

컨버터에서 본 메탈로센수지와 상품시장

部田博 人林 克彦 / 大日本印刷株式会社 包装研究所

1. 머리말

최근 메탈로센폴리머에 관한 기사는 원료메이커, 가공메이커를 불문하고 재료정보로서 어떤 형태로는 소개돼 우리들의 눈에 띄는 기회가 많게 되었다.

이것은 곧 이 폴리머에 대한 관심이 많음과 이것이 주는 임팩트의 크기를 이야기하고 있다고 해도 과언이 아니다.

1980년에 함부르크대학의 카민스키교수가 '메탈로센錯體+알로키산' 촉매를 발표하고 나서 오늘날까지 전 세계의 원료메이커는 이 촉매의 훌륭함에 재빨리 주목해 다투어 연구개발해 개량특허(촉매, 중합프로세스)·응용특허를 출원하고 있다.

이제와서 원료메이커에서 메탈로센촉매에 의한 폴리머가 제공되도록 됐기 때문에 필름가공메이커, 컨버터에서의 응용특허도 여기저기에 보이게 되었다.

메탈로센촉매에 의한 폴리머로서는 PE, PP, PS가 검토되고 있고 정보에 의하면 매우 특징이 있는 소재인 것을 엿볼 수 있다. 종래의 멀티사이트촉매에 의한 것과 비교해 테라메이드에 폴리머설계를 할 수 있고 사

용하는 촉의 요구성능을 보다 만족시키게 되었다.

컨버터로서는 이 매력있는 소재를 어떻게 가공하고 어느 상품시장에 기대해 육성해 가는 것이 좋을지 PE소재에 관해서 예를 들어 소개한다.

2 메탈로센수지의 특징과 그 매력

메탈로센촉매를 이용한 PE계 수지

로서 에틸렌과 α -올레핀과의 공중합체인 선형저밀도폴리에틸렌(L-LDPE) 이른바 제4의 폴리에틸렌이라고 하는 것이 개발돼 실용화되고 있다.

원료메이커에서 발표된 수지의 특징을 요약하면 다음과 같다.

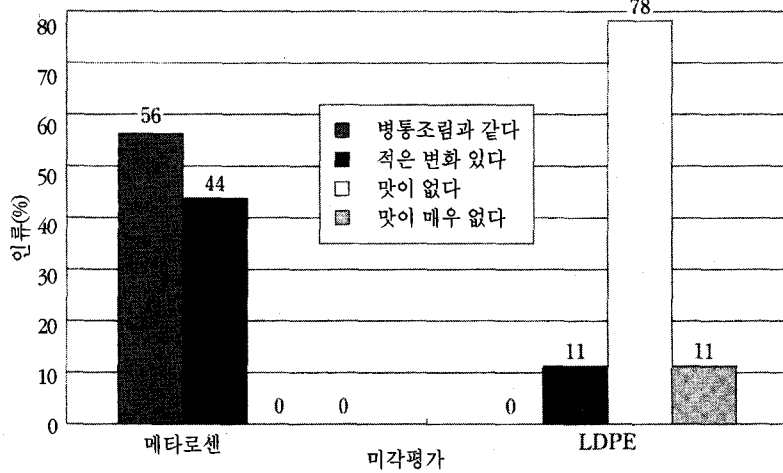
1) 종래의 치글리촉매는 고체상촉매로 성질이 다른 활성점을 복수로 가진 것이 혼재해 불균일하기 때문에 α -올레핀과의 균일 중합성이 부족하다 (다른 이름으로 멀티사이트촉매라 부

[표 1] 메탈로센 촉매에 의한 L-LDPE의 기업화 계획

회사명	상품명	제조법	규모천 t/년	기업화시기	관계회사
(일본)					
삼릉화학	카넬	고압법	-	'96년 목표	엑슨
삼정석유화학	에보류	기상법	-	'96년 목표	자부
주우화학	(엑셀렌)	-	-	계획중	
동소	(카타로센)	고압법	-	칸탐사의 설계로 테스트중	칸탐
(외국)					
엑슨	EXACT	고압법	15 100 100	파일롯트 플랜트제 '95년 목표 '96년 목표	삼릉화학
다우	AFFINITY ENGAGE	용액법 용액법	57 300	완성제 '96년 목표	
UCC	-	기상법	-	'96년 목표	
모밀	-	기상법	계획중	UCC	

* 문헌정부에서의 추정

(그림 1) 메탈로센 L-LDPE와 LDPE 실런트 미각평가



른다).

2) 메탈로센촉매는 액상균일촉매로서 활성점의 성능이 균일하기 때문에 균일 중합된다 (다른 이름으로 싱글사이트촉매라 부른다).

