형성된 에틸렌계 폴리머를 제공한다.

일 구현예에서, 에틸렌계 폴리머는 아래와 같이 적어도 1종의 구조를 포함한다:



(구조 I), 여기서 R₁ 및 R₂는 동일하고, H 또는 알킬로부터 선택되고, 바람직하게는 H 및 C₁-C₆ 그룹으로부터 선택되며, X는 하기로부터 선택된다: -(CR₂)_n- 여기서 각각의 R은, 독립적으로, H 또는 알킬 그룹이고, n은 1 내지 20이고; -(CR₂-CR₂-O)_n- 여기서 각각의 R은, 독립적으로, H 또는 알킬 그룹이고, n은 1 내지 20이다. 상기 구조에서, 표기법 "//////"는 에틸렌계 폴리머의 탄화수소 골격에서 공유 탄소-탄소 결합의 중심에서의 단절을 나타낸다.

일 구현예에서, 에틸렌계 폴리머는 폴리머 내에 편입된 탄소 원자 1000 mol당, 또는, 환언하면, 폴리머 내에 편입된 에틸렌 단위 500 mol당 0.015 mol 이상의 폴리엔을 반응된 형태로 포함한다. 일 구현예에서, 에틸렌계 폴리머는, 폴리머의 중량을 기준으로, 0.03 중량 퍼센트 이상의 폴리엔을 반응된 형태로 포함한다. 일 구현예에서, 에틸렌계 폴리머는 폴리머 내에 편입된 탄소 원자 1000 mol당, 또는, 환언하면, 폴리머 내에 편입된 에틸렌 단위 500 mol당 1 mol 이하, 또는 0.6 mol 이하, 또는 0.4 mol 이하, 또는 0.2 mol 이하의 폴리엔을 반응된 형태로 포함한다.

일 구현예에서, 에틸렌계 폴리머는 0.1 내지 100 g/10 min, 또는 0.1 내지 50 g/10 min, 또는 0.1 내지 30 g/10 min의 용융 지수 (I₂)를 갖는다. 일 구현예에서, 에틸렌계 폴리머는 0.3 내지 100 g/10 min, 또는 0.3 내

지 50 g/10 min, 또는 0.3 내지 30 g/10 min, 또는 0.5 내지 30 g/10 min, 또는 1.0 내지 10 g/10 min의 I_2 를 갖는다. 일 구현예에서, 에틸렌계 폴리머는 0.3 내지 100 g/10 min, 또는 1 내지 50 g/10 min, 또는 2 내지 20 g/10 min, 또는 2 내지 10 g/10 min의 I_2 를 갖는다. 일 구현예에서, 에틸렌계 폴리머는 1 내지 20 g/10 min의 I_2 를 갖는다. 일 구현예에서 에틸렌계 폴리머는 0.916 그램 / 입방 센티미터 (g/cc 또는 g/cm^3) 이상, 또는 0.917 g/cc 이상, 또는 0.918 g/cc 이상의 밀도를 갖는다. 일 구현예에서, 에틸렌계 폴리머는 0.940 g/cc 이하, 0.935 g/cc 이하, 또는 0.932 g/cc 이하의 밀도를 갖는다.

일 구현예에서, 에틸렌계 폴리머는 하기 관계를 충족시키는 G' 값을 갖는다: $G' (G' = 500 \text{ Pa}, 170^\circ\text{C에서}) \geq C + D \log(I_2)$, 여기서 $C = 167 \text{ Pa}$, $D = -90.0 \text{ Pa}/[\log(\text{dg/min})]$, I_2 는 용융 지수이다.

본 발명은 또한, 본 명세서에서 기재된 바와 같이, 본 발명의 에틸렌계 폴리머를 포함하는 조성물을 제공한다. 일 구현예에서, 조성물은 추가로, 0.954 g/cc 이하의 밀도를 갖는 에틸렌/ α -올레핀 인터폴리머를 포함한다. 일 구현예에서, 조성물은 추가로, 1종 이상의 특성, 예를 들면, 밀도, 용융 지수 (I_2), 용융 탄력성, 용융 강도, 중량 평균 분자량 ($M_w(\text{abs})$), 수 평균 분자량 ($M_n(\text{conv})$), 및/또는 다분산도 지수 ($M_w(\text{abs})/M_n(\text{conv})$)에서 본 발명의 에틸렌계 폴리머와 상이한 또 다른 에틸렌계 폴리머를 포함한다.

본 발명은 또한 본 발명의 조성물로부터 형성된 적어도 1종의 성분을 포함하는 물품을 제공한다. 일 구현예에서, 물품은 필름 또는 코팅물, 예를 들면, 압출 코팅물이다. 일 구현예에서, 물품은 필름이다. 또 다른 구현예에서, 물품은 코팅물이다. 일 구현예에서, 물품은 와이어 또는 케이블용 코팅물이다. 일 구현예에서, 와이어 또는 케이블은 전기 또는 전기통신 와이어 또는 케이블이다. 일 구현예에서, 물품은 코팅된 시트이고, 추가 구현예에서 시트는 금속, 종이, 또는 또 다른 폴리머 기재 또는 이들의 조합으로부터 선택된다. 추가 구현예에서, 코팅된 시트는 와이어 또는 케이블 구성에 사용된다. 또 다른 구현예에서, 코팅된 시트는 패키징 적용에 사용된다. 본 발명의 조성물은 본 명세서에서 기재된 바와 같은 2개 이상의 구현예의 조합을 포함할 수 있다. 본 발명의 물품은 본 명세서에서 기재된 바와 같은 2개 이상의 구현예의 조합을 포함할 수 있다.

고분지형 에틸렌계 폴리머를 제조하기 위해, 고압 자유 라디칼 개시된 중합 공정이 전형적으로 사용된다. 2개의 상이한 고압 자유 라디칼 개시된 중합 반응기 유형이 공지되어 있다. 제1 유형에서, 1종 이상의 반응 구역을 갖는 진탕된 고압증기멸균기 용기가 사용된다. 고압증기멸균기 반응기는 보통 개시제 및/또는 모노머 공급을 위한 몇 개의 주사 지점을 갖는다. 제2 유형에서, 1종 이상의 반응 구역을 갖는 재킷 달린 튜브가 반응기로서 사용된다. 적합한, 그러나 비제한적인, 반응기 길이는 100 내지 3600 미터 (m), 또는 1000 내지 2800 m일 수 있다. 어느 유형의 반응기에 대해서도, 반응 구역의 개시는 전형적으로 반응 개시제, 에틸렌, CTA (또는 텔로머), 또는 코모노머(들), 및 이들의 임의의 조합의 측면 주사로 정의된다. 고압 공정은 1종 이상의 반응 구역을 갖는 고압 증기멸균기 또는 관형 반응기, 또는 각각 1종 이상의 반응 구역을 포함하는, 고압증기멸균기 및 관형 반응기의 조합에서 수행될 수 있다. 일 구현예에서, 본 발명의 공정은 관형 반응기를 포함한 반응기 구성에서 발생한다.

CTA (시스템)는 분자량을 제어하기 위해 사용된다. 일 구현예에서, 1종 이상의 CTA (CTA 시스템)는 본 발명의 중합 공정에 첨가된다. CTA는 전형적으로 하기 그룹 중 적어도 하나를 포함한다: 알칸, 알켄, 알데하이드, 케톤, 알코올, 에테르, 에스테르, 메르캅탄 또는 포스핀. 추가 구현예에서, CTA는 적어도 알칸, 불포화된 탄화수소, 케톤, 알데하이드, 알코올 또는 에테르 그룹을 포함한다. 일 구현예에서, CTA는 포화된 탄화수소, 불포화된 탄화수소, 케톤, 알데하이드, 알코올 또는 에테르로부터 선택된다. 일 구현예에서, CTA는 하기 화합물 중 적어도 하나를 포함한다: 알칸, 알켄, 알데하이드 또는 케톤. 예시적인 CTA는, 비제한적으로, 프로필렌, 이소부탄, n-부탄, 1-부텐, 메틸 에틸 케톤, 아세톤, 아세트산에틸, 프로피온알데하이드, 이소파르(ISOPAR)-C, -E, 및 -H, 및 이소프로판올; 및 더 바람직하게는 프로필렌, 프로피온알데하이드, 부탄 및 이소부탄을 포함한다. 일 구현예에서, CTA 시스템은 1종 이상의 CTA를 포함한다. 일 구현예에서, CTA 시스템은 1종의 CTA를 포함한다. 일 구현예에서, 사용된 CTA의 양은 총 반응 혼합물의 중량을 기준으로 0.01 내지 10 wt%이다.

일 구현예에서, CTA 시스템(들)은 적어도 구역 1 및 구역 i에서의 중합에 첨가되며, 여기서 $i \geq 1$ 이고, 반응 구역 i는 반응 구역 1의 다운스트림이며, "반응 구역 i에 대한 누적 공급물에서의 CTA 시스템의 활성화"에 대한 "반응 구역 1에 대한 공급물에서의 CTA 시스템의 활성화"의 비 (Z_i/Z_1)는 1.0 이하, 바람직하게는 0.90 이하, 또는 0.82 이하, 또는 0.74 이하이다. 추가 구현예에서, (Z_i/Z_1)는 0.40 이상, 또는 0.45 이상, 또는 0.50 이상이다.

일 구현예에서, CTA 시스템(들)은 적어도 구역 1 및 구역 i에서의 중합에 첨가되며, 여기서 $i \geq 1$ 이고, 반응

구역 i 는 반응 구역 1의 다운스트림이며, "반응 구역 i 에 대한 누적 공급물에서의 CTA 시스템의 활성화"에 대한 "반응 구역 1에 대한 공급물에서의 CTA 시스템의 활성화"의 비 (Z_1/Z_i)는 0.90 이상, 또는 0.92 이상, 또는 0.95 이상, 또는 1.00 이상이다. 일 구현예에서, CTA 시스템(들)은 적어도 구역 1 및 구역 i 에서의 중합에 첨가되며, 여기서 $i \geq 1$ 이고, 반응 구역 i 는 반응 구역 1의 다운스트림이며, "반응 구역 i 에 대한 누적 공급물에서의 CTA 시스템의 활성화"에 대한 "반응 구역 1에 대한 공급물에서의 CTA 시스템의 활성화"의 비 (Z_1/Z_i)는 0.90 내지 1.40, 또는 0.90 내지 1.30, 또는 0.90 내지 1.20, 또는 0.92 내지 1.40, 또는 0.92 내지 1.30, 또는 0.92 내지 1.20, 또는 0.92 내지 1.10, 또는 0.92 내지 1.00, 또는 0.92 내지 0.98이다.

일 구현예에서, CTA 시스템(들)은 적어도 구역 1 및 구역 i 에서의 중합에 첨가되며, 여기서 $i \geq 3$ 이고, i 는 마지막 반응 구역 1이고, 반응 구역 1의 다운스트림이며, "반응 구역 i 에 대한 누적 공급물에서의 CTA 시스템의 활성화"에 대한 "반응 구역 1에 대한 공급물에서의 CTA 시스템의 활성화"의 비 (Z_1/Z_i)는 1.3 이하, 또는 1.2 이하, 또는 1.1 이하이다. 일 구현예에서, CTA 시스템(들)은 적어도 구역 1 및 구역 i 에서의 중합에 첨가되며, 여기서 $i \geq 3$ 이고, i 는 마지막 반응 구역 i 이고, 반응 구역 1의 다운스트림이며, "반응 구역 i 에 대한 누적 공급물에서의 CTA 시스템의 활성화"에 대한 "반응 구역 1에 대한 공급물에서의 CTA 시스템의 활성화"의 비 (Z_1/Z_i)는 0.1 이상, 또는 0.2 이상, 또는 0.3 이상이다. 일 구현예에서, 적용된 CTA 시스템의 전체 C_s 값은 130°C 및 1360 기압에서 모르타이어(Mortimer) 등에 의해 측정된 바와 같이 0.020 이하, 또는 0.010 이하 또는 0.006 이하, 또는 0.004 이하이다.

일 구현예에서, 공정은, 에틸렌이 반응기 패스당 부분적으로만 전환되거나 소비되기 때문에 에틸렌 효율을 개선시키는 고압 및 저압 재순환 루프를 포함한다. 전형적으로, 반응기 패스당 전환 수준은 20% 내지 40%이다. 일 구현예에서, 중합은 다중-구역 반응기, 및 에틸렌 대 CTA 비 및 그 결과 중합체 특성을 제어하기 위해 새로운 에틸렌을 공급하는 대체 위치를 사용하는, W02013/059042에 기재된 바와 같이 관형 반응기에서 발생할 수 있다. 새로운 에틸렌은 요망된 에틸렌 대 CTA 비를 달성하기 위해 다중 위치에서 동시에 첨가될 수 있다. 유사한 방식으로, 새로운 CTA 첨가 지점의 추가는 W02013/078018에 기재된 바와 같이 폴리머 특성을 제어하도록 주의하여 선택될 수 있다. 새로운 CTA는 요망된 CTA 대 에틸렌 비를 달성하기 위해 다중 위치에서 동시에 첨가될 수 있다.

메이크업 에틸렌, 메이크업 CTA, 및 메이크업 폴리엔의 첨가 지점 및 양은 공급물에서 및/또는 반응 구역에서 CTA 대 에틸렌 및 폴리엔 대 에틸렌의 요망된 비를 달성하도록 적절하게 제어될 수 있다. 일 구현예에서, 폴리엔 (분기제)은, 본 명세서에서 기재된 바와 같이, 대칭 디엔이고, 중합에 첨가된 에틸렌 및 대칭 디엔의 총 mol을 기준으로, 0.002 내지 0.300 mol%, 또는 0.005 내지 0.300 mol%의 양으로 중합에 첨가된다.

일 구현예에서, 중합은 2종의 반응기에서 발생한다. 일 구현예에서, 중합은 적어도 2종의 반응 구역을 갖는 1종의 반응기에서 발생한다. 일 구현예에서, 반응 구역 i 에 첨가되는, 질량 기준 폴리엔의 양과 비교하여 질량 기준 더 많은 폴리엔이 반응 구역 1에 첨가된다. 상기에서 사용된 바와 같이, 폴리엔의 양은 메이크업 공급물 (즉, 캐리-오버 폴리엔이 아님)에서 반응 구역에 첨가되는 폴리엔을 기준으로 결정된다. 일 구현예에서, 반응 구역 1에 첨가된 폴리엔의 농도와 비교하여 더 큰 농도의 폴리엔이 반응 구역 i 에 첨가된다. 예를 들면, 표 9의 kg 디엔/hr 양, 또는 표 6의 wt% 폴리엔 분포를 참고한다. 일 구현예에서, 반응 구역 i 에 첨가된 폴리엔의 농도와 비교하여 더 큰 농도의 폴리엔이 반응 구역 1에 첨가된다.

