

# 메탈로센촉매 이용 PE의 포장분야 전개

尾氣樹男/三井石油化學工業株式會社 MDC PE 그룹

## 1. 머리말

폴리에틸렌의 제조는 1933년의 ICI사(영국)에서의 고압법저밀도폴리에틸렌(LDPE)을 시작으로 그후 치클러촉매나 피립스촉매에 의한 중저압법의 고밀도폴리에틸렌(HDPE)을 거쳐 에틸렌과  $\alpha$ -올레핀과의 공중합체인 선형저밀도폴리에틸렌(L-LDPE)

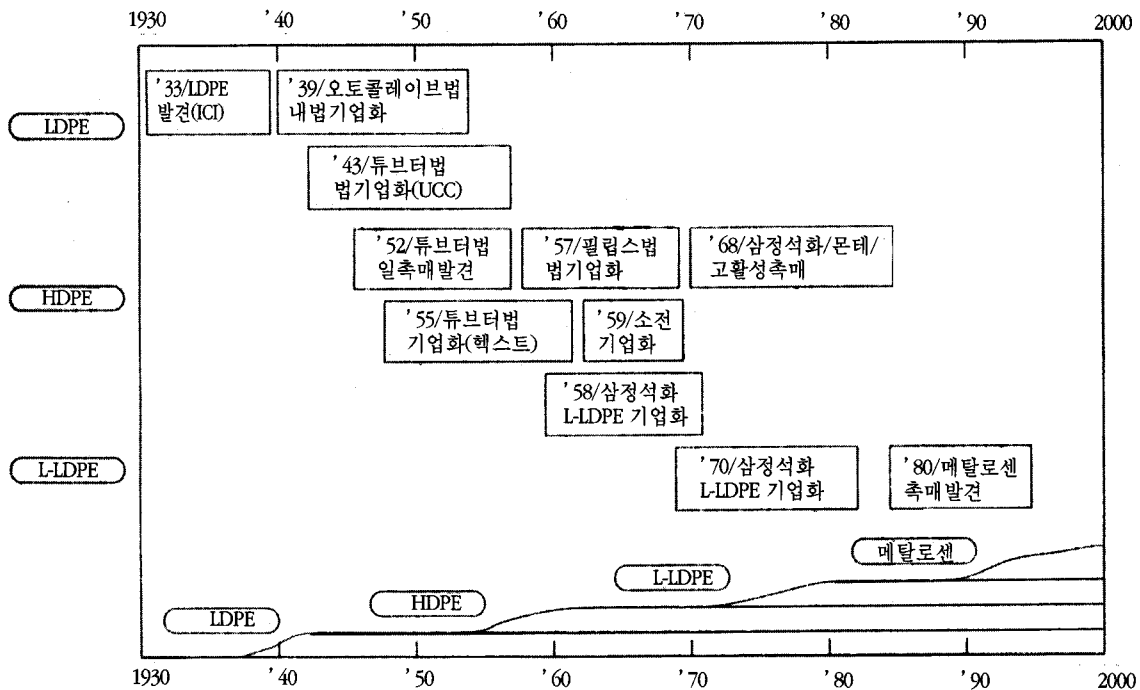
으로 발전해왔다(그림 1).

에틸렌  $\alpha$ -올레핀 공중합체(L-LDPE)는 1959년에 Dupon Camada가 상표명 스크레이로 일본에서는 삼정석유화학(주)가 1986년에 네오잭스를 1977년에 울트잭스를 출시했다. 그후 UCC의 기상중합법(氣相重合法)에 의한 발표(1977년), DOW CHEMICAL의 용액중합법에 관한 발표(1979

년)에 의해 L-LDPE의 시대로 돌입했다. L-LDPE는 이제까지의 LDPE에 비해 내스트레스트랙킹성이나 내열성·강성에 뛰어난 수도 파이프도 가스파이프, 대형 탱크, 필름 등의 용도로 시장에 참여해 왔다.

요즘 차세대 PE 기술혁신으로 각광을 받고 있는 메탈로센촉매는 정밀 균일성이 뛰어난 공중합체의 제조

(그림 1) 폴리에틸렌의 제조기술 혁신의 변천



를 가능하게 하는 기술이며 종래의 촉매계에서는 달성하지 못했던 저밀도 영역으로의 제조범위 확대나 품질의 향상이 실현되고 있다.

