

메탈로센촉매수지의 상품화동향

加藤俊一 關根德政 戸祭丈夫 / 凸板印刷株式会社 팩키지사업본부

1. 머리말

폴리머의 입체구조를 제어할 수 있는 것이 최대의 특징인 메탈로센촉매는 중합된 폴리머의 구조로서 분자량 분포가 좁고 입체규칙성이 높은 폴리머를 얻을 수 있다. 따라서 폴리머의 성질을 자유롭게 컨트롤할 수 있다고 하는 특징이 있다. 현재의 단계에서 중합되고 있는 폴리머의 종류로서는 LLDPE, PP, 신지오타틱PS, 환상(環狀) 폴리올레핀 등이 발표되고 있고 그 수지의 특징을 살린 용도로의 전개가 검토되고 있다.

수지메이커 각사의 검토상황의 개략을 [표 1]에 나타냈다. 포장재료의 토탈코스트로서의 저코스트화, 고성능화, 고기능화가 요구되고 있는 오늘날 요구에 맞는 포장재료를 창출시킬 새로운 촉매 및 수지로서 크게 기대되고 있다.

2 메탈로센촉매의 각 수지로의 이용

2-1. 폴리에틸렌수지의 이용

종래의 L-LDPE의 품질향상에는 에틸렌과 α -올레핀의 공중합조성분 포를 좁게 하는 것이 과제였다.

이것에 대해서 메탈로센촉매는 활성점이 단일하기 때문에 분자량 조성이 갖추어진 폴리머를 얻을 수 있고 높은 충격강도를 가지며 투명성이 높은 우수한 품질을 가진 폴리머를 얻을 수 있도록 됐다.

이 폴리머는 선택하는 고모노머의 첨가량에 의해 밀도폭을 크게 바꿀 수

가 있으며 원하는 성능을 가진 재료를 선택적으로 만들 수 있도록 돼있어 포장용재료, 의료용재료, 산업용재료로서 실용화 돼가고 있다. 주요한 특징을 [표 2]에 나타냈다.

즉 이것들의 특징은 이하의 고분자 구조에 유래해 있다고 할 수 있다.

- 저분자량 성분이 적다(압출성

[표 1] 메탈로센촉매기술 검토중의 수지 메이커(Sutro Mangement 회사조사에 의한다)

회사명	폴리에틸렌	폴리프로필렌	스티렌
B-P CHEMICALS	○		
DOW	○		○
EXXON	○	○	
HOECHST	○	○	
출광	○		○
삼정석화	○		
삼릉화학	○	○	
MOBIL	○		
QUANTUM CHEMICAL	○		
소화전공	○	○	
주우화학	○	○	
동소	○	○	
UNION CARBIDE	○	○	
AMOCO		○	
옥화성		○	○
첫소		○	
FINA		○	
HIMONT/MONTEDISON		○	
삼정동업		○	
SHELL		○	

[표 2] L-LDPE에 있어서의 종래촉매수지(멀티사이트 촉매)와의 비교

구분		메타오션	멀티사이트
구조	분자량분포	좁다	넓다
	고모노머분포	균일	균일
	조성분포	좁다	넓다
	결정핵두께	얇다	두껍다
	타이분자의양	많다	적다
물성	내핀홀성	◎	○
	강도(충격강도)	◎	○
	미각(저취성)	◎	△
	내스트레신타크	◎	△
	저온 heat seal성	◎	○
	내내블로킹성	◎	△
	투명성	◎	△
	저밀도화에 따른 저용점화	가능	어렵다

분 적고, 펠릿 점착 없고, 내블로킹성)
 ● 저온 heat seal성, 투명성, 충격강도 높고, 내열, hot tack강도 세고, 협잡물 seal성

● 고모노머 배열의 균일성(임팩트강도, 타프네스)

한편 분자량분포가 좁기 때문에 용액장력이 비교적 약하고 또 점도의 선단속도 의존성이 적기 때문에 가공성이 떨어진다고 하는 문제점이 있다.

2-1-1. 메탈로센 PE의 가공성에 대해서

메탈로센 L-LDPE는 분자량 분포가 좁고 압출영역의 선단속도에서의 용액점도가 비교적 높다.

또 용점이 낮고 분자끼리의 뒤얽힘이 적기 때문에 용액장력이 비교적 작은 드로우 다운도 일반적으로 크다.