일 구현예에서, 폴리엔은 반응 구역 1 및 반응 구역 i 둘 모두에 첨가된다. 일 구현예에서 폴리엔은 반응 구역 1에 첨가되지 않는다. 폴리엔의 반응성 비 및 반응 구역 사이의 폴리엔의 분포에 따라, 각각의 반응 구역에서 에틸렌계 폴리머 내에 편입되는 폴리엔의 양은 달라질 수 있다.

일 구현예에서, 폴리엔은, 반응 구역 내로 공급되기 전, 2차 압축기의 압축 단계를 거쳐 공급된다. 일 구현예에서, 폴리엔은 폴리엔을 수용하는 각각의 반응 구역 내로 공급되기 전 2차 압축기의 압축 단계를 거쳐 공급된다. 또 다른 구현예에서, 폴리엔은 반응 구역 내로 직접 또는 반응 구역에 대한 공급물 내로 간접적으로 압축 단계를 거쳐 공급된다. 반응 및/또는 반응 구역 내로 공급 지점의 선택은, 비제한적으로, 가압된 에틸렌 및/또는 용매 중 폴리엔의 용해도, 가압된 에틸렌에서의 폴리엔의 축합, 및/또는 폴리엔의 초기 중합에 의한 예열기 오염을 포함하는 몇 개의 인자에 좌우된다.

일 구현예에서, 반응기에 공급된 총 에틸렌 중 폴리엔의 농도는, 반응기에 공급된 에틸렌의 총 mol을 기준으로, 0.2 mol% 미만, 또는 0.1 mol% 미만, 또는 0.05 mol% 미만, 또는 0.025 mol% 미만이다. 일 구현예에서, 제1 반응 구역에 공급된 에틸렌은 중합에 공급된 총 에틸렌의 적어도 10 퍼센트이다. 일 구현예에서, 제1 반응 구역에

공급된 에틸렌은 중합에 공급된 총 에틸렌의 10 내지 100, 또는 20 내지 80, 또는 25 내지 75, 또는 30 내지 70, 또는 40 내지 60%이다.

일 구현예에서, 에틸렌계 폴리머는 추가로, 1종 이상의 코모노머, 및 바람직하게는 1종의 코모노머를 포함한다. 코모노머는 α -올레핀, 비닐아세테이트, 아크릴레이트, 메타크릴레이트, 무수물, 비닐실란, 또는 이들의 조합을 포함하며, 각각은 전형적으로 20개 이하의 탄소 원자를 갖는다. 일 구현예에서, 에틸렌계 폴리머는, 폴리머의 중량을 기준으로, 90 초과, 추가로 92 초과, 및 추가로 93 초과,의 중합된 에틸렌을 포함한다. 일 구현예에서, 에틸렌계 폴리머는, 폴리머의 중량을 기준으로, 95 초과, 추가로 98 초과, 및 추가로 99 초과,의 중합된 에틸렌을 포함한다. 일 구현예에서, 에틸렌계 폴리머는 에틸렌 호모폴리머이다.

일 구현예에서, 폴리엔은 반응 구역의 유입구에서 자유 라디칼 개시제의 첨가 전 또는 첨가와 동시에 첨가된다. 바람직하게는, 폴리엔은, 폴리엔의 양호한 분산을 가능하게 하기 위해 자유 라디칼 개시제 첨가 전에 첨가된다. 자유 라디칼 개시제는 일반적으로 본 발명의 에틸렌계 폴리머를 제조하는데 사용된다.

자유 라디칼 개시제는 일반적으로 본 발명의 에틸렌계 폴리머를 제조하는데 사용된다. 자유 라디칼 개시제는, 본 명세서에서 사용된 바와 같이, 화학적 및/또는 방사선 수단에 의해 생성된 자유 라디칼을 지칭한다. 자유 라디칼 개시제는 환형 퍼옥사이드, 디아실 퍼옥사이드, 디알킬 퍼옥사이드, 하이드로퍼옥사이드, 퍼옥시카보네이트, 퍼옥시디카보네이트, 퍼옥시에스테르, 및 퍼옥시케탈을 포함하는 유기 퍼옥사이드를 포함한다. 바람직한 개시제는 t-부틸 퍼옥시 피발레이트, 디-t-부틸 과산화물, t-부틸 퍼옥시 아세테이트 및 t-부틸 퍼옥시-2-헥사노에이트, 또는 이들의 혼합물이다. 일 구현예에서, 이들 유기 과산화물 개시제는, 중합성 모노머의 중량을 기준으로, 0.001 내지 0.2 wt%의 양으로 사용된다. 일 구현예에서, 개시제는 적어도 1종의 반응 구역에 첨가되고, 개시제는 255℃ 초과, 또는 260℃ 초과,의 1초에서의 반감기 온도를 갖는다. 추가 구현예에서, 그와 같은 개시제는 320℃ 내지 350℃의 피크 중합 온도에서 사용된다. 추가 구현예에서, 개시제는 고리 구조에 편입된 적어도 1종의 과산화물 그룹을 포함한다. 그와 같은 개시제의 예는 TRIGONOX 301 (3,6,9-트리에틸-3,6,9-트리메틸-1,4,7-트리퍼록소난) 및 TRIGONOX 311 (3,3,5,7,7-펜타메틸-1,2,4-트리옥세판) (둘 모두 Akzo Nobel로부터 이용가능함), 및 United Initiators로부터의 HMCH-4-AL (3,3,6,6,9,9-헥사메틸-1,2,4,5-테트록소난)을 포함한다. 또한 WO 02/14379 및 WO 01/68723을 참고한다.

일 구현예에서, 본 명세서에 기재된 중합 공정의 경우, 각각의 반응 구역에 대한 최대 (또는 피크) 온도는 150℃ 내지 360℃, 또는 170℃ 내지 350℃, 또는 200℃ 내지 340℃이다. 추가 구현예에서, 메이크업 폴리엔 (즉, (이전의 반응 구역으로부터의) 캐리-오버 폴리엔을 포함하지 않는, 신규한 및/또는 재순환된 폴리엔)을 수용하는 각각의 반응 구역에 대한 최대 온도는 260℃ 내지 330℃, 또는 270℃ 내지 320℃, 또는 280℃ 내지 310℃이다.

일 구현예에서, 제1 반응 구역에서의 최대 온도(max. Temp.) > 각각의 차후 반응 구역에 대한 최대 온도. 일 구현예에서, 제1 반응 구역에서의 최대 온도는 300℃ 초과, 또는 310℃ 초과, 또는 320℃ 초과이다. 일 구현예에서, 제1 반응 구역에서의 최대 온도는 각각의 차후 반응 구역의 최대 온도보다 적어도 10℃, 또는 20℃, 또는 30℃ 더 크다. 일 구현예에서, 마지막 반응 구역에서의 최대 온도는 각각의 이전 구역의 최대 온도보다 낮다.

일 구현예에서, 반응기의 제1 유입구에서 측정된 중합 압력은 1000 bar 내지 3600 bar, 또는 1200 bar 내지 3500 bar, 또는 1500 내지 3400 bar, 또는 2000 내지 3200 bar이다. 일 구현예에서, 폴리엔은 반응 구역에 공급되기 전 "산소 제거 단계"를 거친다. 일 구현예에서, 폴리엔은 공급 용기에 저장되며, 여기서 공급 용기는 5.0 용적 퍼센트 미만의 산소를 포함하는 "헤드-스페이스 가스"를 갖는다. 일 구현예에서, 반응기로의 총 에틸렌-기반 공급물 흐름은 30 내지 400 톤/hr, 또는 50 내지 400 톤/hr, 또는 75 내지 400 톤/hr, 또는 10 내지 400 톤/hr이다.

일 구현예에서, 중합은 적어도 1종의 관형 반응기에서 발생한다. 에틸렌계 폴리머의 형성 방법은 본 명세서에서 기재된 바와 같은 2개 이상의 구현예의 조합을 포함할 수 있다. 본 발명의 조성물은, 비제한적으로, 안정제 (예를 들면, 산화방지제), 가소제, 정전기방지제, 안료, 염료, 핵제, 충전제, 슬립제, 발화 지연제, 가공 조제, 연기 억제제, 점도 조절제 및 향-차단제를 포함하는, 1종 이상의 첨가제를 포함할 수 있다. 폴리머 조성물은, 예를 들면, 본 발명의 폴리머의 중량을 기준으로, 10% 미만의, 1종 이상의 첨가제의 조합 중량을 포함한다. 본 발명의 조성물은 본 발명의 에틸렌계 폴리머에 더하여, 적어도 1종의 다른 폴리머를 포함할 수 있다. 본 발명의 폴리머와 블렌딩하기에 적합한 폴리머는 천연 및 합성 폴리머를 포함한다.

정의

반대로 설명되지 않는 한, 문맥으로부터 암시되거나 당해 분야에서 통상적인 모든 부 및 백분율은 중량을 기준으로 하며, 모든 시험 방법은 본원의 출원일 현재를 기준으로 한다. 용어 "포함하는", "갖는" 및 이들의 유도체는, 임의의 추가적인 성분, 단계, 또는 절차가 구체적으로 개시되든지 또는 그렇지 않든지 간에, 상기 임의의 추가적인 성분, 단계, 또는 절차의 존재를 배제하도록 의도되지 않는다. 조금의 의심도 회피하기 위해서, 용어 "포함하는"의 사용을 통하여 청구된 모든 조성물은, 반대되는 것으로 설명되지 않는 한, 폴리머성이든지 또는 그렇지 않든지 간에, 임의의 부가적인 첨가제, 애드버티브, 또는 화합물을 포함할 수 있다. 대조적으로, 용어 "필수적으로 이루어지는"은, 작동성에 필수적이지 않은 것들을 제외하고 임의의 연속하는 열거 범위로부터 임의의 다른 성분, 단계, 또는 절차를 배제한다. 용어 "이루어지는"은, 기술되거나 열거되지 않은 임의의 성분, 단계 또는 절차를 배제한다.

본원에 사용된 용어 "조성물"은, 이 조성물을 포함하는 물질의 혼합물 뿐만 아니라, 상기 조성물의 물질로부터 형성된 반응 생성물, 및 분해 생성물을 포함한다. 사용된 용어 "블렌드" 또는 "폴리머 블렌드"는, 둘 이상의 폴리머의 혼합물을 칭한다. 블렌드는 혼화성일 수 있거나 혼화성이 아닐 수 있다 (분자 수준에서 상 분리되지 않음). 블렌드는 상 분리되거나 그렇지 않을 수 있다.

용어 "폴리머"는, 동일한 유형이든지 또는 상이한 유형이든지 간에, 중합 모노머에 의해서 제조된 화합물을 칭한다. 따라서, 일반 용어 폴리머는, 용어 호모폴리머, 및 이하에서 정의된 용어 "인터폴리머"를 포함한다. 미량의 불순물이 폴리머 내로 및/또는 폴리머 내부에 혼입될 수 있다. 용어 "인터폴리머"는, 적어도 2개의 상이한 유형의 모노머의 중합에 의해서 제조된 폴리머를 칭한다. 일반 용어 인터폴리머는 (2개의 상이한 모노머로부터 제조된 폴리머를 칭하는) 코폴리머, 및 2개 초과 상이한 유형의 모노머로부터 제조된 폴리머를 포함한다.

용어 "에틸렌계 폴리머"는, 이 폴리머의 중량을 기준으로 다량의 중합된 에틸렌, 및 임의로 적어도 하나의 코모노머를 포함하는 폴리머를 칭한다. 용어 "에틸렌계 인터폴리머"는 이 인터폴리머의 중량을 기준으로 다량의 중합된 에틸렌, 및 적어도 하나의 코모노머를 포함하는 인터폴리머를 칭한다. 용어 "에틸렌계 코폴리머"는, 이 인터폴리머의 중량을 기준으로 다량의 중합된 에틸렌, 및 유일한 모노머 유형으로 코모노머를 포함하는 코폴리머를 칭한다.

용어 "프로필렌계 폴리머"는, 이 폴리머의 중량을 기준으로 다량의 중합된 프로필렌, 및 임의로 적어도 하나의 코모노머를 포함하는 폴리머를 칭한다.

본원에 사용된 용어 "폴리엔"은, 둘 이상의 탄소-탄소 이중 결합을 갖는 다중불포화 화합물을 칭한다.

본원에 사용된 용어 "CTA 시스템"은, 둘 이상의 반응기 또는 반응 구역을 갖는 반응기 시스템에 사용된, CTA의 유형 및 양을 칭한다.

본원에 사용된 용어 "모노머성 CTA", 약어 mCTA는, 130°C 및 1360 atm에서 모터머에 의해 측정된 ≥ 0.10 의 사슬 이동 활성 (Cs) 값을 갖는 하나 이상의 작용기를 가지며 하나 이상의 탄소-탄소 이중 결합을 갖는 다작용성 화합물을 칭한다. mCTA의 예가 본원에 나열되어 있다. mCTA에는 탄화수소 올레핀, 예컨대 1-부텐 및 프로필렌이 포함되지 않는다. 예를 들면, mCTA에는 C_3 - C_{20} 불포화 탄화수소가 포함되지 않는다.

본원에 사용된 용어 "유변성 개질제"는, 폴리머 내로 혼입된 경우에 폴리머의 유변성을 변화, 예를 들면, G' 및/또는 용융 강도를 증가시킬 수 있는, 본원에 기재된 폴리엔을 칭한다. 전형적인 유변성 개질제는 대칭 및 비대칭 폴리엔, 및 mCTA를 포함한다. 본원에 사용된 "BA"로 약칭된 용어 "분지제"는, 폴리머 중에 H- 또는 T-분지를 형성시킬 수 있는 성분을 칭하는데, 상기 분지 형성에 의해 폴리머의 유변성이 개질, 예를 들면, G' 및 용융 강도가 증가한다. 전형적인 BA는 비대칭/대칭 폴리엔 및 mCTA를 포함한다. 본원에 사용된 용어 "커플링제"는, 2개 폴리머 분자 사이에 H-분지를 형성시킬 수 있는 성분을 칭하는데, 상기 분지 형성에 의해 폴리머의 유변성이 개질, 예를 들면, G' 및 용융 강도가 증가한다.