메탈로센촉매로서는 특히 특징을 살리고 영역에서 공업화가 개시되고 있고 현재(95년 9월) 미국의 EXXON CHEMICAL사가 고압법으로(EX-ACT), 또 DOW CHEMICAL사가 용액법으로(AFFINITY, ENGAGE) 공업화하고 있다. 어쨌든 균일한 공중합이 요구되는 저밀도영역(0.915g/cm<sup>3</sup>이하)이 중심이다.

三井石油化學은 EXXON사와 공동으로 메탈로센촉매에 의한 氣相法 L-LDPE제조기술을 개발해왔다. 본 기술중 촉매사용에 관해서 宇部興産株式會社와의 사이에 라이선스계약이 작년 말 체결되고 동사의 氣相法플랜트로 메탈로센 L-LDPE(수퍼폴리에틸렌)의 시험생산을 금년 7월에 개시됐다.

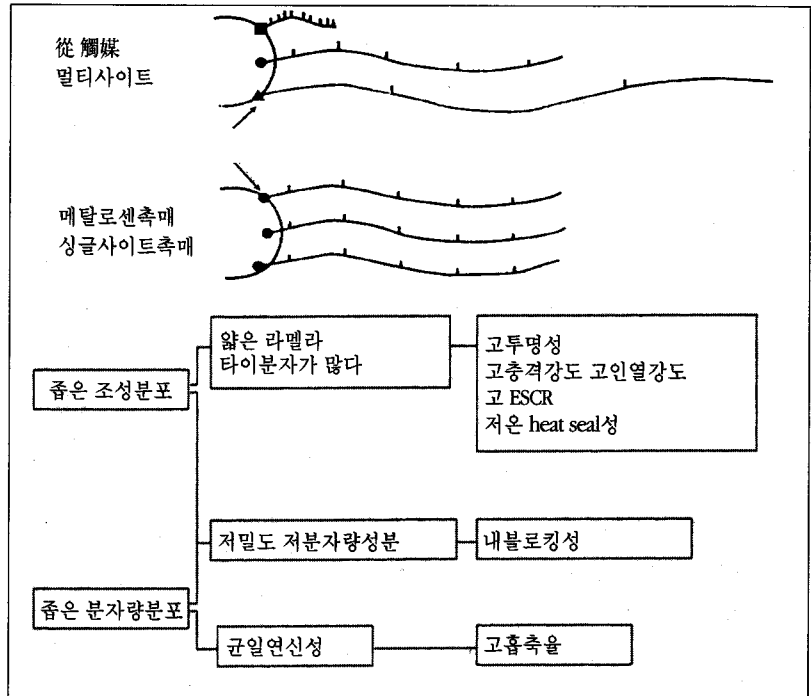
본고에서는 三井石油化學의 메탈로센촉매에 의한 L-LDPE의 특징 및 포장분야로의 전개에 관해서 소개한다.

## 2 메탈로센촉매에 의한 L-LDPE의 특징

### 2-1. 메탈로센촉매와 현행촉매의 비교

메탈로센촉매는 1980년에 카민스키 교수(함부르크 대학)가 발표한 것으로 이염화틸코노센과 메틸알모키산의 조합에 의한 촉매이다. 현행의 촉매는 활성점이 불균일(멀티사이트 촉매)하고 이것을 어떻게 균일하게 하는가를 초점으로 개발이 진행돼 왔지만 메탈로센촉매는 활성점이 균일(싱글사이트촉매)하다고 하는 특징을

(그림 2) 싱글사이트 촉매와 멀티사이트촉매의 차이



가진 타겟이라고 하는 분자량 조성을 목표한 대로 만들 수가 있다(그림 2).

현행의 촉매에서는 α-올레핀으로서의 고모노머의 탄소수가 4(부탄-1 이상)를 넘으면 공중합성이 나쁘게 되는 결점이 있고 특히 밀도가 낮을수록 현저했다.

그렇지만 L-LDPE에 메탈로센촉매를 이용할 경우 현행 촉매에 비교해 아래와 같은 우수한 특징을 가진다.

