



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0077423
(43) 공개일자 2023년06월01일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C08L 23/06 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C08L 23/06 (2013.01)

C08L 2205/025 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2021-0164657

(22) 출원일자 2021년11월25일

심사청구일자 2022년08월23일

(71) 출원인

롯데케미칼 주식회사

서울특별시 송파구 올림픽로 300 (신천동)

(72) 발명자

구본환

대전 유성구 가정북로 115(장동)

이기현

대전 유성구 가정북로 115(장동)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

박상훈

전체 청구항 수 : 총 5 항

(54) 발명의 명칭 PCR 수지를 활용한 친환경 폴리에틸렌 수지 조성물 및 이를 이용한 성형품

(57) 요약

PCR 수지로서 주로 고밀도 폴리에틸렌 소재를 중공성형에 재사용 시 강도, 충격강도, 내환경응력균열저항성 등 요구되는 물성을 충족시킬 수 있는 친환경 폴리에틸렌 수지 조성물과, 이를 이용한 성형품이 개시된다. 본 발명은 사용 후 재활용(Post Consumer Recycle, PCR) 수지로서, 용융지수(190℃, 2.16 kg 하중)가 0.01 내지 10 g/10min, 밀도가 0.94 내지 0.96 g/cm³인 제1 고밀도 폴리에틸렌 20 내지 60 중량%; 용융지수(190℃, 2.16 kg 하중)가 0.15 내지 10 g/10min, 밀도가 0.960 내지 0.965 g/cm³인 제2 고밀도 폴리에틸렌 25 내지 70 중량%; 및 용융지수(190℃, 2.16 kg 하중)가 0.01 내지 0.15 g/10min, 밀도가 0.950 내지 0.955 g/cm³인 제3 고밀도 폴리에틸렌 5 내지 20 중량%;를 포함하는 폴리에틸렌 수지 조성물과, 이를 이용한 성형품을 제공한다.

(52) CPC특허분류

C08L 2205/03 (2013.01)

C08L 2207/062 (2013.01)

C08L 2207/20 (2013.01)

C08L 2314/02 (2013.01)

(72) 발명자

서정민

대전 유성구 가정북로 115(장동)

박주태

대전 유성구 가정북로 115(장동)

명세서

청구범위

청구항 1

사용 후 재활용(Post Consumer Recycle, PCR) 수지로서, 용융지수(190℃, 2.16 kg 하중)가 0.01 내지 10 g/10min, 밀도가 0.94 내지 0.96 g/cm³인 제1 고밀도 폴리에틸렌 20 내지 60 중량%;

용융지수(190℃, 2.16 kg 하중)가 0.15 내지 10 g/10min, 밀도가 0.960 내지 0.965 g/cm³인 제2 고밀도 폴리에틸렌 25 내지 70 중량%; 및

용융지수(190℃, 2.16 kg 하중)가 0.01 내지 0.15 g/10min, 밀도가 0.950 내지 0.955 g/cm³인 제3 고밀도 폴리에틸렌 5 내지 20 중량%;

를 포함하는 폴리에틸렌 수지 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 제2 고밀도 폴리에틸렌 및 제3 고밀도 폴리에틸렌은 지글러-나타 촉매 및 두 개 이상의 반응기를 사용하는 멀티모달 공정으로 제조된 것을 특징으로 하는 폴리에틸렌 수지 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 수지 조성물은 하기 방법에 따라 측정된 인장강도가 255 kgf/cm² 이상이고, 내환경응력균열저항성(ESCR)이 50 hr 이상인 것을 특징으로 하는 폴리에틸렌 수지 조성물:

[측정방법]

제조된 시편(ASTM D638 Type IV 규격)에 대하여 ASTM D638에 따라 만능재료시험기를 이용하여 50 mm/min 조건 하에서 인장강도를 측정하고, ASTM D1693 내 측정 규격 Condition B에 따라, 10 중량% IGEPAL 용액을 사용하여 50℃의 온도 조건하에서 F₅₀(50% 파괴)까지의 시간을 측정하여 내환경응력균열저항성(ESCR)을 평가함.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 수지 조성물은 중공성형용인 것을 특징으로 하는 폴리에틸렌 수지 조성물.

청구항 5

제4항의 수지 조성물을 이용하여 중공성형으로 제조된 성형품으로서, 하기 방법에 따라 낙하 충격 테스트 시 깨짐이 발생하지 않는 성형품:

[낙하 충격 테스트 방법]

상기 수지 조성물로 연속식 중공성형기를 이용하여 체적 3 ℓ의 용기를 성형하고, 성형품을 2 m 높이에서 수직 5회 낙하시켜 깨짐 횟수를 확인함.