본원에 사용된 용어 "알킬"은, 포화된 선형, 고리형 또는 분지형 탄화수소 기를 칭한다. 적합한 알킬 기의 비제한적인 예는 예를 들면 메틸, 에틸, n-프로필, i-프로필, n-부틸, t-부틸, i-부틸 (또는 2-메틸프로필) 등이 포함된다. 한 구현예에서, 알킬은 1 내지 20개의 탄소 원자를 갖는다.

용어 "고압 중합 공정"은, 적어도 1000 bar (100 MPa)의 고압에서 수행된 유리 라디칼 중합 공정을 칭한다.

본원에 사용된 용어 "공급물" 또는 "공급 스트림"은, 입구에서 반응 구역으로 첨가된 구성 및/또는 재이용된 성분을 칭한다. 공급물은 mCTA, 폴리엔 또는 에틸렌으로 이루어질 수 있고, mCTA, 폴리엔 또는 에틸렌을 포함하거나, mCTA, 폴리엔 및 에틸렌을 포함할 수 있다. 본 명세서에서 사용된 용어 "공급물 성분(들)"은, 반응 구역에

대한 입구에서 반응 구역으로 첨가된 성분(들)을 칭한다.

본원에 사용된 용어 "에틸렌 공급물" 또는 "에틸렌 공급 스트림," 또는 "에틸렌계 공급물"은, 반응 구역에 대한 입구에서 반응 구역으로 첨가된 구성 에틸렌 및/또는 재이용된 에틸렌 및 다른 반응물(들)을 칭한다. 전형적으로 공급물은 공급 스트림 내 모든 성분의 총 물을 기준으로 다량의 몰량을 함유한다.

본원에 사용된 용어 "측면 스트림" 또는 "측면 공급 스트림"은, 연속 반응 구역으로의 에틸렌-풍부 공급 스트림 (전형적으로 스트림 내 성분의 총 중량을 기준으로 다량의 중량% 에틸렌)을 칭한다.

반응물과 관련하여 본원에 사용된 용어 "구성" (즉, "구성 에틸렌", "구성 CTA", "구성 모노머성 사슬 이동제" 등)은, 높은 중합 공정에서 전환되고/되거나 소실된 반응물을 보충하는데 필요한 반응물의 공급 스트림을 칭한다. 본원에 사용된 용어 "재이용 스트림"은, 재이용된 에틸렌, 및 임의로, 반응기로부터 배출된 후에 폴리머로부터 분리되고 각각의 반응 구역에 대한 입구에서 하나 이상의 반응 구역으로 공급되는 다른 반응물 및/또는 다른 성분을 칭한다.

본원에 사용된 용어 "반응기 구성" (또는 "반응기 시스템")은, 중합시키고 폴리머를 단리시키는데 사용된 구성 요소 (장치)를 칭한다. 그와 같은 구성요소/장치에는 하나 이상의 반응기, 2차 압축기, 1차 압축기, 및 부스터 압축기가 포함되지만 이것들로 제한되지 않는다.

본원에 사용된 용어 "반응 구역"은, 중합 반응이 유리 라디칼, 및/또는 유리 라디칼로 분해되고/되거나 유리 라디칼을 생성시키는 성분을 첨가하여 개시 또는 재개시되는 반응기 구역을 칭한다. 전형적으로, 반응 매질은, 반응기 주위의 재킷을 통하여 흐르는 열 전달 매질에 의해 가열 및/또는 냉각된다. 반응 구역은 또한 구성 에틸렌 및/또는 유리 라디칼, 또는 유리 라디칼로 분해되고/되거나 유리 라디칼을 생성시키는 성분을 첨가하여 개시될 수 있다. 본원에 사용된 용어 "제1 반응 구역"은, 중합이 라디칼, 또는 라디칼로 분해되고/되거나 라디칼을 생성시키는 성분을 첨가하여 개시되는 제1 반응기 구역을 칭한다. 제1 반응 구역은, 구성 및/또는 재이용된 에틸렌, 라디칼, 및/또는 라디칼로 분해되고/되거나 라디칼을 생성시키는 성분의 새로운 공급물이 존재하는 지점에서 정지된다. 본원에 사용된 용어 "차후 반응 구역" 또는 "연속 반응 구역"은, 이전 반응기 구역으로부터 에틸렌 및 폴리머를 수용하는 반응기 구역을 칭하며, 여기서 라디칼, 및/또는 라디칼로 분해되거나 라디칼을 생성시키는 성분이, 차후 (또는 연속) 반응기 구역의 입구에서 첨가된다. 차후 (또는 연속) 반응 구역은, 구성 및/또는 재이용된 에틸렌, 라디칼, 및/또는 라디칼로 분해되고/되거나 라디칼을 생성시키는 성분의 새로운 공급물이 존재하는 지점에서 정지된다; 그러나, n번째 반응 구역은 반응기 시스템의 압력 조절 장치의 위치에서 정지된다. 차후 (또는 연속) 반응 구역의 수는 (i-1)이고, 여기서 i는 반응 구역의 총 수이다.

본원에 사용된 용어 "주입 지점"은, 공급 스트림이 장치로 첨가되는 (중합 공정에 사용된) 장치의 입구 위치를 칭한다.

본원에 사용된 용어 "사슬 이동 상수" 및 "사슬 이동 계수," C_s 값은, "에틸렌 증폭 속도"에 대한 "사슬 이동 속도"의 비를 칭한다. 실험 부문에서 제공된 모터머 참고 문헌을 참고한다. 본원에 사용된 용어 "사슬 이동 활성"은, 사슬 이동 상수 (C_s)와 곱한 각각의 적용된 CTA 성분의 몰 농도의 합을 칭한다. 사슬 이동 상수 (C_s)는, 1360 atm의 기준 압력 및 130°C의 기준 온도에서 측정된 반응 속도 k_s/k_p 의 비이다. 실험 부문에서 제공된 모터머 참고 문헌을 참고한다. 본원에 사용된 용어 "CTA 시스템의 활성"은, CTA 시스템 내 각각의 CTA에 대한 C_s 값과 CTA 농도의 곱의 합을 칭한다 (방정식 B 참고).

부스터 압축기 (부스터)는, a) LPS (저압 분리기)로부터 비롯되는 저압 재이용물, 및 b) 임의로, 재이용된 압축기 패킹 누출물을, 각각 1차 압축기의 측면 입구에서 요구된 압력 수준으로 압축시키는 장치이다. 부스터 압축기는 단일 또는 다수의 압축기 프레임으로 이루어질 수 있으며, 잠재적으로 1차 압축기 프레임(들)과 조합될 수 있다. 1차 압축기 (1차)는, a) 유입되는 구성 에틸렌, 및/또는 b) 부스터로부터 비롯되는 저압 재이용물, 및/또는 c) 재이용된 압축기 패킹 누출물을 각각 하이퍼 압축기의 측면 입구로 공급하는데 필요한 압력 수준으로 압축시키는 장치이다. 1차 압축기는 단일 또는 다수의 압축기 프레임으로 이루어질 수 있으며, 잠재적으로 부스터 압축기 프레임(들)과 조합될 수 있다. 하이퍼 압축기 (하이퍼), 또는 2차 압축기는 a) HPR (고압 재이용물)로부터 비롯되는 에틸렌, 및/또는 b) 1차 압축기를, 각각 이것의 입구 압력 설정점에서 반응기로 공급하는데 필요한 압력 수준으로 압축시키는 장치이다. 하이퍼 압축기는 플런저 왕복운동형 압축기를 포함하며, 단일 또는 다수 압축기 프레임(들)으로 이루어질 수 있다. 각각의 장치에 대하여, 압축은 중간 냉각과 조합될 수 있다.

시험 방법

밀도 - 밀도를 측정할 샘플을 ASTM D4703 부록 A: 방법 C에 따라 제조하였다. 샘플을 5분 동안 190℃ 및 3,000 psi에서, 2분 동안 15 tons을 압축시킨 다음, 압력 하에서 15℃/min에서 냉각시켰다. ASTM D792 방법 B를 사용하여, 시험 전에, 40시간 동안 23℃ 및 50% 상대 습도에서 처리한 후에 밀도 측정을 수행하였다.

용융 지수 - 용융 지수, 또는 I₂를 ASTM D 1238, 조건 190℃/2.16 kg에 따라 측정하였고, g/10 min으로 기록하였다. I10을 ASTM D 1238, 조건 190℃/10 kg에 따라 측정하였고, g/10 min로 기록하였다.

유변학적 G' - G' 측정에 사용된 샘플을, 압축 성형 플라스크로부터 제조한다. 알루미늄 호일 조각을 백(back) 플레이트 위에 놓고, 형판(template) 또는 금형을 상기 백 플레이트 맨 위에 놓는다. 대략 12g의 수지를 금형 내에 놓고, 두 번째 조각의 알루미늄 호일을 상기 수지 및 금형 위에 놓는다. 그 후, 제2 백 플레이트를 알루미늄 호일의 맨 위에 놓는다. 전체를 하기 조건에서 작동되는 압축 성형 프레스 내로 넣는다: 150℃ 및 10 bar에서 3분에 이어, 150℃ 및 150 bar에서 1분에 이어, 150 bar에서 실온으로의 "1.5분" 켄치 냉각. 25 mm 디스크를, 압축 성형된 플라스크로부터 압형시킨다. 디스크 두께는 대략 2.0 mm이다.

G'를 결정하기 위한 유변성 측정은 170℃ 및 10%의 변형률에서 질소 환경에서 수행된다. 압형시킨 디스크를, 적어도 20분 동안 170℃에서 예열시킨 ARES-1 (Rheometrics SC) 레오미터 오븐에 위치한 2개의 "25 mm" 평행 플레이트 사이에 놓고, "25 mm" 평행 플레이트의 갭을 1.65 mm로 서서히 감소시킨다. 그 후, 샘플을 이 조건에서 정확히 5분 동안 그대로 둔다. 그 후, 오븐을 개방시키고, 플레이트 가장자리 근방의 과량의 샘플을 주의깊게 제거하고(trimmed), 오븐을 닫는다. 상기 샘플의 저장 탄성계수 (G') 및 손실 탄성계수 (G'')를, 100 내지 0.1 rad/s (0.1 rad/s에서 500 Pa 미만의 G'' 값을 얻을 수 있는 경우에) 또는 100 내지 0.01 rad/s의 감소되는 주파수 스위프(sweep)에 따라 작은 진폭의, 진동 전단을 통하여 측정한다. 각각의 주파수 스위프에 대해서는, 주파수 데케이드(decade) 당 1- 점 (대수적으로 이격된)을 사용한다.

로그-로그 눈금 위에 데이터를 도식화한다 (G' (Y-축) 대(versus) G'' (X-축)). Y-축 눈금은 범위 10 내지 1000 Pa에 걸치는 반면, X-축 눈금은 범위 100 내지 1000 Pa에 걸친다. G''가 200 내지 800 Pa인 (또는 적어도 4개의 데이터 점을 사용하는) 영역 내 데이터를 선택하도록 Orchestrator 소프트웨어를 사용한다. 데이터를 핏(fit) 방정식 $Y = C1 + C2 \ln(x)$ 을 사용하여 로그 다항식 모델로 핏팅시킨다. Orchestrator 소프트웨어를 사용하여, G'' = 500 Pa에서의 G'는 외삽에 의해 결정된다. G'' = 500 Pa에서의 G'가 보고된다.

겔 함량 측정 - 장치는, "150 mm 리본 다이 (캐스트 필름 다이)", CR-8 권취 유닛, 에어 나이프, 및 FS-3 라인 스캔 카메라 (50 마이크론 해상도; 독일 58454 비텐 펠트 36에 위치한 OCS Optical Control Systems GmbH Hullener로부터 입수가능함, 또는 등가물)를 구비한 4구역 실험실 압출기, 모델 OCS ME 20으로 이루어진다. 필름 제조를 위한 재료 특이적인 설정: 실린더 및 다이 내 가열 구역에 대한 온도 설정은, 하기와 같이 2개 그룹에서 MI-범위에 따라 에틸렌계 폴리머에 대하여 결정된다: 그룹 1: MI-범위 1.5-3 g/10 min (190℃/2.16 kg), 온도: 160(제1 구역)/180/180/180/180℃(다이). 그룹 2: MI-범위 3-6 g/10 min (190℃/2.16 kg), 온도: 150/150/150/150/150℃. 사전설정된 파라미터: 회전 속도 (축): 70 rpm; 후퇴(haul-off) 속도: 4 m/min; 캐스트 필름 두께는 76 $\mu\text{m} \pm 5 \mu\text{m}$ 이다. 한 분석에서 50 구획(parcel)이 검사되는데, 여기서 1 구획은 76 μm 의 필름 두께에 대하여 "0.324 m²" 표면적에 상응하는, 필름의 "24.6 cm³" 용적으로 정의된다. 분석: GI200 = "각각의 구획에서 직경 200 μm 초과인 모든 겔의 면적"의 50 구획의 평균 합계. 겔의 직경은 대등한 면적을 갖는 원의 직경으로 측정된다.