- ① 분자량분포가 좁을 뿐 아니라 고모노머인 α-올레핀이 에틸렌에 균일하게 중합되는 것에 의해 조성분포가 좁은 L-LDPE를 제조할 수 있다.
- ② 고모노머의 선택폭이 넓고(고모노머인 α-올레핀의 탄소수가 4이상이라도 조성분포가 넓지 않다) 또 저밀도 영역에서도 조성분포가 넓게 되지 않는다.
- ③ 저분자량 성분(로우 폴리머)이

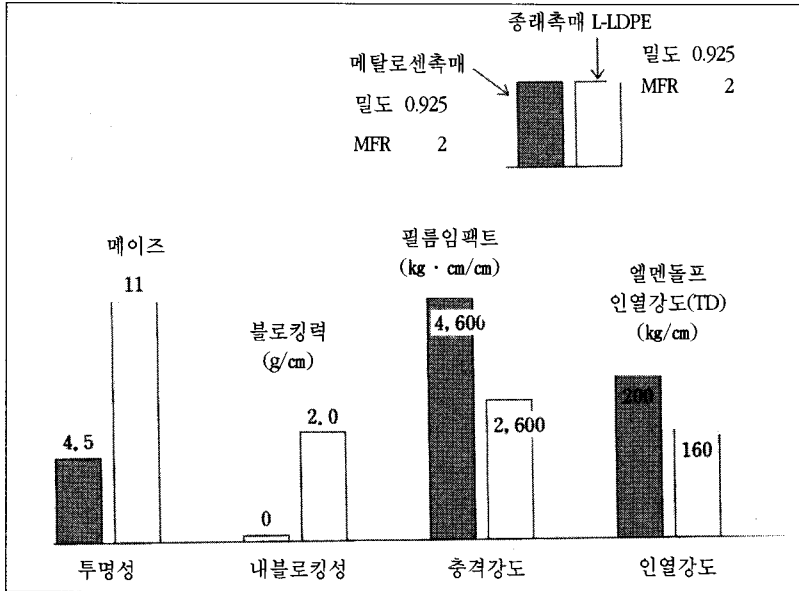
극단적으로 적다.

### 2-2. 메탈로센촉매 L-LDPE의 물성 특징

메탈로센촉매에 의한 L-LDPE는 좁은 분자량분포, 좁은 조성분포이고 그 결과 종래 촉매와 동일한 밀도로 비교한 결과 저분자량 또 저밀도성분이나 고밀도성분의 함유량이 극단적으로 적고 그 물성에 대해 아래와 같은 특징을 가지게 된다(그림 3).

- ① 필름에 있어서 블로킹성이나 저온 히트설·핫타크성이나 투명성 및 충격강도·인열강도가 대폭 개량됐다.
- ② 용기나 파이프분야에서 필요한 ESCR이 개량됐다.
- ③ 저분자량성분이 극단적으로 적은 크린과 저취(低臭)하다.
- ④ 좁은 분자량분포이고 균일연신성이 뛰어나다.

[그림 4] 인플레이션 필름 (30 $\mu$ m) 물성



### 3. PE 포장분야로의 전개

메탈로센 L-LDPE의 포장재료로의 전개는 기존재료(EVA, PVC 등)의 대체도 포함해 그 용도개발이 진행되고 있다. [표 1]에 생각해 볼 수 있는 용도전개를 나타낸다.

아래에 실용물성과 용도전개에 관해서 서술한다.

#### 3-1. 일반포장용도(인플레이션 필름)로의 전개

三井石油化學의 메탈로센 L-LDPE의 종래 촉매 L-LDPE와의 인플레이션 필름의 물성을 [그림 4]에 나타낸다.

당사의 메탈로센 L-LDPE는 일반 포장용으로서 중요 포인트인 투명성, 내블로킹성이 우수하고 안티블로킹제의 대폭적인 감량이 가능해 본분야로의 적극적인 전개를 도모할 수 있다. 또 밀도가 높더라도 상관하지 않고 필름임팩트, 인열강도가 뛰어나고 10% 이상의 다운 게이지가 가능하다.

본 용도는 생산성이 향상될 수 있는가 어떤가도 중요 포인트이다.