최대의 특징은 에틸렌과 고급 α-올레핀과의 공중합체를 용이하게 얻을 수 있다.

● 폴리머의 특징

목표한 구조의 폴리머를 합성하는 것이 가능하다. 종래의 L-LDPE와 비교하면

- 1) 분자량분포가 좁다
- 2) 조성분포가 좁다
- 3) 고모노머함량의 分子鎖長의 존재성이 적은 폴리머가 가능하다.

● 필름으로 했을 때의 특징

1) 접착성이 적고 유기용매에 의한 추출성분도 대폭 감소한다.

이것은 분자량분포를 좁게 할 수 있기 때문에 저밀도, 저분자량성분이 적기 때문이다.

2) 투명성이 뛰어나며 저온 heat seal성이 양호하게 된다.

조성분포를 좁게 할 수 있기 때문

에 고밀도성분을 포함하지 않고 용융물에서 냉각결정화하는 구정(球晶)을 형성)으로 결정해도 균일생성, 균일 성장하기 때문이다.

겉보기에 밀도가 동일하더라도 용점이 낮게 되는 저온heat seal성을 보이는 것이 된다. 또 1)의 성능도 가미해 핫타크성도 양호하게 된다.

3) 충격강도, 인열강도, 찌르기강도, 필름강도가 강한 것이 가능하다. 필름을 만들 때 구정이 형성된다.

이 球晶을 형성하는 구성단위로서 라멜라(單結晶 같은 얇은 층)가 있다. 이 라멜라와 라멜라를 연결하는 타이분자라고 불리는 것의 존재가 종래 L-LDPE보다 약 3배정도 많이 존재하고 있다고 하는 보고가 있으며 이것에 기인해 강인한 필름이 되는 것이라고 추측된다.

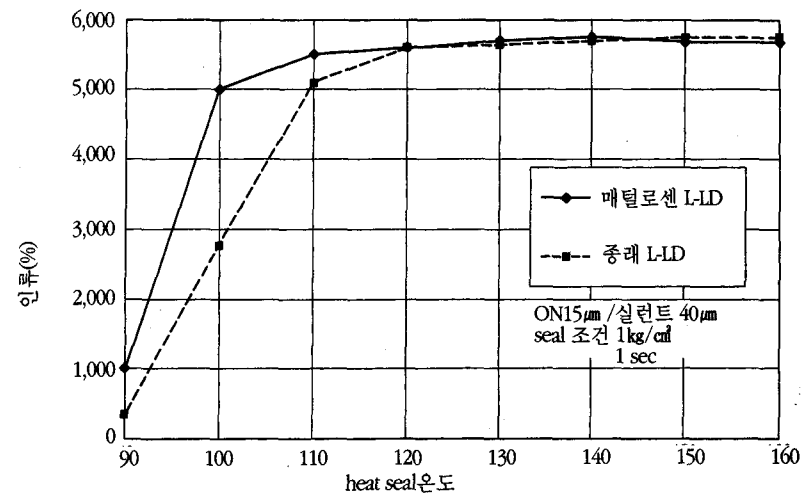
이상 서술한 것처럼 메탈로센수지는 종래 L-LDPE보다 더욱 더 우수한 특징을 가지고 있는 것을 알 수 있다. 앞으로 크게 신장될 가능성을 가진 매력있는 소재이다.

3. 폴리머 사정

실용화단계에 들은 메탈로센촉매에 의한 L-LDPE의 생산에 대해서 지금까지 어나운스된 내용을 [표 1]과 같이 정리했다.

메탈로센수지는 1989년에 처음으로 엑슨사에서 기업화 발표가 이루어졌다. 엑슨사의 싱글사이트촉매기술 (Exxpol촉매)과 三菱(미츠비시)유화사(현 三菱화학(주))의 고압법 프로세

(그림 2) 메탈로센 L-LDPE 사용포장재의 seal 특성



스기술을 조합시킨 것으로 1991년 봄부터 1만 5천톤의 파이롯트플랜트 규모로 가동되고 있다. 엑슨사의 상품명은 'EXACT'로 주로 특수필름분야, 의료분야, 전선·케이블분야 등에 전개되고 있다.

다음으로 엑슨사와 三井(미츠이) 석유화학사와의 공동개발으로 氣相法프로세스에 의한 4,000톤의 파이롯트운전(岩國工場)에 대해서 발표가 됐다.

1992년 12월 다우사에서 촉매효율이 좋은 신촉매를 이용한 균일중합법 프로세스(용액법)로 1년반 후에 5만 7천톤 규모 기업으로 발표됐다. 현재 'AFFITY' 'ENGAGE'의 상품명으로 상품화되고 있다. 전자는 옥텐함유량 20wt% 이하이고 후자는 20wt% 이상이다.