실험

ZI 및 Zi에 대한 계산: "반응기 구역 i에서 CTA j의 반응기 구역 몰 농도 ([CTA]_{ji})"는, "반응기 구역 1 내지 i로 주입된 에틸렌의 총 몰 량"으로 나눈 "반응기 구역 1 내지 i로 주입된 CTA의 총 몰 량"으로 정의된다. 이 관계식이 하기 방정식 A에 나타나 있는데, 여기서 j = 1 내지 n_{성분}, 상기 n_{성분}은 CTA 시스템 내 CTA 성분의 총 수

$$[CTA]_{ji} = \frac{\sum_{k=1}^i n_{CTA,ki}}{\sum_{k=1}^i n_{ethk}}$$

이다. (방정식 A). 방정식 A에서, j ≥ 1, n_{CTA, ji}는 i번째 반응기 구역으로 주입된 j번째 CTA의 몰 량"이며, n_{ethi}는 i번째 반응기 구역에 주입된 에틸렌의 몰 량"이다. I가 1 내지 n이고 n이 반응 구역의 총 수인 "반응기 구역 i에서 CTA (시스템)의 이동 활성" (Zi)은, 사슬 이동 활성 상수 (Cs)와 곱한 "반응기 구역에서 각각의 CTA의 반응기 구역 몰 농도의 합"으로 정의된다. Cs는 기준 압력 (1360 atm) 및 기준 온도 (130℃)에

서 반응 속도 k_s/k_p 의 비이다. 이 관계식은 하기 방정식 B로 표시된다: $Z_i = \sum_{j=1}^{n_{\text{성분 } i}} [CTA]_{ji} \cdot C_{s,j}$ (방정식 B). 방정식 B에서, $[CTA]_{ji}$ 는 반응 구역 i에 대한 누적 공급물에서의 CTA 성분 j의 농도이고 (방정식 A에 정의된 바와 같음); $C_{s,j}$ 는 CTA 성분 j의 C_s 값이고, j는 1 내지 $n_{\text{성분 } i}$ 이고, 여기서 $n_{\text{성분 } i}$ 는 반응기 구역 i에서 CTA 성분의 총 수이다. 반응 구역 i에 대한 누적 공급물의 CTA (시스템)의 활성화에 대한 제1 반응 구역 (Z_1)에 대한 공급물의 CTA

$$\frac{Z_1}{Z_i} = \frac{\sum_{j=1}^{n_{\text{성분 } 1}} [CTA]_{j1} \cdot C_{s,j}}{\sum_{j=1}^{n_{\text{성분 } i}} [CTA]_{ji} \cdot C_{s,j}}$$

(시스템)의 활성화의 비 (Z_1/Z_i)는 방정식 C에 나타나 있다: (방정식 C). 130°C 및 1360 atm에서 모르타이머에 의해 유도된, 일부 사슬 이동제에 대한 사슬 이동 상수 (C_s) 값은 표 1에 나타나 있다.

표 1

	C_s , 130°C, 1360 atm	(0.8- 0.2*log(C_s))	(0.75- 0.2*log(C_s))		C_s , 130°C, 1360 atm	(0.8- 0.2*log(C_s))	(0.75- 0.2*log(C_s))
메탄올	0.0021	1.34	1.29	프로필렌	0.0122	1.18	1.13
프로판	0.00302	1.30	1.25	이소프로판올	0.0144	1.17	1.12
에틸아세테이트	0.0045	1.27	1.22	부탄-1	0.047	1.07	1.02
n-부탄	0.005	1.26	1.21	아세톤	0.0168	1.15	1.10
이소부탄	0.0072	1.23	1.18	MEK	0.06	1.04	0.99
에탄올	0.0075	1.22	1.17	PA	0.33	0.09	0.85
사이클로헥산	0.0095	1.20	1.15	n-부탄타올	5.8	0.65	0.60

*상기 표에서, C_s 값은 언급된 CTA만을 함유하는 CTA 시스템에 대한 것이다. 표 1에서, C_s -값은 하기 참고 문헌 2, 3 및 4에서 130°C 및 1360 atm에서 모르타이머에 의해 측정되고 Z_1/Z_i 비에 대한 계산된 경계 값이다. C_s 값은 언급된 CTA만을 함유하는 CTA 시스템에 대한 것이다. 참고 문헌 2. G. Mortimer; Journal of Polymer Science: Part A-1; Chain transfer in ethylene polymerization; Vol 4, p 881-900 (1966). 참고 문헌 3. G. Mortimer; Journal of Polymer Science: Part A-1; Chain transfer in ethylene polymerization. Part IV. Additional study at 1360 atm 및 130°C; Vol 8, p1513-1523 (1970). 참고 문헌 4. G. Mortimer; Journal of Polymer Science: Part A-1; Chain transfer in ethylene polymerization. Part VII. Very reactive and depletable transfer agents; Vol 10, p163-168 (1972). See also 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. 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. 압력의 효과, Vol 8, p1543-1548 (1970). 사슬 이동 활성화 및 코 모노머 반응성 도표 데이터는 하기에 기재되어 있다: P. 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 depletable transfer agents, Vol 10, pp. 163-168 (1972).

단 하나의 CTA가 전체 반응기 시스템에 사용되는 경우에, 방정식 B 및 C는 각각 하기 방정식 D 및 E로 간편화된다:

$$Z_i = [CTA]_i \cdot C_s \quad (\text{방정식 D}), \quad \frac{Z_1}{Z_i} = \frac{[CTA]_1 \cdot C_s}{[CTA]_i \cdot C_s} = \frac{[CTA]_1}{[CTA]_i} \quad (\text{방정식 E}).$$

다중 CTA-시스템에 대하여, 평균화된 C_s -값은 하기 방정식을 사용하여 계산될 수 있다: $cs(\text{평균화된}) = \sum_1^n \frac{[CTA]_s \cdot C_{s_s}}{\sum_1^n ([CTA]_s + C_{s_s})} * C_{s_n}$ (방정식 F).

다중 CTA-시스템에 대하여, 평균화된 C_s -값은 하기 방정식을 사용하여 계산될 수 있다: $cs(\text{평균화된}) = \sum_1^n \frac{[CTA]_s \cdot C_{s_s}}{\sum_1^n ([CTA]_s + C_{s_s})} * C_{s_n}$ (방정식 F).

계산 예 (프로필렌 농도 = 3400 mol-ppm; 프로필렌에 대한 C_s 값 = 0.0122; PA 농도 = 1650 mol-ppm; PA의 C_s 값 = 0.33):

$$Cs(\text{평균화된}) - [(3400\text{mol-ppm} \times 0.0122 \times 0.0122) + (1650\text{mol-ppm} \times 0.33 \times 0.33)] = 0.31.$$

$$(3400\text{mol-ppm} \times 0.0122 + 1650\text{mol-ppm} \times 0.33)$$

중합 모의실험 모델

반응 식 및 속도론이 적용된 중합 모의실험 모델은 하기 고토(Goto) 등의 참고 문헌에 기재되어 있다. 다른 반응기 및 생성물 모델링 프레임워크는, 미국 메사추세츠 벨링턴에 위치한 Aspen Plus of Aspen Technology, Inc.; 및 독일 래스터에 위치한 PREDICI of Dr. Wulkow Computing in Technology GmbH (CiT)를 통하여 입수가 가능하다. 이러한 모델 프레임워크에 의해 예측된 공정 및 생성물 응답은 반응기 파라미터, 및 적용된 반응 식 및 속도 파라미터에 의해 결정된다. 적용된 반응 식 및 속도 파라미터는 이하에 기재되어 있다. 각각의 잘 교반된 오토클레이브 반응 구역에 대해서는 하나의 계산 셀이 사용될 수 있다. 각각의 관형 반응 구역에 대해서는, 관형 반응 구역을 통한 압력, 온도 및 농도 프로파일을 정확히 나타내는데 충분한 계산 셀이 사용되어, 모의실험된 결과에 기록된 대로, 모의실험된 생성물 및 공정 결과는 더 많은 셀을 첨가하여도 변화되지 않는다. 중합 모의실험은 하기 참고 문헌에 기재된 대로 고토 LDPE 모의실험 모델을 사용하여 수행되었다: *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)*. 고토 등에 의해 사용된 반응속도 데이터는, 하기 참고 문헌에 기재된 대로 가변되는 온도, 압력 및 폴리머 농도에서 수행된 고압 유리 라디칼 폴리에틸렌 중합 실험으로부터 얻어졌다: *K. Yamamoto, M. Sugimoto; Rate constant for long chain-chain branch formation in free-radical polymerization of ethylene; J. Macromol. Science-Chem., A13 (8), pp. 1067-1080 (1979)*. 하기 기본 반응 단계가 고토 등의 참고 문헌에 기재되어 있다: i) 에틸렌 증폭, ii) 라디칼 정지, iii) 백바이팅(backbiting) 또는 SCB 형성, iv) 폴리머로의 이동 또는 LCB 형성, v) 비닐 형성으로 이어지는 2차 라디칼의 베타(beta) 제거, 및 vi) 비닐리텐 형성으로 이어지는 3차 라디칼의 베타 제거. 주 반응에 대한 반응속도 데이터에 대해서는 하기 표 2를 참고하는데, 여기서 k_0 는 사전-지수(pre-exponential) 또는 주파수 인자이고; E_a 는 온도 의존성을 반영하는 활성화 에너지이고; ΔV 는 압력 의존성을 반영하는 활성화 용적이다. 백바이팅에 대한 k_0 , E_a 및 ΔV 값을 제외하고, 압력 및 온도 조건의 함수로서, 고압 폴리에틸렌 내 (C13 NMR 기술에 의해 분석될 수 있는) 메틸 분지 수준을 더욱 잘 반영하도록 최적화된 모든 반응속도 상수는 고토 등의 참고 문헌으로부터 비롯된다.

표 2. 주 반응에 대한 반응속도 상수

반응	k_0	E_a	ΔV
단위	m ³ /hr/kmol	cal/mol	cc/mol
증폭	5.63E+11	10520	-19.7
정지	3E+11	3000	13
백바이팅	2.6E+12	12130	-14
폴리머로의 이동	1.75E+12	14080	4.4
2차 라디칼의 베타 제거	5.82E+11	15760	-22.6
4차 라디칼의 베타 제거	8.51E+10	14530	-19.7

선택된 CTA에 대한 반응속도 데이터가 하기 표 3에 제시되어 있다. 반응속도 상수는 모티머 (아래의 참고 문헌 참고)에 의해 측정된, C_s 값에 대한 반응속도 상수 (k_s/k_p), 및 고토 등에 의해 제시된 에틸렌 증폭 반응속도(표 1 참고)의 도움으로 계산되었다.

반응속도 r_1 및 r_2 반응성 비를 배정함으로써 폴리엔이 설명되고, 모델화되었다 (하기 표 3 및 4 참고). 반응속도 r_1 및 r_2 반응성 비를 정의에 의해 이들의 온도 (E_a) 및 압력 (ΔV) 의존성에 대하여 에틸렌 증폭 반응속도에 연결시킨다. 모의실험에서는, 폴리엔이 추가적인 사슬 이동 활성을 나타내지 않음이 가정되었다. 또한, 총 소비, 혼입 및 H-분지 (분자 간 및 분자 내) 형성에 대해서는, 하나의 작용기의 혼입 후에, 다른 작용기의 반응성이 영향받지 않음이 가정되었다. 실제로, 제2 작용기의 반응성은 폴리머 분자 내 폴리엔의 1차 작용기를 통하여 폴리엔을 혼입시킨 후에 감소될 것이다. 그러나, 이 가정은 하기 표 4 내지 6에 기재된 대로, 이 연구의 제1 부분에는 영향을 미치지 않을 것이다.

이 연구는 레올로지성 특성의 향상, 및 반응기 및 예열기 오염 및 최종 생성물에서 겔 형성의 방지 또는 감소와 관련하여, 폴리엔의 사용 및 적용을 최적화하기 위한, 제1 작용기의 반응을 통한 폴리엔의 최적의 편입 및 위치 결정에 초점을 두고 있다. 연구의 제1 파트에서 시뮬레이션된 반응기 구성에 속하는 온도 프로파일의 예가 도 8

에서 확인될 수 있다. 실제의 중합 결과 및 이들의 시뮬레이션을 포함하는 연구의 제2 파트는 형성된 폴리머의 용융 강도 및 G'를 증가시키기 위해, 폴리머에 레올로지 조절제의 편입, 및 H-분지로의 전환에 초점을 두고 있다. 형성된 H-분지의 최종 영향은 분자 위상기하학에서 그것의 "빌드-인(build-in) 순서" 및 위치에 좌우될 것이다. 용융 강도에 대한 H-분지 형성의 영향은 아래와 같을 것이다: (1) 분자내 H-분지 형성으로 무시할만함, (2) 2개의 작은 폴리머 분자 사이에 분자간 H-분지 형성이 낮음, 및 (3) 2개의 거대 분자 사이에 분자간 H-분지 형성이 상당함. 분자간 및 분자내 H-분지 비는 한 유형의 폴리엔에 대해 일정한 반면, (2)는 폴리엔을 추가의 하향 반응 구역(들)에 공급함으로써 촉진되며, (3)은 전방 반응 구역(들)에 폴리엔을 더 공급함으로써 촉진되는 것으로 추정된다.

표 3: 선택된 CTA 및 폴리엔 (이작용성 성분)에 대한 반응속도 상수

성분	개질제로의 사슬 이동			반응성 비	
	Kao m ³ /hr/kgmol	Ea 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
프로피온알데하이드 (CTA)	1.07E+11	9720	-8.4	0.00	0.00
이소부탄 (CTA)	3.51E+11	14020	-16.7	0.00	0.00

표 4: 폴리엔 (이작용성 모델 성분)에 대한 반응성 비

		반응성 비		
		r _{1B} /r _{1A}	r ₁ (k ₁₁ /k ₁₂)	r ₂ (k ₂₂ /k ₂₁)
Sym 바이-아크릴레이트	길함 A	1	0.08	12.50
	길함 B		0.08	12.50
Asym-아크릴레이트	길함 A	5	0.08	12.50
	길함 B		0.40	2.50
Sym HC 디엔	길함 A	1	1	1
	길함 B		1	1
BDMA	길함 A	1	0.08	12.50
	길함 B		0.08	12.50
PPG-AEMA	길함 A	1	0.08	12.5
	길함 B		0.4	2.5

Sym 비-아크릴레이트 = 대칭 비-아크릴레이트; Aaym-아크릴레이트 = 비대칭 비-아크릴레이트; Sym HC 디엔 = 대칭 탄화수소 디엔.

BDMA = 1,4-부탄디올 디메타크릴레이트. PPG-AEMA = 폴리(프로필렌 글리콜) 알릴 에테르 메타크릴레이트.