고압법 LDPE는 바블의 안정성은 좋지만 멜트에론게이지가 낮은 바블 조각 때문에 고속성형하지 못했다. 종래 촉매 L-LDPE는 세로방향의 인열강도가 약하고 성형스피드를 올리

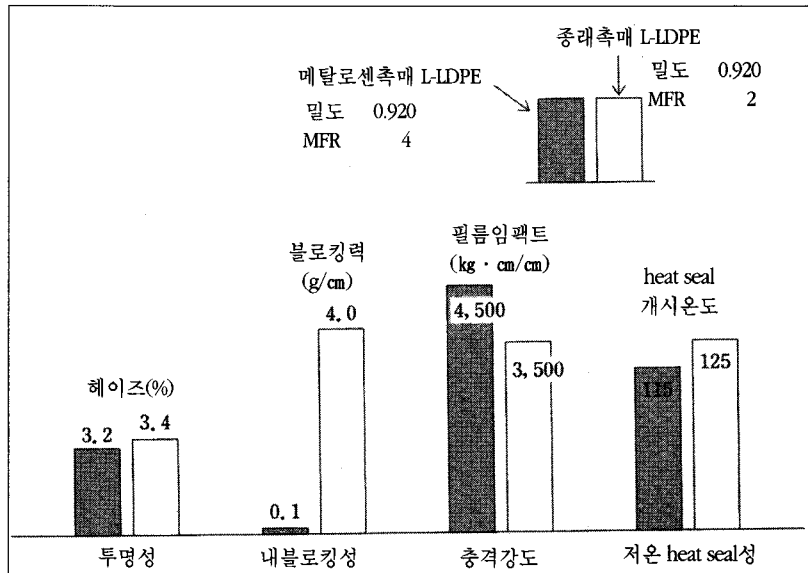
면 그 경향이 현저하고 제품의 인열강도·파대강도 저하라고 하는 과제가 있었다. 또 여름철에 있어서는 블로킹과의 관계에서 성형스피드를 올릴 수 없는 경향이 있었다. 이것에 대해서 三井石油化學의 메탈로센 L-LDPE는 바블안정성에 뛰어나고 인열강도와 투명성이나 내블로킹성을 가지면서 종래 L-LDPE보다 그 성형스피드를 3배 이상 UP할 수 있게 돼 대폭적인 코스트다운을 달성할 수 있다.

#### 3-2. 다층필름용도로의 전개

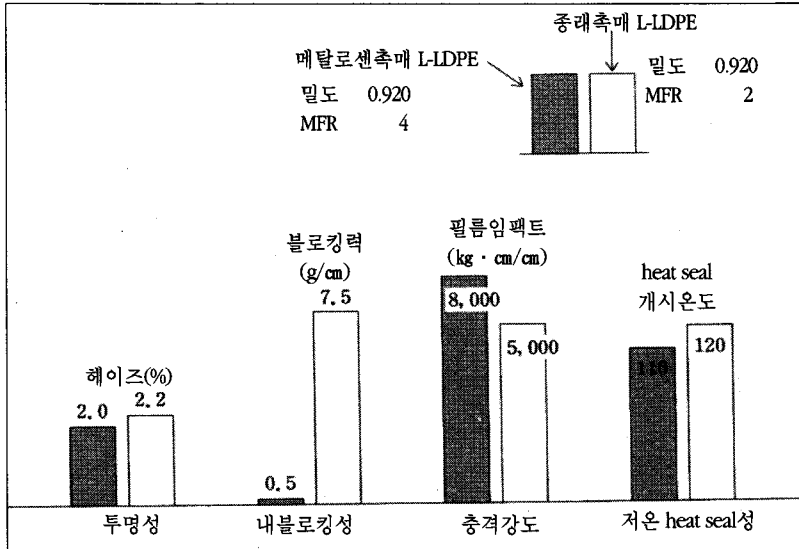
본 분야는 ONY와의 접합이 주용도로 횡필로우포장(원나·살라미의 외장 등)이나 종필로우포장(액체스프, 곤약, 분체 등) 및 후카시보리포장(햄, 정육, 떡, 살라미 등)용의 실린트재로서 사용된다.