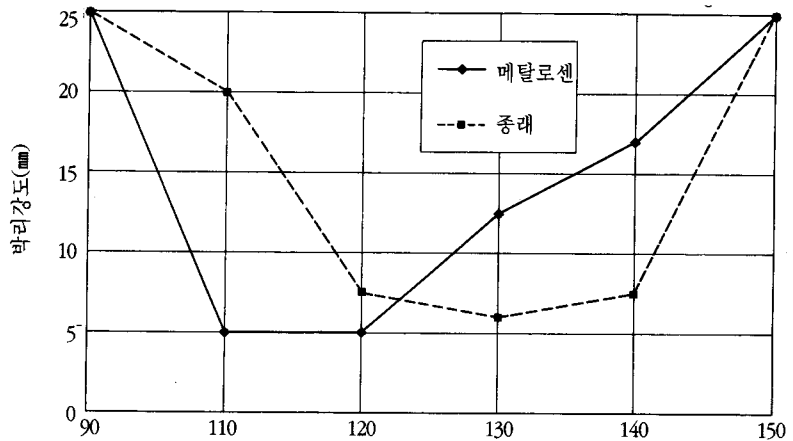
三菱화학사는 엑슨사와 고압법에 의한 공동개발을 하고 있고 1993년부터 '카넬'의 상품명으로 시장개척을 시작했다. 가까운 시일에 기업화를 추진할 예정이다. 당면한 저밀도 영역의 폴리머로 실린트분야를 타겟으로 할 모양이다.

三井석유화학은 엑슨사와 4천톤의 파이롯트플랜트로 氣相法제조기술을 개발 확립하고 1994년 말 宇部興産社와 촉매기술에 관한 라이선스 계약을 맺고 최근 '에보류'(三井석유화학사의 메탈로센수지의 상품명)의 시험생산을 개시한 것으로 알려졌다. 특징으로서는 고속화, 박육화를 들고 있다.

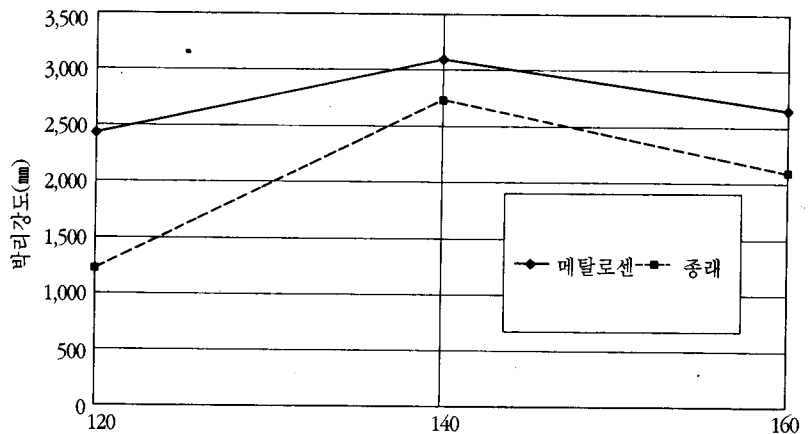
그 외에는 住友化學社, 東소社は 칸담社와 협력해 각각 파이롯트테스트 진행중이다.

원료메이커의 메탈로센촉매에 의

(그림 3) 메탈로센 L-LDPE 사용포장재의 핫 타크성



(그림 4) 메탈로센 L-LDPE 사용포장재의 협잡물 seal성



한 기업화의 노력은 다양각색이지만 현상에서는 새롭게 전용의 플랜트를 건설하는 것은 어려운 환경이고 기설 플랜트의 전용을 생각하고 있다고 할 수 있다.

메탈로센촉매에 의한 L-LDPE는 중합촉매의 종류에 의해서도 다소 성질은 달라 제조방법에 의해서도 만족하는 제조범위(밀도, 분자량)를 보인다.

어느 쪽인가 하면 氣相法은 저밀도 측에 한계가 있고 용액법은 고분자량의 생산에 한계가 있다고 한다. 어떤 방법도 생산효율을 도외시하면 넓은 범위의 생산은 가능하다.

4. 가능성 있는 상품분야

메탈로센촉매에 의한 L-LDPE의 특징을 살린 분야로서 각 방면에서 보고되고 있듯이 일본에서는 저밀도 영역의 실린트 분야에 주력하는 것이라고 생각된다.

이것은 원료메이커의 폴리머사정도 크게 영향되고 있다고 말할 수 있다.