연구 1 - 모의실험된 중합 (비교예 및 실시예)

흐름도, 및 CTA 및/또는 폴리엔 공급물 분배의 설명 - 개요

이하에 설명된 도 2, 3 및 4에서의 흐름도에서 언급된 것 이외에, 폴리엔 공급물은, 측면 스트림(20) 및/또는 (21), 및/또는 전면 스트림(9)으로 공급된 주 압축 스트림 위에 임의로 자유롭게 분배되고/되거나 상기 측면 스트림(20) 및/또는 (21), 및/또는 전면 스트림(9) 위에 분배될 수 있다. 폴리엔 스트림(6)은 하이퍼 압축기의 입구(들), 중간단계(들), 출구(들)에서 및/또는 반응 구역 내로 직접 공급될 수 있다. 또한, 폴리엔은 1차 및/또는 부스터 압축기 시스템의 입구, 출구 또는 중간단계에서 임의로 투입될 수 있다.

각각의 중합에 대하여, 반응기에서, 중합은 유리 라디칼 개시 시스템의 도움으로 개시되며, 각각의 반응 구역의 입구에서 주입되고/되거나 활성화된다. 각각의 반응 구역 내 최대 온도는, 각각의 반응 구역의 시작점에서 개시 시스템의 농도 및/또는 공급량을 조절하여 설정 점에서 조절된다. 반응을 완료하고 다수의 냉각 단계를 적용한 후에, 반응 혼합물을 (10)에서 탈압시키고/시키거나 냉각시키고, 고압 분리기(HPS)에서 분리시킨다. HPS는 반응 혼합물을, 소량의 왁스 및/또는 동반된 폴리머를 함유하는 에틸렌 풍부 스트림(15), 및 폴리머 풍부 스트림(11)으로 분리시키는데, 상기 스트림(11)은 추가 분리를 위해 LPS로 보내진다. 에틸렌 스트림(15)을 냉각시키고 스트림(17)에서 정화시킨다. 스트림(16)은 불순물 및/또는 불활성물을 제거하기 위한 퍼지 스트림이다. LPS에서 분리된 폴리머는 (12)에서 추가로 처리된다. LPS에서 제거된 에틸렌(13)은 부스터 압축기로 공급되고, 여기서 압축 동안 응축가능한 물질, 예컨대 용매, 윤활유 및 기타 것들이 수집되고 스트림(14)을 통하여 제거된다. 부스터의 배출물을 구성 에틸렌 스트림(1)과 합하고, 1차 압축기에 의해 추가로 압축시킨다.

비교 실시예 10 및 11 및 본 발명의 실시예 1 및 2에 사용된 흐름 선도의 설명 - 도 1은 100/0/0/0의 에틸렌 공급물 분포를 갖는 관형 반응기를 함유하는 시뮬레이션된 고압 중합 플랜트의 흐름도를 도시한다. 스트림 (1)은 스트림 (2)이 되도록 프라이머리(Primary)에 의해 부스터(Booster)의 유출구와 함께 압축되는 메이크업 에틸렌이다. 스트림 (2)은 고압 재순환 스트림 (18)과 조합되고, "하이퍼(Hyper)"의 유입구로 공급된다. 하이퍼는 에

틸렌 공급 스트림을 고압 관형 반응기 (반응기)에 공급하기에 충분한 수준으로 가압한다. 스트림 (4)은 CTA 시스템 메이크업 공급을 도시한다. CTA 메이크업 스트림 (4)은 하이퍼의 유입구(들), 단계간(들), 유출구(들) 및/또는 반응 구역의 유입구(들)에서 공급될 수 있다. 더욱이, CTA는 선택적으로 프라이머리 및/또는 부스터 압축기 시스템의 유입구, 유출구 또는 단계간에서 투여될 수 있다. CTA 시스템은 단일 및/또는 다중 성분으로 구성될 수 있으며, 다양한 조성물을 포함한다. 스트림 (6)은 폴리엔 공급을 도시한다. 폴리엔 공급은, 원칙적으로, 반응 구역(들) 내로의 직접적인 주사를 통해 반응 구역에 걸쳐 자유롭게 분포될 수 있다. 폴리엔은 선택적으로 프라이머리 및/또는 부스터 압축기 시스템의 유입구, 유출구 또는 단계간에서 투여될 수 있다. 하이퍼의 배출 온도는 전형적으로 60 내지 100℃의 범위이다. 제1 반응 구역으로의 에틸렌 공급물은 전형적으로 130 내지 180℃의 온도로 예열되며, 한편 측면 공급 에틸렌은 하이퍼 배출 온도에서 반응기로 공급되거나 반응기로의 공급 전 냉각된다. 반응기의 치수 및 배치구성에 대해서는, 표 5를 참고한다.

비교 실시예 12에 사용된 흐름 선도의 설명 - 도 2는 비교 실시예 12를 생성하기 위한 관형 반응기에 의한 고압 중합 공정의 흐름도를 도시한다. 스트림 (1), 메이크업 에틸렌은 프라이머리 압축기 시스템에 의해 부스터의 유출구와 함께 압축되어 흐름 (2)이 초래된다. 스트림 (2)은 라인 (4)을 통해 고압 재순환 스트림 (18)으로부터의 추가 에틸렌과 함께 반응기의 측면 스트림 (21)에 공급되는 하이퍼 압축기 파트로 공급된다. 전방 스트림 (9)에 공급되는 하이퍼 압축기 파트는 고압 재순환 스트림 (18)으로부터 라인 (19)을 통해 에틸렌 공급물을 수용한다. 측면 스트림 (20)에 공급되는 하이퍼 압축기 파트는 고압 재순환 스트림 (18)으로부터 에틸렌 공급물을 수용한다. 메이크업 CTA 시스템은 라인 (7a) 및 라인 (7b)를 통해 공급될 수 있다. 라인 (7a) 및 라인 (7b) 상의 메이크업 CTA의 분포는 반응기 구역에서의 CTA 농도에 영향을 준다. 반응기에 대한 정보에 대해서는, 표 5 및 6을 참고한다.

비교 실시예 13 및 14 및 본 발명의 실시예 3, 4, 5 및 7에 사용된 흐름 선도의 설명 - 도 3은 비교 실시예 13 및 14 및 본 발명의 실시예 3, 4 및 5를 생성하기 위해 사용된, 관형 반응기에 의한 고압 중합 공정의 흐름도를 도시한다. 스트림 (1), 메이크업 에틸렌은 프라이머리 압축기 시스템에 의해 부스터의 유출구와 함께 압축되어 흐름 (2)이 초래된다. 스트림 (2)은 라인 (5) 및 라인 (19)을 통해 고압 재순환 스트림 (18)으로부터의 추가 에틸렌과 함께 각각 반응기의 측면 스트림 (20) 및 스트림 (9)에 공급되는 하이퍼 압축기 파트로 공급된다. 측면 스트림 (21)으로 공급되는 하이퍼 압축기 파트는 고압 재순환 스트림 (18)으로부터 라인 (4)을 통해 에틸렌 공급물을 수용한다. 메이크업 CTA 시스템은 라인 (7a) 및 라인 (7b)를 통해 공급될 수 있다. 라인 (7a) 및 (7b) 상의 메이크업 CTA의 분포는 반응기 구역에서의 CTA 농도에 영향을 준다. 스트림 (6)은 폴리엔 공급을 도시한다. 반응기 시스템 정보에 대해서는, 표 5 및 6을 참고한다.

비교 실시예 15 및 본 발명의 실시예 6에 사용된 흐름 선도의 설명 - 도 4는 비교 실시예 15 및 본 발명의 실시예 6을 생성하기 위해 사용된, 관형 반응기에 의한 고압 중합 공정의 흐름도를 도시한다. 스트림 (1), 메이크업 에틸렌은 프라이머리 압축기 시스템에 의해 부스터의 유출구와 함께 압축되어 흐름 (2)이 초래된다. 스트림 (2)은 라인 (19), (5) 및 (4)을 통해 고압 재순환 스트림 (19)으로부터의 에틸렌과 함께 각각 반응기의 전방 스트림 (9) 및 측면 스트림 (20) 및 (21)을 압축하는 하이퍼 압축기 파트로 공급된다. 스트림 (6)은 폴리엔 공급을 도시한다. CTA는 라인 (7)을 통해 부스터로 공급된다. 선택적으로 CTA는 프라이머리의 유입구, 단계간 또는 유출구로 또는 라인 (18)으로 공급될 수 있다. 반응기 시스템 정보에 대해서는, 표 5 및 6을 참고한다.

비교예 10 및 11 - 분지체를 공급하지 않고 상이한 CTA, 각각 이소부탄 및 프로피온알데하이드를 사용한 모의 실험이 나타나 있다. 모든 구성 CTA를 에틸렌 공급물과 함께 반응기의 전면으로 공급한다. 입구/출구 CTA 농도에서의 비 ($Z1/Zi$)는 1이다. 공정 조건이 하기 표 5에 기재되어 있는 한편, 예측된 분지화 및 전환 수준이 하기 표 6에 기재되어 있다. 필요한 이소부탄의 높은 몰 농도에 의해 초래된 SCB 수준에서의 작은 변화를 제외하고 분지화, SCB 및 LCB, 및 전환 수준은 매우 유사하여, 반응기 내 유효 에틸렌 농도를 저하시키며, 이에 의해 CTA로 이소부탄을 사용하는 경우에 증폭 반응에 비해 SBC 반응이 촉진된다. 예측된 LCB 수준은, 둘 모두의 비교예의 폴리머에 대해서는 MWD에서의 차를 나타내지 않는다; 그러나, CTA의 유형 및 분배를 제외한, 유사한 공정 조건 (하기 표 8 및 9 참고)에서 생성된 비교예 1', 2' 및 3'에 대한 데이터는, 낮은 활성의 CTA로 이소부탄을 사용하고/하거나 CTA를 반응기 후면으로 더 많이 분배시키면 ($Z1/Zi$ 1 미만) 하기 표 11에서 G'에 의해 표시된 대로 MWD가 확장됨을 보여준다. 비교가능한 LCB 수준에도 불구하고 CTA로 이소부탄을 사용하여 제조된 비교예 11은, CTA로 프로피온알데하이드를 사용하여 제조된 비교예 10보다 더 높은 G' 값을 갖는 것으로 결론지어질 수 있다. 이는, 목표하는 더 높은 수준의 G'를 얻기 위하여 분지체를 적용하는 경우에, 프로피온알데하이드가 CTA로 사용되는 경우에 비하여 이소부탄이 사용되는 경우에 더욱 적은 분지체가 공급되고, 혼입되고, H-분지로 전환될 필요가 있음을 의미한다. 폴리머 내에서 형성될 더욱 낮은 수준의 H-분지에 도달하게 하기 위해서 공급되

는 더욱 적은 수준의 분지제는, 더욱 낮은 비용, 및 각각 반응기 불안정성 및 오염, 그리고 폴리머 내 겔 형성의 더욱 적은 위험을 의미한다.

본 발명 실시예 1 및 2는 분지제로서 표 5 및 6에 기재된 대칭 아크릴레이트 및 HC-디엔 각각을 사용하는 유사 공정 조건에서의 모의실험이 나타나 있다. 동일한 공정 조건, 및 CTA의 동일한 분배 및 유형 (이소부탄) 때문에, 분지제를 첨가하기 전의 시작 MWD, 및 G'는 유사할 것이다. 공정 조건이 하기 표 5에 기재되어 있는 한편, 예측된 분지화 및 전환 수준은 하기 표 6에 기재되어 있다. 원하는 MWD, ME 또는 G' 값에 도달하기 위해서, 폴리머 중에 동일한 수준의 H-분지가 형성되어야 한다. 각각 99.4% 및 22.2%의 대칭 아크릴레이트 및 HC-디엔에 대한 H-분지로의 전환 수준은, 몰 규모에서, 유사한 H-분지 수준에 도달하기 위해 BDMA에 비하여 약 4.5배 더 많은 HC-디엔이 공급되어야 함을, 그리고 대칭 아크릴레이트에 대한 99.99%의 거의 완전한 혼입과 비교하여 59.3%의 혼입 수준 때문에 폴리머가 높은 수준의 잔여 HC-디엔을 함유할 것임을 보여준다.

비교 실시예 12 및 13은 2종의 에틸렌 측 공급 스트림 및 5종의 반응 구역 상에서 25/25/50/0/0의 에틸렌 공급 분포를 갖는 반응기 구성에 대한 시뮬레이션을 나타낸다. 프로피온알데하이드는 비교 실시예 12 및 13에 대해 각각 1.33 및 0.067의 상이한 분포 ($Z1/Zi$)를 갖는 CTA로서 사용된다. 공정 조건 및 예상 분지화 (LCB 및 SCB) 및 전환 수준은 각각 표 5 및 6에 나타나 있다. 비교 실시예 2' 및 3'에서 알 수 있듯이, 이들 상이한 CTA 공급물 분포는 MWD, ME 및 G' 값에 강하게 영향을 미칠 것이다. 1.33의 $Z1/Zi$ 값을 갖는 비교 실시예 12는 더 낮은 ME 및 G' 값을 갖는 더 좁은 MWD 생성물을 생성할 것이므로 예를 들면 압출 코팅 생성물 성능을 충족시키기 위한 표적 ME 및 G' 값에 도달하기 위해 더 많은 분기제가 필요하다. 다른 한편으로 반응기의 뒤쪽에 더 많은 CTA의 분포를 갖는 CTA로서 프로피온알데하이드를 사용하는 비교 실시예 13은 높은 활성 CTA의 사용에도 불구하고 더 넓은 MWD 생성물을 더 높은 ME 및 G' 값으로 생산할 수 있게 할 것이다.

비교 실시예 14는 2종의 에틸렌 측 공급 스트림 및 5종의 반응 구역 상에서 25/25/50/0/0의 에틸렌 공급 분포를 갖는 반응기 구성에 대한 시뮬레이션을 나타낸다. 프로필렌은 비교 실시예 12 및 13에 대해 각각 1.33 및 0.67의 분포 ($Z1/Zi$)를 갖는 CTA로서 사용된다. 공정 조건 및 예상 분지화 (LCB 및 SCB) 및 전환 수준은 각각 표 5 및 6에 나타나 있다. 비교 실시예 14는 반응기의 뒤쪽에 더 많은 프로필렌의 분포를 갖는 CTA로서 프로필렌을 사용하며, 분기제를 이용할 때 활성이 증가된 CTA를 사용함에도 불구하고 형성된 H-분지 수준 및 분기제의 공급량이 더 낮은, 높은 ME 및 G' 값을 갖는 더 넓은 MWD 생성물을 생산할 수 있게 할 것이다.