이것들의 가공성을 개량하기 위한 촉매기술로서는 바이모달한 분자량

분포를 가지게 해서 개량하는 노력도 하고 있으며 한편 가공기술 사이에서는 필요한 seal적성, 포장재성능, 가공성을 만족시키기 위해서는 기존 수지와의 브랜드에 의해 요구성능을 만족시키는 것도 일반적으로 할 수 있도록 돼 오고 있다.

2-1-2. 메탈로센 L-LDPE의 실용화 동향

현재 가장 적극적으로 행하고 있는 상품화 검토는 실린트로서의 상품화 검토이다. 메탈로센 L-LDPE를 대물(袋物)포장재의 실린트로서 이용되는 이점으로서의 이하의 것을 들 수 있다.

- 고속 seal성 ← seal개시온도, hot tack, seal조건 폭 넓음
- seal불량저감, 품질향상 ← 충격강도, 파대강도, 인장강도
- 외관향상 ← 헤이즈, 광택, 투명
- 충전상품 품질향상 ← 저취기

(低臭氣), 휘발성, 추출물 적음

이러한 특징, 이점을 살린 분야로서 액체소프트포장재, 소스, 장유류의 조미료, 와사비, 겨자류 포장재, 샴푸, 린스류 포장재 등에 이용되기 시작하고 있다. 고속충전기의 개발과 더불어 필요하게 된 고속seal성, 액가미 seal성에 착안된 것이다. 당사에서도 액체소프트용 실린트로서 목적에 맞는 요구품질을 저감코스트로 실현하기 위해 기존 폴리머와의 폴리머블렌드나 충구성을 검토하는 것에 의해 보다 저코스트로 요구성능을 만족시켜 가는 노력을 하고 있으며 그 성능의 일부를 [그림 1] 및 [그림 2]에 나타냈다. 메탈로센촉매에 의한 수지를 이용한 포장재료는 보다 저온에서의 seal강도를 얻을 수 있고 기존재료에 비해서 고속seal성이 있는 것을 알 수 있다.

또 내핀홀성, 고충격강도, 찌르기 강도 등의 특징을 살려 쌀자루, 된장, 비료부대로서의 용도 검토도 추진되고 있다.

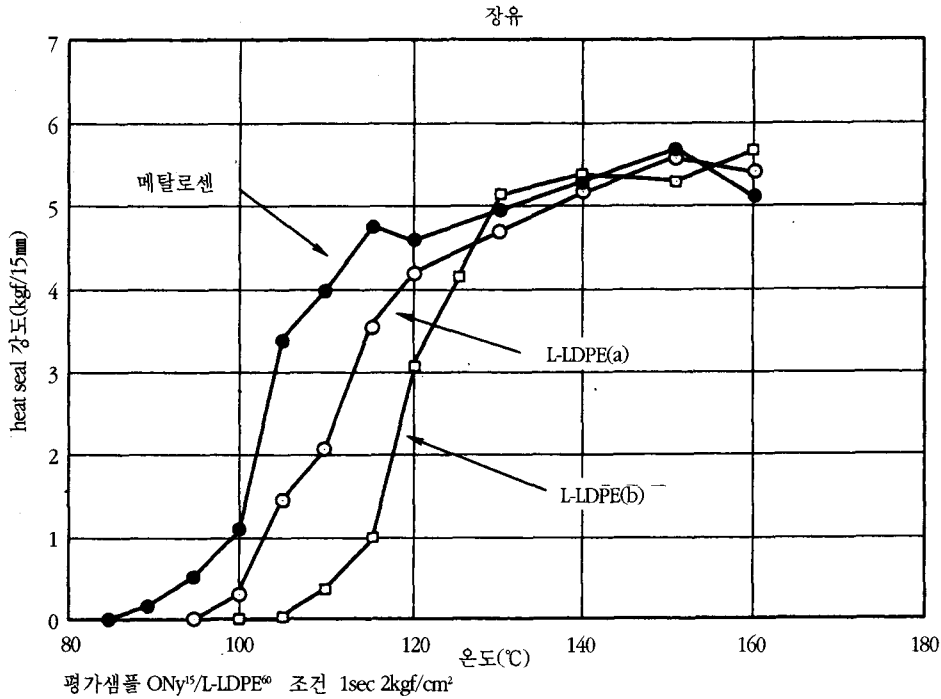
한편 특수한 성질에 착안한 용도개발도 행하고 있고 예를 들면 고산소가스투과성, 고탄소가스투과성, 저수증기투과성에 착안한 MA포장재로서의 용도가 있다.