三井石油化學의 氣相法에 의한 메탈로센 L-LDPE는 종래촉매 L-LDPE와 비교해 실린트재에 요구되는 품질인 저온 heat seal성, 내블로킹성, 충

[그림 5] 캐스트필름 (40 $\mu$ m) 물성



[그림 6] 캐스트필름 (40 $\mu$ m) 물성



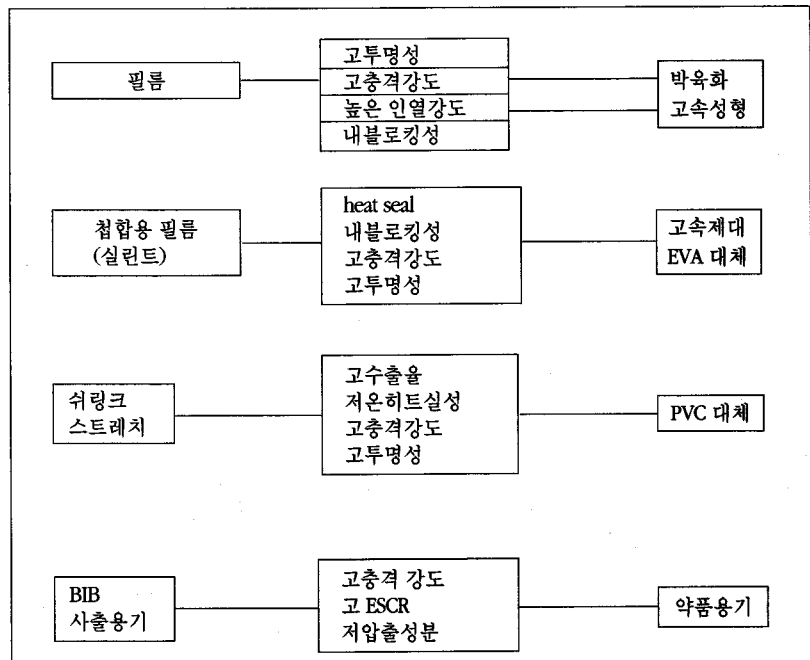
격강도, 투명성의 점에서 [그림 5, 6]에 나타난 것처럼 특징있는 필름물성을 가진다.

본 분야의 가장 중요한 포인트인 저온 heat seal성이 동일 밀도(필름의 강도 같음)에서 약 10 $^{\circ}$ C 저온에 있어 제대속도의 향상을 도모한다. 또 저분자량성분(베타성분)이 적고 즉 필름표면으로의 베타성분인 브리드가 적게 내블로킹성에 매우 뛰어나며 종래 L-LDPE보다 폭넓은 안티블로킹제의 감량을 가능하게 된 결과로서 투명성이나 스크래치성도 양호하게 된다. 이 경향은 저밀도영역에서도 마찬가지이다.

종래 heat seal온도에서 115 $^{\circ}$ C 이하가 요구되는 필름 기본재료로서는 L-LDPE와 EBR의 브랜드나 EVA(VA콘텐트 10~15%)가 이용되고 있지만 三井石油化學의 메탈로센 L-LDPE로 더욱더 성능을 향상시킬 수가 있다. 메탈로센 L-LDPE의 이점으로서 내블로킹성, hot tack성, 내열성이 향상되고 취기(臭氣)는 저감됐다.

또 좁은 조성분포 때문에 높은 MI(멜트인덱스)에서도 충격강도가 저하되지 않는다. 즉 높은 MI와 품질 설계된 것으로 성형시의 수지온(樹脂溫)이나 수지압(樹脂壓)저하 및 필름 외관이 향상되고 열분해에 의한 취기

[표 1] 필름 분야



(臭氣)의 저감을 도모할 수 있다.

### 3.3. 그 외 용도로의 전개

메탈로센 L-LDPE는 종래의 L-LDPE와 비교해 투명성, 내블로킹성, 찌르기 강도에 우수하고 또 리사이클할 수 있는 이점을 살리며 랩이나 스트레치 용도에 PVC대체로서의 전개가 생각되고 있다.

IC세정용기에도 이용되는 BIB는 크린도나 굴곡성 및 핀홀성이 요구된다. 三井石油化學의 메탈로센 L-LDPE는 저분자량성분(베타성분)이 종래 L-LDPE의 10% 정도로 저감돼 있고 크린도를 요구할 수 있는 BIB 같은 용도로 수요가 늘어간다고 생각된다. 더불어 종래의 L-LDPE와 비교해 고충격강도나 고ESCR 및 핀홀성에 뛰어난 다운계이지도 가능하다. [K]