비교 실시예 15는 2종의 에틸렌 측 공급 스트림 및 5종의 반응 구역 상에서 25/25/50/0/0의 에틸렌 공급 분포를 갖는 반응기 구성에 대한 시뮬레이션을 나타낸다. 이소프로판올은 각각 1의 고른 분포 ($Z1/Zi$)를 갖는 CTA로서 사용된다. 공정 조건 및 예상 분지화 (LCB 및 SCB) 및 전환 수준은 각각 표 5 및 6에 나타나 있다. 비교 실시예 15는 에틸렌 공급물 스트림 상의 고른 분포를 갖는 CTA로서 이소프로판올을 사용하며, 활성이 증가된 CTA의 사용 ($Cs = 0.0144$) 및 에틸렌 공급물 스트림 상의 CTA의 적용된 분포로 인해 형성된 H-분지 수준 및 분기제의 공급량이 더 높은, 높은 ME 및 G' 값을 갖는 넓은 MWD 생성물을 생산할 필요가 있을 것이다.

본 발명의 실시예 3 및 4는 2종의 에틸렌 측 공급 스트림 및 5종의 반응 구역 상에서 25/25/50/0/0의 에틸렌 공급 분포를 갖는 반응기 구성에 대한 시뮬레이션을 나타낸다. 프로피온알데하이드는 본 발명의 실시예 둘 모두에서 각각 0.67의 분포 ($Z1/Zi$)를 갖는 CTA로서 사용된다. 공정 조건 및 예상 분지화 (LCB, SCB 및 H-분지) 및 전환 수준은 각각 표 5 및 6에 나타나 있다. 비교 실시예 2' 및 3'에서 알 수 있듯이, 상이한 CTA 공급물 분포는 MWD, ME 및 G' 값에 강하게 영향을 미칠 것이다. 반응기의 뒤쪽에 더 많은 CTA의 분포 ($Z1/Zi = 0.67$)를 갖는 CTA로서 프로피온알데하이드를 사용함으로써 높은 활성 CTA의 사용에도 불구하고 높은 ME 및 G' 값을 갖는 넓은 MWD 생성물을 생산할 수 있게 할 것이다. 본 발명의 실시예 4에서 분기제의 공급물 분포는 본 발명의 실시예 3 및 4에 대한 25/25/50 및 14/29/57의 각각의 분기제 분포에 의해 나타난 바와 같이 본 발명에 비해 에틸렌 측 공급물 흐름 쪽으로 더 많이 존재한다. 본 발명의 실시예 4는 처음 3종의 반응 구역에서 분기제의 보다 균일한 출발 농도를 유도하며, 따라서 폴리머 내의 분기제의 더 나은 분포 및 반응기 불안정성 및/또는 오염 또는 생성물 겔의 더 적은 위험으로 이어진다.

본 발명의 실시예 5, 6 및 7은 2종의 에틸렌 측 공급 스트림 및 5종의 반응 구역 상에서 25/25/50/0/0의 에틸렌 공급 분포를 갖는 반응기 구성에 대한 시뮬레이션을 나타낸다. 프로피온알데하이드는 본 발명의 실시예 5에서 각각 0.67의 분포 ($Z1/Zi$)를 갖는 CTA로서 사용되며, 한편 이소부탄은 본 발명의 실시예 6 및 7에서 상이한 공급물 분포의 CTA로서 사용된다. 공정 조건 및 예상 분지화 (LCB, SCB 및 H-분지) 및 전환 수준은 각각 표 5 및 6에 나타나 있다. $Z1/Zi = 0.67$ 이 초래되는 CTA 공급물 분포를 갖는 본 발명의 실시예 5에서의 프로피온알데하이드의 사용 또는 각각 1 및 0.85의 $Z1/Zi$ 값이 초래되는 CTA 공급물 분포를 갖는 본 발명의 실시예 6 및 7에서

의 이소부탄으로서 낮은 활성 CTA의 사용은 요망된 넓은 MWD에 도달하기 위한 낮은 수준의 추가 H-분지 및 ME 및 G'에 대한 높은 값을 필요로 하는 폴리머가 초래된다. 3개의 모든 본 발명의 실시예에서는 HC-디엔이 분기제로서 사용된다. HC-디엔은 편입 수준 및 H-분지로의 추가의 전환을 개선하기 위해 처음 2종의 반응 구역에만 공급된다. 이러한 공급 전략에도 불구하고 편입 및 전환 수준은 낮고, 각각 약 71% 및 30%이다. 이는 생성물이 고수준의 잔류 유리 HC-디엔을 함유할 것이며, H-분지로의 낮은 전환 수준은 요구된 H-분지 수준을 달성하기 위해 반응기에서 훨씬 더 높은 물 농도를 필요로 할 것임을 의미한다. 따라서 낮은 활성 CTA의 본 발명의 사용 및 또는 반응기 상의 CTA 시스템의 분포를 통해 요구된 넓은 MWD 및 높은 ME 및 G' 값을 달성하기 위해 요구된 H-분지 수준을 낮추는 것은, 분기제를 통한 분자간 및/또는 분자내 가교결합에 의해 HC-디엔의 더 낮은 소비, 반응기에서의 더 낮은 농도, 생성물에서의 더 낮은 잔류 수준 및 생성물에서의 더 적은 겔로 이어질 것이다.

표 5: 비교 및 본 모의실험된 중합에서 반응기 구성

	반응 구역의 #	반응 구역에서의 에틸렌 공급물 분배	반응기 유입구 압력	반응 구역 1 내 시작 온도	에틸렌 측면 공급물의 온도	반응 구역 내 피크 온도	CTA	비 CTA 농도 Z1/Z2
	#	에틸렌의 질량 %	bar	°C	°C	°C		
C.Exs. 10 및 11 및 I.Exs. 1 및 2** : 내부 튜브 직경 (60mm) 및 Rx-구역 길이 (분배): 1600m (400-400-400-400)								
C.Ex. 10	4	100/0/0/0	2500	150		305m 각각의 구역	이소부탄*	1
C.Ex. 11	4	100/0/0/0	2500	150		4*305	PA	1
I.Ex. 1	4	100/0/0/0	2500	150		4*305	이소부탄*	1
I.Ex. 2	4	100/0/0/0	2500	150		4*305	이소부탄*	1
비교 12-15 및 본 발명 3-7: 내부 튜브 직경 35-50-60-60-60 mm 및 Rx-구역 길이 (분배): 1700 m (150-150-500-500-400)								
C.Ex. 12	5	25/25/50/0/0	2500	150	80	5*300	PA	1.33
C.Ex. 13	5	25/25/50/0/0	2500	150	80	5*300	PA	0.67
C.Ex. 14	5	25/25/50/0/0	2500	150	80	5*300	프로필렌	0.67
C.Ex. 15	5	25/25/50/0/0	2500	150	80	5*300	이소프로판올	1
I.Ex. 3	5	25/25/50/0/0	2500	150	80	5*300	PA	0.67
I.Ex. 4	5	25/25/50/0/0	2500	150	80	5*300	PA	0.67
I.Ex. 5	5	25/25/50/0/0	2500	150	80	5*300	PA	0.67
I.Ex. 6	5	25/25/50/0/0	2500	150	80	5*300	이소부탄*	1
I.Ex. 7	5	25/25/50/0/0	2500	150	80	5*300	이소부탄*	0.85

*이소부탄 (CTA)는 130C 및 0.0072의 1360 atm에서 Cs를 갖는다. **C.Ex. = 비교 실시예; I.Ex. = 본 발명 실시예. C.Exs. 10-15 각각은 모의실험된 비교 실시예이고; I.Exs. 1-7 각각은 모의실험된 본 발명 실시예이다.

표 6: 폴리엔의 유형 및 분배 및 예상된 분지화 및 편입 수준

	분지제	BA 공급물 분배	LCB	SCB	전환율	편입 수준	H-분지도의 전환율	H-분지 수준
Ex.		wt%	#/1000C	#/1000C	wt%	%	%	#/1000C
Comp. 10-11 및 Inv. 1-2 : 내부 튜브 직경 (60mm) 및 Rx-구역 길이 (분배): 1600 m (400-400-400-400)								
C.Ex. 10	없음	없음	4.6 ± 0.1	27.3 ± 0.2	35.3	없음	없음	없음
C.Ex. 11	없음	없음	4.6 ± 0.1	26 ± 0.2	35.9	없음	없음	없음
I.Ex. 1	BDMA	100/0/0/0	4.6 ± 0.1	27 ± 0.2	36.3	99.99	99.4	0.094
I.Ex. 2	HC-디엔	100/0/0/0	4.6 ± 0.1	25.9 ± 0.2	36.4	59.3	22.2	0.075
Comp. 12-14 & Inv. 3-6: 내부 튜브 직경 35-50-60-60-60 mm 및 Rx-구역 길이 (distr.) 1700 m (150-150-500-500-400)								
C.Ex. 12	없음		4.7 ± 0.1	25.6 ± 0.2	37.3		없음	없음
C.Ex. 13	없음		4.7 ± 0.1	25.6 ± 0.2	36.5		없음	없음
C.Ex. 14	없음		4.7 ± 0.1	29.5 ± 0.2	36.3		없음	없음
C.Ex. 15	HC-디엔	50/50/0/0/0	4.7 ± 0.1	25.6 ± 0.2	38.3	70.8	30.2	0.104
I.Ex. 3	BDMA	25/25/50/0/0	4.7 ± 0.1	25.6 ± 0.2	37.4	99.99	99.2	0.102
I.Ex. 4	BDMA	14/29/57/0/0	4.7 ± 0.1	25.6 ± 0.2	37.3	99.99	98.6	0.102
I.Ex. 5	HC-디엔	50/50/0/0/0	4.7 ± 0.1	25.6 ± 0.2	38.3	70.7	30.2	0.105
I.Ex. 6	HC-디엔	50/50/0/0/0	4.7 ± 0.1	25.6 ± 0.2	38.3	70.8	30.2	0.105
I.Ex. 7	HC-디엔	50/50/0/0/0	4.7 ± 0.1	25.6 ± 0.2	38.3	70.8	30.2	0.105

연구 2 - 실제 중합 (비교예 1'-비교예 10')

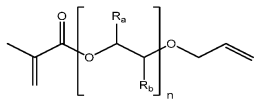
실제 중합에 대하여, 각각의 중합을 3개의 반응 구역이 있는 관형 반응기에서 수행하였다. 유기 퍼옥사이드 (하기 표 7 참고)를 각각의 반응 구역 내로 공급하였다. 각각의 반응 구역에서, 가압된 물을 반응기 재킷을 통하여 순환시켜서 반응 매질을 냉각 및/또는 가열시키는데 이 물을 사용하였다. 각각의 반응 구역은 하나의 입구 및 하나의 출구를 지녔다. 각각의 유입 스트림은 이전 반응 구역으로부터의 배출물 스트림 및/또는 첨가된 에틸렌-풍부 공급 스트림으로 이루어졌다. 반응기 출구에서의 비-전환된 에틸렌 및 다른 기체상 성분을 도 6에 도시된 흐름도에 따라 고압 재이용 및 저압 재이용을 통하여 재이용하였고, 부스터, 1차 및 하이퍼 (2차) 압축기 시스템을 통하여 압축시키고 분배시켰다. 1축 압축기를 사용하여 폴리머를 압축시키고 펠릿화하였다 (약 30개 펠릿/그램).

표 7: 실제 중합 실험에서 사용된 개시제 C.Exs. 1'-9'

개시제	약어	Rx-구역 1/2/3에서 사용
tert-부틸 퍼옥시-2-에틸 헥사노에이트	TBPO	예/예/아니오
di-tert-부틸 과산화물	DTBP	예/예/예

이들 실제의 중합에서 분기제로서 비교 실시예 4', 비교 실시예 5', 비교 실시예 6', 비교 실시예 7' 및 비교 실시예 9'에서 사용된 비대칭 디엔 폴리(프로필렌 글리콜) 알릴 에테르 메타크릴레이트 (PPG-AEMA)의 설명 및

합성- 본원에서 모든 메타크릴레이트 모노머는 U.S. 4,916,255의 실시예 1의 방법에 따라서 제조되었다. 이 경우에, The Dow Chemical Company로부터 상업적으로 입수가능한 폴리글리콜인, XUS-13402.00은 폴리(프로필렌 글리콜) 알릴 에테르 메타크릴레이트 (비대칭 디엔)를 제조하는데 사용되었다. 이 폴리엔의 폴리머 특성에 대한 시뮬레이션 결과는 표 10에서 확인될 수 있다. PPG-AEMA의 구조 및 추가 특성은 아래에서 확인될 수 있다:



(구조 II), 약 280 g/mol의 Mn; 약 1 내지 약 10의 n; 각각의 n에 대해 Ra = H 및 Rb = CH3, 및 Ra = CH3 및 Rb = H의 이성질체 올리고머성 혼합물).

비교 실시예 2' 및 7'에 사용된 흐름 선도의 설명 - 도 5는 비교 실시예 2' 및 7'를 생성하기 위해 사용된, 관형 반응기에 의한 고압 중합 공정의 흐름도를 도시한다. 스트림 (1), 메이크업 에틸렌은 프라이머리 압축기 시스템에 의해 부스터의 유출구와 함께 압축되어 흐름 (3)이 초래된다. 스트림 (3)은 라인 (5)을 통해 고압 재순환 스트림 (19)으로부터의 추가 에틸렌과 함께 반응기의 측면 (8)에 공급되는 하이퍼 압축기 파트로 공급된다. 전방 스트림 (9)에 공급되는 하이퍼 압축기 파트는 고압 재순환 스트림 (19)으로부터 라인 (19) 및 (5)을 통해 에틸렌 공급물을 수용한다. 라인 (6) 및 라인 (7)은 개별적으로 CTA 및 분기제를 각각 라인 (4) 및 라인 (5)으로 공급하기 위한 각각의 별개의 라인을 도시한다.