그 외의 용도전개로서는 유연성, 위생성을 살린 메디칼용도나 원예용필름으로서의 용도가 검토되고 있다.

2-1-3. 개질제로서의 검토

수지개질을 목적으로한 브랜드재료로서의 용도탐색도 적극적으로 행해지고 있고 개질제로서 종래 EVA, V-LDPE가 사용되고 있던 용도에서의

(그림 1) 장유의 협집물 seal성 비교



비교 데이터도 수 많이 보고되고 있다. 예를 들면 EVA 혹은 V-LDPE의 대체로서 기존 L-LDPE에 EXACT 폴리머(Exxon사)를 15~30% 첨가하는 것으로 보다 seal개시온도를 25°C 이하, 충격강도를 40% 강화, 헤이즈를 25~50% 저하시킬 수 있다.

폴리프로필렌의 충격개량재로서의 성능평가도 추진되고 있다. 랜덤 코폴리PP에 메탈로센 L-LDPE를 10% 첨가하는 것에 의해 투명성을 거의 손상하지 않고 충격강도를 5배 UP한 재료를 개발해 연신필름, 병용, 실린지 용 재료로서 검토하고 있다.

2-1-4. 앞으로의 전개 가능성

앞으로의 전개 가능성으로서는 육류, 유제품의 실린트필름, 드라이스낵, 냉동식품포장재, 메디칼필름, 튜브, 병(가소제없음) 등으로의 전개

가 기대된다. 또 아이오노머 대체로서의 용도전개의 검토도 되고 있다. 가공육을 상정한 다층포장재는 찌르기강도가 강하고 리크가 일어나지 않는 포장재를 구할 수 있기 때문에 종래는 동중수지끼리의 heat seal이 전제였다. 나일론이나 HDPE와의 공압출 다층포장재의 seal재료는 아이오노머가 많이 사용되고 있지만 아이오노머 대신에 메탈로센 L-LDPE (Plastomer)를 이용하면 Plastomer끼리의 접착적성은 물론이고 Plastomer/아이오노머라고 하는 heat seal재의 조합도 가능한 것을 보고하고 있다. 이러한 seal재로서의 다양성에 의해 패키징관련 필름컨버터의 선택 폭이 넓어지고 있다.