본고에서는 저온heat seal성, 핫타크성, 강인성, 위생성 등의 성능을 살린 상품분야에 스포트를 맞춰 그 일부를 소개한다.

4.1. 액체카톤

액체용 종이카톤의 시장은 연간 약 170억本에 달하는 금속캔, 유리병, 플라스틱병과 함께 용기로서 착실하게 정착되고 있다. 우유는 별도로 하고 주스나 청주의 지화율은 30%를 넘는다.

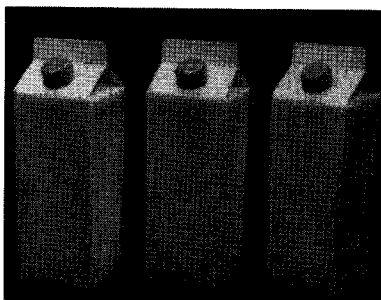
여기에서는 폴리에테르와 알루미늄상자로 구성된 배리어타입 종이용기의 heat seal층에 메탈로센수지를 적용한 예를 소개한다. 청주의 경우를 예로 했다.

배리어 종이용기의 층구성은 PE/판지/AD/AL/AD/PET필름/PE가 일반적으로 사용되고 있다.

- seal층으로서의 기능은 술의 미각변화를 일으키지 않을 것.
- 용기로서 액체가 흐르지 않도록 seal이 완전할 것.

• heat seal강도가 강해 떨어져도 터지지 않는 것이 요구된다(사진1에 견본을 제시).

저자들의 테스트 결과 충전기의 타입이나 충전속도에 의해서 seal거동은 미묘하게 다른 것의 저온heat seal성과 핫타크성의 밸런스의 좋음으로 어느 타입이라도 우수한 밀봉성을 보였다. 종래의 L-LDPE보다도 30~60℃ 저온에서 heat seal이 가능했다.



▲ 액체카톤의 일례

실린트층의 구성은 밀봉안정성과 미각변화를 보다 뛰어나게 하기 때문에 밀도, 분자량, 층비를 생각한 것이 되고 있다(특허출원중).

한편 미각 테스트는 병입한 미네랄워터를 표준으로 뽑아 종래의 低臭타입 LDPE와 핵테스트품을 실린트층으로한 액체카톤으로 3개월간 보존한 미네랄워터로 했다(결과를 [그림 1]에 나타냈다).

결과는 메탈로센수지품이 병입한 대로 같은 미각이라고 판정됐다.

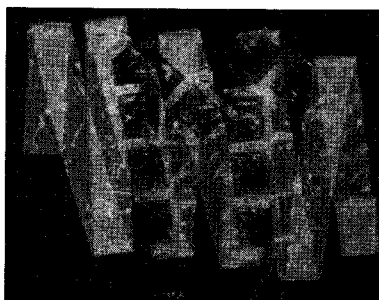
종래품은 폴리냄새가 미소하게 남아 있어 명확하게 차이를 판정하기 쉬웠다.

현재 과실주에서의 미각 테스트를 하고 있지만 호평받고 있다. 이 분야는 자꾸 신장된다고 생각된다.

4.2. 액체소대(液體小袋)

당사에서는 이미 DH실린트의 상품명의 1그레이드로서 메탈로센수지를 이용한 실린트에 'DH실린트M'의 명칭으로 액체소대용 포장재를 출시하고 있다. 도쿄팩 '94에도 참가했기 때문에 알고 있는 사람도 있을 것이라고 생각한다. 본고에서는 이것을 예로 들어본다.

최근 액체소대포장을 둘러싼 환경



▲ 액체소대포장의 일례

은 보다 한층 고속화를 요구하고 있어 포장기 자체의 고속화는 물론이거니와 이것에 적합한 포장재료의 개발도 중요하게 되었다.

여기에서 탄생한 것이 'DH실린트M'이다.

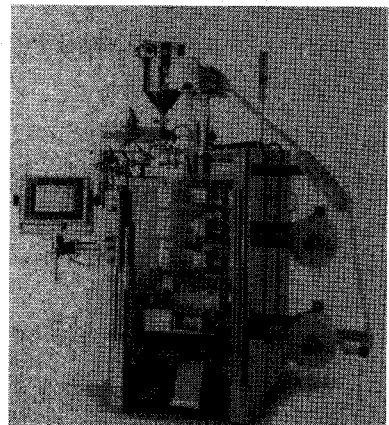
특징은 고속성이 뛰어난 것이다. 저온 heat seal성, 핫타크성, 협잡물 seal성이 뛰어나며 때분 30m의 고속충전에도 대응 가능하다.