비교 실시예 1', 4', 6', 8' 및 9'에 사용된 흐름 선도의 설명 - 도 6은 비교 실시예 1', 4', 6', 8' 및 9'를 생성하기 위해 사용된 관형 반응기에 의한 고압 중합 공정의 흐름도를 도시한다. 스트림 (1), 메이크업 에틸렌은 2종의 평행한 프라이머리 압축기 A+B (둘 모두 유사한 능력을 가짐)에 의해 부스터의 유출구와 함께 압축되어 흐름 (2) 및 흐름 (3)이 초래된다. CTA는 (22)를 통해 프라이머리 압축기 A의 공급물에 첨가된다. 스트림 (2)은 고압 재순환 스트림 (18)과 조합되고, 흐름 (4) 및 흐름 (19) 상에 분포된다. 반응기의 전방 (9)에 공급되는 하이퍼 압축기 파트는 라인 (18)으로부터 라인 (19) 및 라인 (5)을 통해 에틸렌 공급물을 수용한다. 측면 스트림 (8)에 공급되는 하이퍼 압축기 파트는 라인 (4)을 통해 에틸렌 공급물을 수용한다. 라인 (4)은 라인 (3)으로부터 에틸렌 공급물을 수용하고, 라인 (18)으로부터 추가의 에틸렌을 수용한다. 하이퍼는 에틸렌 공급 스트림을 고압 관형 반응기 (반응기)에 공급하기에 충분한 수준으로 가압한다. 스트림 (6) 및/또는 스트림 (7)은 폴리엔 공급을 도시한다.

비교 실시예 3' 및 5'에 사용된 흐름 선도의 설명 - 도 7은 비교 실시예 3' 및 5'를 생성하기 위해 사용된, 관형 반응기에 의한 고압 중합 공정의 흐름도를 도시한다. 스트림 (1), 메이크업 에틸렌은 프라이머리 압축기 시스템에 의해 부스터의 유출구와 함께 압축되어 흐름 (3)이 초래된다. 스트림 (2)은 고압 재순환 스트림 (19)과 조합되고, 라인 (5)을 통해 반응기의 전방 (9)에 공급되는 하이퍼 압축기 파트로 공급된다. 측면 스트림 (8)에 공급되는 하이퍼 압축기 파트는 라인 (4)을 통해 에틸렌 공급물을 수용한다. 라인 (4)은 라인 (18)으로부터 에틸렌 공급물을 수용한다. CTA는 라인 (23)을 통해 공급된다. 라인 (22)은 CTA 성분의 공급을 위한 선택적인 라인이지만, 비교 실시예 3'에서는 사용되지 않았다. 하이퍼는 에틸렌 공급 스트림을 고압 관형 반응기 (반응기)에 공급하기에 충분한 수준으로 가압한다. 스트림 (6) 및/또는 스트림 (7)은 폴리엔 공급을 도시한다.

비교 실시예 1' (이소부탄으로 제조된 비교 에틸렌계 폴리머) - 중합은 도 6에 나타난 바와 같이, 3종의 반응 구역을 갖는 관형 반응기에서 수행되었다. 유입구-압력은 2220 bar였으며, 전체 관형 반응기 시스템 상의 압력 강하는 약 300 bar였다. 이소부탄이 CTA로서 사용되었고, 그것은 저압 및 고압 재순환 흐름 (13) 및 (15), 뿐만 아니라 주사된 CTA 메이크업 스트림 (22)에서 비롯되는 각각의 반응 구역 유입구에 존재하였다. 메이크업 에틸렌은 스트림 (1)을 통해 공급되었다. 반응 구역 1에서 제1 피크 온도 (최대 온도)에 도달한 후, 반응 매질은 가압된 물로 냉각되었다. 반응 구역 1의 유출구에서, 반응 매질은 차가운, 에틸렌-풍부 공급물 스트림 (20)을 주사하여 추가로 냉각되었고, 반응은 유기 과산화물 시스템을 공급하여 다시 개시되었다. 이 공정은 제3 반응 구역에서의 추가의 중합을 가능하게 하기 위해 제2 반응 구역의 말단에서 반복되었다. 대략 230-250℃의 용융 온도에서 단일 스크류 압출기를 사용하여 폴리머를 압출하고, 펠렛화하였다 (그램당 약 30 펠렛). 3종의 반응 구역에 대한 에틸렌-풍부 공급물 스트림의 중량 비는 1.00:0.80:0.20이었다. 내부 공정 속도는 제1, 제2 및 제3 반응 구역 각각에 대해 대략 12.5, 9 및 11 m/sec였다. **비교 실시예 8' (프로필렌으로 제조된 비교 에틸렌계 폴리머)** - 중합은 비교 실시예 1'에 대해 상기에 논의된 바와 같이, 3종의 반응 구역을 갖는 관형 반응기에서 수행되었으며, 단 CTA 프로필렌은 (22)를 통해 첨가되었고, 반응 구역 1의 유입구 압력은 더 낮았다. **비교 실시예 9' (프로필렌 및 PPG-AEMA로 제조된 비교 에틸렌계 폴리머)** - 중합은 비교 실시예 8'에 대해 상기에 논의된 바와 같이, 3종의 반응 구역을 갖는 관형 반응기에서 수행되었으며, 단 레올로지 조절제 (PPG-AEMA = 폴리프로필

렌 글리콜 알릴 에테르 메타크릴레이트)가 스트림 (7) 및 (6)을 통해 첨가되었다. 표 8-10을 또한 참고한다.

비교 실시예 2' (PA로 제조된 비교 에틸렌계 폴리머) - 중합은 도 5에 나타난 바와 같이, 3종의 반응 구역을 갖는 관형 반응기에서 수행되었다. 이러한 구성은 순차적인 에틸렌계 공급물 스트림에서 CTA의 농도에 대한 전방 에틸렌계 공급물에서의 CTA 농도의 최고 비를 초래한다. 반응 구역 1에서 제1 피크 온도에 도달한 후, 반응 매질은 가압된 물로 냉각되었다. 제1 반응 구역의 유출구에서, 반응 매질은 차가운 에틸렌-풍부 공급물 스트림을 주사하여 추가로 냉각되었고, 반응은 유기 과산화물 시스템을 반응 구역 내에 공급하여 다시 개시되었다. 이 공정은 제3 반응 구역에서의 추가의 중합을 가능하게 하기 위해 제2 반응 구역의 말단에서 반복되었다. 3종의 반응 구역에 대한 에틸렌-풍부 공급물 스트림의 중량 비는 1.00:0.60:0.40이었다. 프로피온알데하이드 (PA)가 CTA로서 사용되었고, 그것은 저압 및 고압 재순환 흐름 (13) 및 (15), 뿐만 아니라 주사된 CTA 메이크업 스트림 (6) 및 (7)에서 비롯되는 각각의 반응기 유입구에 존재하였다. 메이크업 에틸렌은 스트림 (1)을 통해 공급된다.

비교 실시예 7' (PA 및 PPG-AEMA로 제조된 비교 에틸렌계 폴리머) - 중합은 비교 실시예 2'에 대해 상기에 논의된 바와 같이, 3종의 반응 구역을 갖는 관형 반응기에서 수행되었으며, 단 CTA와 같이 첨가된 레올로지 조절제는 스트림 (6) 및 (7)과 같은 분리된 공급 라인에서 하이퍼의 흡인시 첨가되었다. 추가의 정보는 표 8-10에서 확인될 수 있다.

비교 실시예 3' (PA로 제조된 비교 에틸렌계 폴리머) - 중합은 도 7에 나타난 바와 같이, 3종의 반응 구역을 갖는 관형 반응기에서 수행되었다. 이러한 구성은 순차적인 에틸렌계 공급물 스트림에서 CTA의 농도에 대한 전방 에틸렌계 공급물에서의 CTA 농도의 최저 비를 초래한다. 반응 구역 1에서 제1 피크 온도에 도달한 후, 반응 매질은 가압된 물로 냉각되었다. 제1 반응 구역의 유출구에서, 반응 매질은 차가운 에틸렌-풍부 공급물 스트림 (20)을 주사하여 추가로 냉각되었고, 반응은 유기 과산화물 시스템을 반응 구역 내에 공급하여 다시 개시되었다. 이 공정은 제3 반응 구역에서의 추가의 중합을 가능하게 하기 위해 제2 반응 구역의 말단에서 반복되었다. 3종의 반응 구역에 대한 에틸렌-풍부 공급물 스트림의 중량 비는 1.00:0.60:0.40이었다. 프로피온알데하이드 (PA)가 CTA로서 사용되었고, 그것은 저압 및 고압 재순환 흐름 (13) 및 (15), 뿐만 아니라 주사된 CTA 메이크업 스트림 (23)에서 비롯되는 각각의 반응기 유입구에 존재하였다. 메이크업 에틸렌은 스트림 (1)을 통해 공급된다. 비교 실시예 1'와 같이, 레올로지 조절제 (PPG-AEMA)가 스트림 (7) 및 (6)을 통해 첨가되었다. **비교 실시예 5' (PA 및 PPG-AEMA로 제조된 비교 에틸렌계 폴리머)** - 중합은 비교 실시예 3'에 대해 상기에 논의된 바와 같이, 관형 반응기에서 수행되었으며, 단 레올로지 조절제가 첨가되었다. 추가의 정보는 표 8-10에서 확인될 수 있다.

비교 실시예 4' 및 6' (이소부탄 및 PPG-AEMA로 제조된 비교 에틸렌계 폴리머) - 중합은 도 6에 따라서 3종의 반응 구역을 갖는 관형 반응기에서 수행되었다. 유입구-압력은 2220 bar였으며, 전체 관형 반응기 시스템 상의 압력 강하는 약 300 bar였다. 이소부탄이 CTA로서 사용되었고, 그것은 저압 및 고압 재순환 흐름 (13) 및 (15), 뿐만 아니라 주사된 CTA 메이크업 스트림 (22)에서 비롯되는 각각의 반응 구역 유입구에 존재하였다. 메이크업 에틸렌은 스트림 (1)을 통해 공급된다. PPG-AEMA가 분기제로서 사용되었고, 표 9에 주어진 공급물 농도에 따라 라인 (6) 및 라인 (7)을 통해 공급 및 분포되었다. 반응 구역 1에서 제1 피크 온도 (최대 온도)에 도달한 후, 반응 매질은 가압된 물을 사용하여 냉각되었다. 반응 구역 1의 유출구에서, 반응 매질은 차가운, 에틸렌-풍부 공급물 스트림 (20)을 주사하여 추가로 냉각되었고, 반응은 유기 과산화물 시스템을 공급하여 다시 개시되었다. 이 공정은 제3 반응 구역에서의 추가의 중합을 가능하게 하기 위해 제2 반응 구역의 말단에서 반복되었다. 대략 230-250℃의 용융 온도에서 단일 스크류 압출기를 사용하여 폴리머를 압출하고, 펠렛화하였다 (그램당 약 30 펠렛). 3종의 반응 구역에 대한 에틸렌-풍부 공급물 스트림의 중량 비는 1.00:0.80:0.20이었다. 내부 공정 속도는 제1, 제2 및 제3 반응 구역 각각에 대해 대략 12.5, 9 및 11 m/sec였다.

비교 실시예 1'-9'의 비교에 의해, 적용된 폴리엔 (PPG-AEMA)이 분자간 분지의 형성에 의해 G'를 증가시키는데 효과적이라는 것을 보여준다. H-분지를 형성할 수 있는 다른 폴리엔은 G'에 대해 유사한 영향을 나타낼 수 있지만; 작용기의 유형 및 활성은 폴리머에서 공정 안정성 및/또는 오염, 겔 형성, 소비 수준 및 겔 수준에 대해 이차 효과를 나타낼 수 있다. 결과는 높은 G' 값 및 낮은 겔 수준의 양호한 밸런스를 달성하기 위한 반응 구역 상의 레올로지 조절제 분포의 중요성을 보여준다. "GI-200 겔-카우트"는 주조 필름 상에서 측정되었고, 최종 압출 코팅 적용시 겔 수준을 표시하지만; 압출 코팅 공정에서의 상당히 더 높은 온도 및 전단 조건으로 인해, 코팅물에서 겔 수준은 상당히 감소될 것이며, 따라서, 본원에 기재된 변형된 에틸렌계 폴리머로부터 형성된 코팅물은 밀도가 유사한 종래의, 비변형된 에틸렌계 폴리머 (예를 들면, AC-LDPE)로 제조된 코팅물과 외관상 비슷할 것이다. CTA로서 프로필렌을 사용한 것에 비해 반응기의 유입구 및/또는 제1 반응 구역에서 감소된 CTA-활성을 갖는, CTA로서의 이소-부탄의 결과는 차후의 반응 구역에서의 CTA-활성에 비해 반응기의 유입구 및/또는 제1 반

응 구역에서 CTA-활성을 감소시키는 것의 중요성을 보여준다. 이소-부탄의 프로필렌으로의 대체는 더 높은 레올로지 조절제의 소비 속도로 나타난 바와 같이, 더 낮은 밀도, 더 높은 추출가능 수준 및 레올로지 조절제의 덜 효과적인 사용을 초래하였다. CTA 유형 및 H-분지 수준의 함수로서 G' 값의 차이에 대해서는 도 9를 참고한다.

놀랍게도, CTA로서 PA를 사용하고, 그것의 농도 및 활성을 차후의 반응 구역에 분배함으로써, 레올로지 조절제의 효과적인 사용 (높은 G' 수준, 낮은 겔 수준, 및/또는, 일반적으로, 조절제의 적은 소비), 및 높은 G' 값을 초래하였다. 도 10은 상이한 분포의 PA CTA 시스템으로 제조된 폴리머에 대한 H-분지 수준의 영향을 나타낸다. PA를 반응기의 측면에 분배하여 반응기의 전방에 대한 PA의 통상적으로 사용된 분배에 비해 적어도 20% 더 높은 G' 값이 제공된다. 겔 수준은 차후의 반응 구역에 대한 프로피온알데하이드의 적용된 분포로 인해 반응기의 전방에서 더 높은 초기 분자량에도 불구하고 시각적으로 더 낮았다. 반응기 상의 CTA 분포의 영향은 도 10에서 프로피온알데하이드에 대해 나타난다. 도 10은 반응기의 뒤쪽에 더 많은 CTA를 분배하면 G' 값이 더 높은 폴리머가 초래되며, 반면 CTA를 반응기의 전방에 분배하면 G' 값이 더 낮은 폴리머가 초래된다는 것을 나타낸다. 더 높은 G' 값으로 나타난 바와 같이, 제1 반응 구역에서 감소된 CTA 활성화에 의한 반응기의 초기에서의 더 높은 분자량의 형성, 및 최종 폴리머에서 더 높은 분자량의 형성은 가장 높은 겔 값을 나타내지 않지만 중간 겔 값을 나타내는 것으로 밝혀졌다. 더 높은 G' 값은 폴리머에서 자동적으로 더 높은 겔 수준을 유도하지 않는다. 최종 겔 수준은 폴리머에 대한 개시 (분기제 없음) G' 값, 요망된 G' 수준 및 폴리머에서 H-분지 형성의 분포를 달성하기 위해 필요한 폴리엔의 수준에 영향을 받는다. 겔 수준은 폴리엔이 없는 참조 폴리머에 대해 더 높은 G' 수, 요망된 G' 수준에 도달하는데 필요한 더 낮은 양의 폴리엔, 반응 구역 상의 폴리엔의 더 나은 분포, 및 H-분지 형성 폴리머간 및 폴리머내 분자의 더 나은 분포에 의해 감소된다. 실제의 중합을 위한 폴리머에 PPG-AEMA의 편입은 시뮬레이션을 통해 추정되었다. 높은 G' 값 및 낮은 겔 수준은 최종 폴리머에서 레올로지 변형체의 더 나은 분포를 나타낸다. 시뮬레이션된 분지화 수준에 대한 정보는 표 10에서 확인될 수 있으며, 표 10에서는 폴리머 내 PPG-AEMA의 편입 수준, 및 반응기에 공급된 PPG-AEMA의 폴리머에서의 H-분지 수준 (분자간 H-분지 + 분자내 H-분지)으로의 전환 수준에 대한 정보를 함유한다.