2.2. PP수지로의 이용

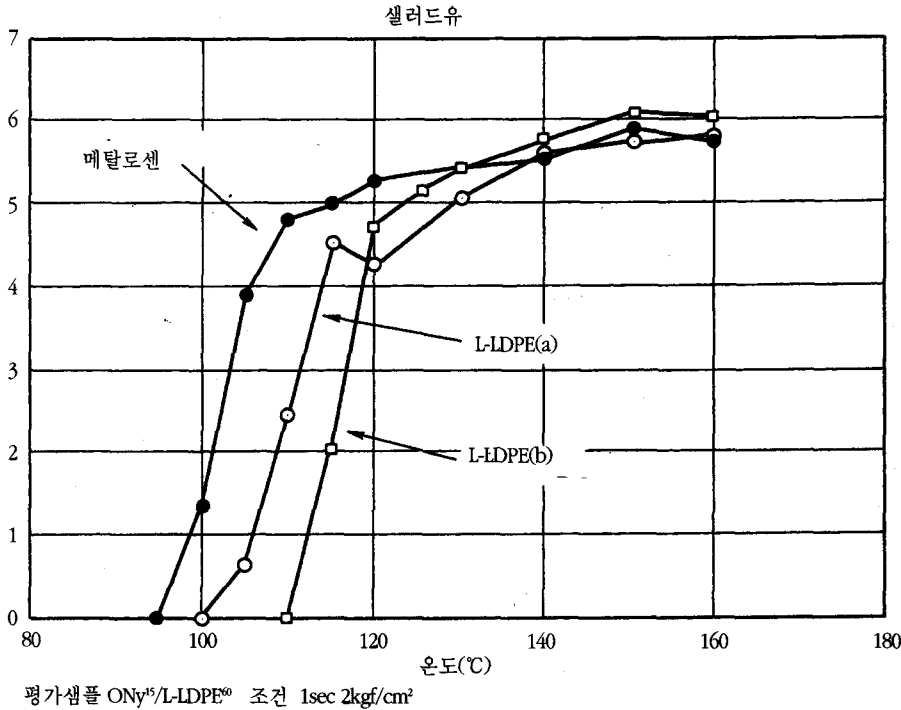
메탈로센촉매기술의 PP수지로의

응용으로서는 신지오타틱PP, 아이소타틱PP가 중심이고 신지오타틱PP는 그 뛰어난 투명성, 광택, 내열성을 살린 분야로의 전개가 기대되고 있다. 필름용도로서는 저온 heat seal성, FDA규격의 용제가용분이 적은 것, 내방사선성이 우수한 것도 특징으로서 더할 수 있다. 그렇지만 이 재료는 결정화속도가 늦기 때문에 가공성에 아직 문제가 남아있고 가공성을 향상시키는 노력도 여러 가지 행하고 있다. 연결 염화비닐 대체재료로서

기대되고 있는 이 재료는 결정화가 늦는 것을 이용해 기존 카렌다가공의 라인에 시트를 가공하기에는 적합하다. 결정화가 늦는 점을 개선하는 방법으로 랜덤PP와의 브랜드, 탁티시티의 향상, 분자량분포의 확대 등에 의해 결정화속도를 올리고 가공성을 향상시키는 효과를 나타내고 있다. 이러한 노력에 의해 스내푸드의 실린트, 의료용 플렉시블튜브, 광택다층블로우보들의 표면층 등으로의 전개가 이루어져 간다고 생각한다.

아이소타틱PP수지로의 이용이라고 하는 의미에서는 메탈로센 i-PP의 일반 특질이 좁은 분자량분포 (Mw/Mn=2.3-2.7), 저멜트강도에 있는 이 멜트레올로지에서 필름 혹은 섬유로의 이용이 유력시 되고 있다. 고탄소수의 a-올레핀고노머 도입에 의한 heat seal성능의 향상을 할 수 있

[그림 2] 셀러드유의 협잡물 비교



3. 맺음말

서두에서도 서술했지만 코스트다운, 요구 기능, 품질의 고도화 등에서 포장재료는 재료의 조합, 브랜드에 의해 그 요구를 만족해 왔다. 오늘의 메탈로센촉매수지의 개발은 팩키지 업계에 있어서도 재료 통일, 고속화, 박육화, 저코스트화의 요구에 응하는 기술적 선택의 폭이 크게 넓혀지고 신규시장을 창조해 갈 수 있는 찬스가 되고 있다. 앞으로는 수지의 특성을 파악해 개량해 가는

다면 필름용도로의 전개는 기대할 수 있다.

그 외의 PP수지로서는 메탈로센 내 충격 PP수지의 검토결과도 보고되고 있다. 통상의 블록코폴리머에 비해서 투명성이 좋고 충격에 대한 백화의 정도가 적다. 분산된 고무모양 중 균일성이 높고 매트릭스모양과의 계면밀착 강도가 높기 때문이라고 생각되지만 사출성형용기, 블로우성형용기로의 전개를 기대할 수 있다.

2.3. PS수지로의 이용

신지오타틱PS수지가 出光石油化学(株)에 의해 소개돼 있고 1996년 말의 플랜트가동을 목표로 하고 있다. 현재는 수지가격이 약 1,000엔/kg으로 높기 때문에 자동차, 전자부품, 가전, 기계분야의 모든 엔지니어링플라스틱으로서의 위치를 차지하고 있지

만 원재료비가 싸서 장래는 팩키지분야로의 응용을 기대할 수 있다. 250°C를 넘는 내열성, 강성, 비가수분해성, 비오염성의 특징을 가지고 있다. 그 가공성에 대한 검토도 되고 있어 사출성형에 있어서의 결정구조나 연신블로우로의 적용이 검토되고 있다. 또 시트성형품으로서의 내열트레이도 기대할 수 있다.

2.4. 환상(環狀)폴리올레핀 수지로의 이용

바나지움 혹은 티타늄 베이스의 촉매에서 중합돼 있던 환상폴리올레핀이 메탈로센촉매에 의해 품질, 수율, 촉매효율이 개선되고 있다. 광학재료만이 아니라 뛰어난 투명성, 내열성, 방습성을 살려 유리 대체의 의료용기기, 의약품용기, 포장재로서의 검토가 진행되고 있다.

것으로 수지로 차별화된 상품이 생겨날 것이라고 생각된다. [K]

값싼 포장정보에서는 독자들의 참여를 기다립니다. 일개소식, 논문, 신제품 등 소가일 내용이 있으면 연락주시기 바랍니다. 편집부 780-9782