일례로서 ON15m/실린트40m의 포장재를 사용할 때(사진2, 3참조)의 heat seal성(그림 2), 핫타크성(그림 3), 협잡물seal성(그림 4)를 나타냈다.

종래의 L-LDPE와 비교해서

- 1) 저온seal성이 뛰어나고 seal온도가 약 10℃ 낮다.
- 2) 저온 실랜지에서의 핫타크성이 우수하다.
- 3) 저온에서 뛰어난 협잡물 seal성을 나타낸다.

이상과 같은 우수한 성능을 가진 메탈로센수지계 실린트는 앞으로 액체·정조체(粘稠體)용의 고속충전용 포장재로서 수요를 늘릴 것이다.



▲ 액체소대용 고속충전기의 일례

[표 2] 백인박스 내장으로의 적용

평내항목	수지명	메탈로센 L-LDPE	종래 L-LDPE
heat seal강도		○	○
내찌르기성		◎	○
내편흡성		◎	○
내충격성(낙하과대)		◎	○
내내용물성(미각)		◎	○

◎ : 보다 뛰어나다
○ : 뛰어나다



▲ 백인박스 내장대의 일례

4.3. 백인박스(BIB)

백인박스가 포장용기시장에 등장한지 약 30년이 지났다.

제조방법에는 진공성형타입, 블로우성형타입, 필름heat seal타입이 있어 각각의 특징을 살려 광범위하게 사용되고 있다(식품, 약품, 공산제품).

현재 컵식 자동판매기 및 청량음료수의 원액운반용용기로서의 수요, 보관·운송코스트의 저감, 폐기의 편리성에 의한 대체수요 등에 의해 높은 신장을 나타내고 있다. 본항에서는 이 중의 필름heat seal타입에 관해서 소개한다.

구성은 외장의 골판지상자와 필름을 heat seal한 내장대로부터 성립되고 있다. 내장대에는 내용물과 직접접촉되는 '내장'과 내장을 굽은 상

처나 핀홀발생에서 보호하는 '외장'으로 구성돼 있다. 2중대와 3중대도 있다.

내장대의 그레이드로서는 베리어 타입과 논베리어타입이 있다(사진4에 heat seal타입의 일례를 나타냈다).

내장의 필름재료는 당초 저밀도폴리에틸렌(LDPE)과 에틸렌초산비닐공중합체(EVA)가 주체였다. 최근에는 L-LDPE(종래품)가 성능이 좋아 주류가 되고 있다.

이번에 등장한 메탈로센에 의한 L-LDPE는 지금까지의 재료와 비교해 어떤 성능을 가져도 우수하고(표 2) 참조), 경제성이 맞으면 급속히 바뀌어갈 분야의 하나라고 생각된다(당사의 상품 '엑타이트'에 적용할 예정).

5. 시장의 장래성

일본에서는 이번에 소개된 것 같은 현행품의 치환수요가 추진되고 양적 확대를 수반하면서 코스트를 저하해 다음에 특수폴리올레핀이나 염화비닐의 시장에 진출해갈 것이라고 추정된다.

컨버터로 봐서 식품분야에 한정되지 않고 의료분야, 공업분야, 건축자재분야의 다방면으로 용도전개가 엿보인다.

더욱이 저분자량물이나 촉매잔사가 적은 소재가 되면 액체는 물론 의료나 전기·전자관련의 특수용도에도 응용이 넓혀질 것이다.

6. 맺는말

본고에서는 컨버터가 메탈로센수지(L-LDPE)와 그 상품시장에 관해서

서술했다.

앞으로 이 상품시장이 크게 육성되는가는 수지의 경제성에 따른다고 할 수 있다. 현재 출시돼 있는 폴리머의 가격은 생산규모, 촉매자체의 코스트가 높은 등 종래의 L-LDPE보다도 비교적 높다. 그 때문에 어떻게 해서라도 박육화, 다층화, 블랜드라고 하는 수단을 얻지 않을 수 없고 상품화도 저절로 한계가 있다.

생산규모의 확대, 고효율촉매의 개발에 의한 코스트다운의 달성이 기대되는 상황이다.

장래적으로는 지금까지의 폴리올레핀의 개념을 깨뜨리는 것같은 폴리머가 동일의 플랜트로 할 수 있는 것이라고 기대되고 있다.

다른 메탈로센에 의한 PP, PS의 개발동향에 따라서는 플라스틱산업의 지도가 변할지도 모른다.

컨버터에서 보면 메탈로센촉매에 의한 소재는 상품설계에 상당히 꿈이 있는 제품이며 이제부터 가능성을 부여한 상품개발에 적극적으로 노력해 가고 싶다. 