이소부탄 또는 프로필렌으로 제조된 폴리머의 G' 값은 시뮬레이션된 H-분지 수준의 함수로서 도 9에 나타나 있다. 도 9는 반응기를 따라 동일한 CTA 분포에 대해, 이소부탄이 프로필렌보다 G' 값을 달성하는데 더 효과적인 CTA임을 보여준다. 표 12는 0.1/1000 C의 시뮬레이션된 H-분지 수준을 갖는 4 MI 폴리머에 대한 G' 값을 열거한다. 이 표는 1 이상의 Z1/Zi 값에서도 낮은 활성 CTA ($C_s \leq 0.008$)를 사용하는 이점을 분명히 보여주지만, 놀랍게도 더 높은 활성 CTA는 0.9 이하의 Z1/Zi 비에서 높은 G' 값에 도달하는데 성공적으로 사용될 수 있다. 표 11에서 나타난 바와 같이, 비교 에틸렌계 폴리머는 상당히 더 높은 G' 값을 가지며, 이들 더 높은 G' 값은 본 발명의 폴리머에 대해 더 높은 용융 강도를 나타낸다. 표 10을 또한 참고한다. 더 높은 용융 강도는 개선된 압출 코팅 특성, 예를 들면 감소된 넥-인(neck-in) (다이 폭에 비해 웹의 수축; 예를 들면 US 2012/0252990 (페이지 11) 참조) 및 압출 코팅 공정 동안 더 나은 웹 안정성을 제공한다. CTA로서 이소부탄 또는 프로피온알데하이드를 사용한 실시예 (비교 실시예 1', 3' 및 4')는 더 높은 생성물 밀도, 즉 0.920 g/cc 초과, 및 더 구체적으로 0.922 g/cc 초과,의 생성물 밀도를 나타냈다. CTA로서 프로필렌의 사용은 0.920 g/cc 이하의 생성물 밀도를 초래했다.

표 8: 압력 및 온도 조건 (실제 데이터)

유형	유입구 압력/bar	개시 온도 /°C	재개시 온도 /°C	재개시 온도 /°C	제 1 피크 온도 /°C	제 2 피크 온도 /°C	제 3 피크 온도 /°C
C.Ex. 1'	2220	140	150	207	294	292	294
C.Ex. 2'	2150	145	152	196	293	293	293
C.Ex. 3'	2140	145	159	197	292	294	294
C.Ex. 4'	2220	144	148	211	293	293	293
C.Ex. 5'	2140	145	160	199	293	293	293
C.Ex. 6'	2220	140	148	213	294	293	294
C.Ex. 7'	2140	145	151	198	293	293	293
C.Ex. 8'	2155	145	148	217	293	293	294
C.Ex. 9'	2155	145	148	217	293	293	294

C.Ex. 1'-C.Ex. 9' 각각은 실제 비교 실시예이다.

표 9: 추가 정보 (실제 데이터)

Ex.	PPG-AEMA 흐름 (시간 당 디엔 kg)	PPG-AEMA (각각의 반응 구역 내 에틸렌계 공급 스트림** 중의 디엔 몰 ppm)	CTA	비 CTA 농축 제 1 Rx- 구역/ 최종 Rx-구역 (Z ₁ /Z ₂)	비 CTA 농축 제 1 Rx- 구역/제 2 Rx-구역	중 하이퍼 처리 시간당 톤	폴리머 생산량 시간당 톤*
	(제 1/제 2/제 3 구역)	(제 1/제 2/제 3 구역)					
C.Ex. 1'	0/0/0	0/0/0	이소- 부탄	1.14	1.14		
C.Ex. 2'	0/0/0	0/0/0	PA	1.37	1.26	54.2	15
C.Ex. 3'		0/0/0	PA	0.61	0.68	56.4	15.9
C.Ex. 4'		142/86/86	이소- 부탄	1.14	1.14	56.1	15.8
C.Ex. 5'	38/18/5	34/219/219	PA	0.71	0.76	54.2	14.9
C.Ex. 6'	10/37/25	0/233/233	PA	0.71	0.76	56.2	15.9
C.Ex. 7'	0/50/13		이소- 부탄	1.14	1.14		
C.Ex. 8'	100/0/0	230/0/0	PA	1.37	1.25	54.2	14.9
C.Ex. 9'	0/0/0	0/0/0	프로필렌	1.14	1.15	56.3	15.8
C.Ex. 9'	48/21/5	172/94/94	프로필렌	1.14	1.14	56.4	15.4
C.Ex. 9'			프로필렌	1.14	1.14	56.4	15.5

*폴리머 생산량은, 가공 퍼지 스트림 (#16)에 대하여 보정된 에틸렌 (#1), CTA (#22 및/또는 #23) 및 PPG-AEMA (#6 및/또는 #7) 유입물로부터 계산하였다. *: 각각의 반응 구역 내 에틸렌계 공급 스트림은, 하이퍼 압축기에 의해 압축되고 공급되며 다량의 에틸렌 (예를 들면, > 80 중량% 에틸렌)을 함유하는 공급 스트림을 정한다. 다른 성분, 에틸렌 코모노머, CTA, 퍼옥사이드 분해 생성물, 용매가 존재할 수 있다. C.Ex. 1'-C.Ex.9' 각각은 실제 비교 실시예이다.

표 10: 분지 수준 및 전환율에 대한 모의실험 결과

Ex.	SCB*	에틸*	LCB*	PPG-AEMA 전환율*	전환 to H-분지*	H-분지 수준*
	#/1000C	#/1000C	#/1000C	%	%	#/1000C
C.Ex. 1'	26.5	0	3.74	0	0	0
C.Ex. 2'	25.1	0	3.69	0	0	0
C.Ex. 3'	25.5	0	3.74	0	0	0
C.Ex. 4'	25.7	0	3.62	98.2	57.6	0.117
C.Ex. 5'	25.1	0	3.64	94.7	42.9	0.097
C.Ex. 6'	25.8	0	3.66	95.4	42.7	0.085
C.Ex. 7'	24.8	0	3.56	99.9	67	0.137
C.Ex. 8'	25.8	4.7	3.68	0	0	0
C.Ex. 9'	25.5	2.2	3.67	98.1	57	0.138

C.Ex. 1'-C.Ex. 9' 각각은 각각 실제 비교예이다. *결과는 표 2 내지 4에서의 반응속도를 사용한 모델화를 통하여 얻었다.

표 11: 폴리머 특성

Ex.	I2	밀도	G'	방정식 정구항 3에 따른 G'	GI-200 단위 t=mm ² 24.6 cm ³ 의 필름당 겔
	g/dmin	g/cc	Pa	Pa	상기 참조
C.Ex. 1'	4	0.9243	89	112.8	0.7
C.Ex. 2'	4.36		67	109.4	
C.Ex. 3'	4.14		99	111.5	
C.Ex. 4'	3.9	0.9248	137	113.8	22.7
C.Ex. 5'	3.8	0.9258	122	114.8	1.0
C.Ex. 6'	3.7	0.9243	112	115.9	56*
C.Ex. 7'	3.8		111	114.8	
C.Ex. 8'	4.28		79	110.2	
C.Ex. 9'	4.1	0.9204	124	111.8	

* 주 2 번의 주조 필름 수행의 평균. C.Ex. 1'-C.Ex. 9' 각각은 실제 비교 실시예이다.

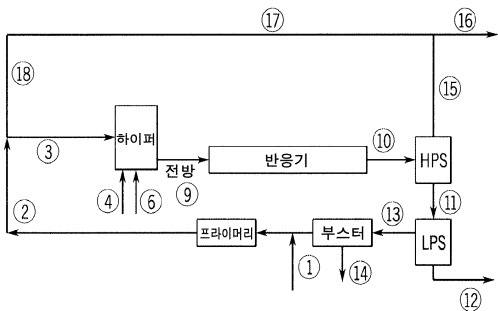
표 12: 0.1/1000C 의 모의실험된 H-분지 수준에 대한 4 MI LDPE G' 값에 대한

CTA 유형 및/또는 분배의 근사치

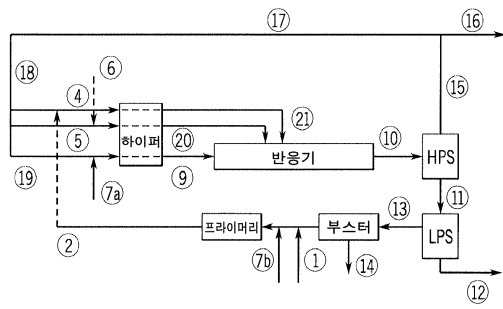
CTA	130°C, 1360 atm에서의 Cs	ZI/Zi	0.1/1000C 의에서의 H 분지 수준 G'	방정식 정구항 3에 따른 G'
			Pa	Pa
이소부탄	0.0072	1.14	근사치 125	112.8
프로필렌	0.0122	1.14	근사치 110	112.8
PA	0.33	0.67	근사치 125	112.8
PA	0.33	1.33	근사치 100	112.8

도면

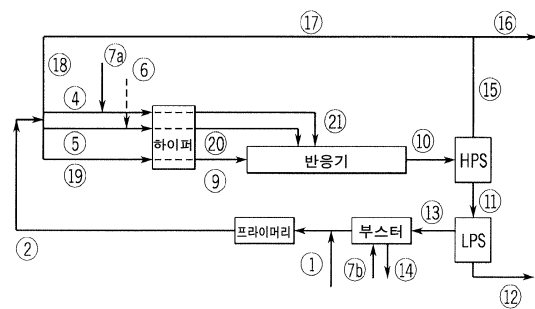
도면1



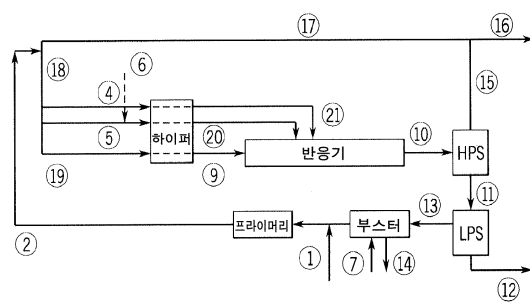
도면2



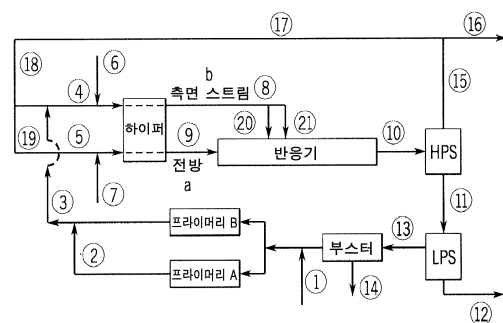
도면3



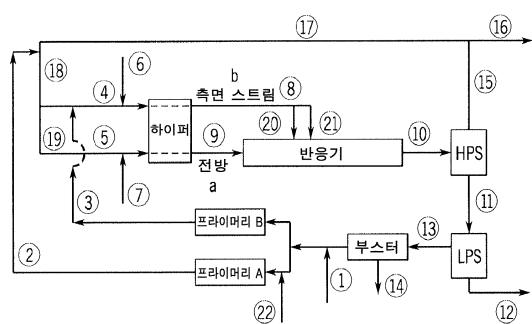
도면4



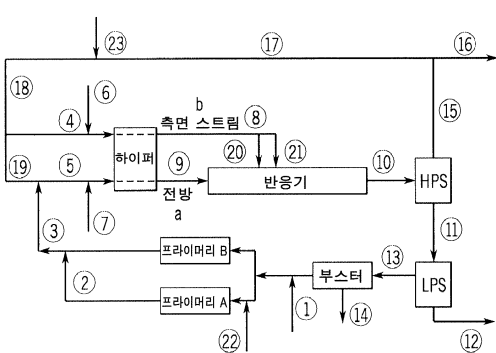
도면5



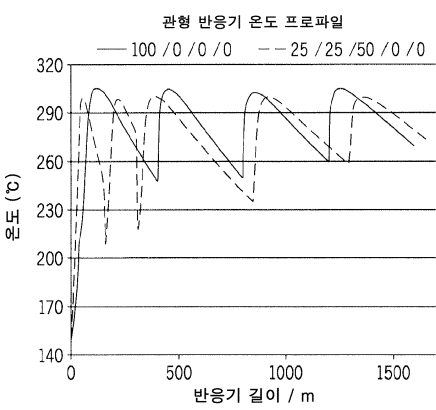
도면6



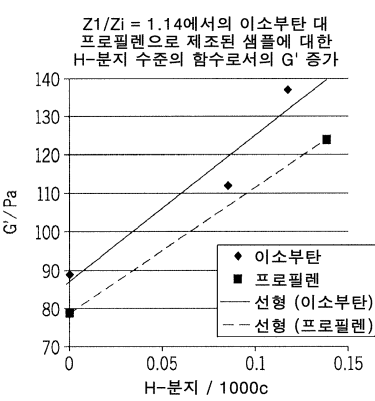
도면7



도면8



도면9



도면10