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본 발명은 친환경 폴리에틸렌 수지 조성물에 관한 것으로, 보다 상세하게는 PCR 수지를 활용한 친환경 폴리에틸렌 수지 조성물 및 이를 이용한 성형품에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 기후 변화, 탄소 중립 등 환경문제에 대한 중요 이슈와 친환경에 대한 소비자의 인식, 사회적 기준이 높아지면서 국내외 기업들의 ESG(Environmental, Social, Governance) 경영 및 친환경 플라스틱 대체 소재 기술개발이 요구되고 있다. 이에 국내외 소재 업체에서는 바이오플라스틱(바이오 기반 플라스틱, 생분해성 플라스틱) 개발 및 폐플라스틱 재활용(기계적, 화학적) 등 다양한 방법으로 친환경 제품 개발을 시도하고 있다. 이 중 소비자가 사용하고 버려진 폐플라스틱을 재활용하여 다시 제품을 생산하는 PCR 소재(Post-Consumer Recycled material) 제품이 상대적으로 빠른 속도로 진행 및 적용되고 있는 추세이다. 그러나, PCR 소재 적용 시 폐기물에서 기인하는 냄새, 혼합된 색상 등으로 인해 원하는 제품에 다시 적용하기 어려우며, 다양한 제품의 혼합으로 인한 품질 불균일 및 기계적 물성 저하 등의 문제가 제기되고 있다.
- [0003] 이에, PCR 소재를 활용함에 있어, 소재의 선별 작업과 분쇄, 세척, 건조, 펠렛화 진행 시 발생하는 수지 분해(분자량 감소)의 최소화와 함께 최종 적용할 제품에 대한 물성 확보가 필요한 실정이다.
- [0004] 한편, PCR 소재의 활용 분야는 주로 중공성형 방법으로 제조된 병 형태의 용기에 대한 재활용이며, 이의 동일한 용도로의 재사용을 위해 중공성형에 적합한 물성을 갖도록 하는 것이 중요하다.
- [0005] 한편, 고밀도 폴리에틸렌을 이용한 중공성형 방법으로 제조되는 용기는 세제용기, 락스용기, 식품용기, 화공약품용기, 어린이완구 및 장난감, 부표, 연료탱크 등 다양한 분야에 적용이 가능하다. 적용되는 용기마다 요구되는 특성이 다를 수 있으나, 주로 내용물을 담는 용도로 활용되는 점에서, 공통적으로 용기의 강도 내지 낙하 충격강도, 내환경응력균열저항성(ESCR) 등의 물성이 요구된다. 이와 같이, 폐기물 등의 PCR 소재의 경우, 용기에서 요구되는 공통적인 물성 특징이 저하됨으로 인해 PCR 소재의 재사용을 위해서는 우수한 물성 확보가 필요하다.
- [0006] 한국 등록특허 제0728087호는 반응압출을 이용하여 폐 고밀도 폴리에틸렌과 신재 폴리에틸렌을 용융 혼합하여 파이프를 제조하는 기술을 개시하고 있으나, PCR 소재의 활용에 큰 비중을 차지하는 중공성형으로 제조된 용기에 관해서는 언급하지 않고 있다.
- [0007] 한국 등록특허 제1570196호는 ABS, PP, PC, POM 등의 재생원료 및 신재를 사용하여 폴리에틸렌 파이프 물성을 대체하는 고강성 파이프 제조방법에 관해 개시하고 있으나, 폴리에틸렌 소재의 재사용에 대해서는 언급하지 않고 있고, 역시 중공성형으로 제조된 용기에 관해서도 언급하지 않고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0008] 본 발명은 PCR 수지로서 주로 고밀도 폴리에틸렌 소재를 중공성형에 재사용 시 강도, 충격강도, 내환경응력균열저항성 등 요구되는 물성을 충족시킬 수 있는 친환경 폴리에틸렌 수지 조성물과, 이를 이용한 성형품을 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

- [0009] 상기 과제를 해결하기 위하여 본 발명은, 사용 후 재활용(Post Consumer Recycle, PCR) 수지로서, 용융지수(190℃, 2.16 kg 하중)가 0.01 내지 10 g/10min, 밀도가 0.94 내지 0.96 g/cm³인 제1 고밀도 폴리에틸렌 20 내지 60 중량%; 용융지수(190℃, 2.16 kg 하중)가 0.15 내지 10 g/10min, 밀도가 0.960 내지 0.965 g/cm³인 제2 고밀도 폴리에틸렌 25 내지 70 중량%; 및 용융지수(190℃, 2.16 kg 하중)가 0.01 내지 0.15 g/10min, 밀도가 0.950 내지 0.955 g/cm³인 제3 고밀도 폴리에틸렌 5 내지 20 중량%;를 포함하는 폴리에틸렌 수지 조성물을 제공한다.
- [0010] 또한 상기 제2 고밀도 폴리에틸렌 및 제3 고밀도 폴리에틸렌은 지글러-나타 촉매 및 두 개 이상의 반응기를 사용하는 멀티모달 공정으로 제조된 것을 특징으로 하는 폴리에틸렌 수지 조성물을 제공한다.
- [0011] 또한 상기 수지 조성물은 하기 방법에 따라 측정된 인장강도가 255 kgf/cm² 이상이고, 내환경응력균열저항성(ESCR)이 50 hr 이상인 것을 특징으로 하는 폴리에틸렌 수지 조성물을 제공한다.
- [0012] [측정방법]
- [0013] 제조된 시편(ASTM D638 Type IV 규격)에 대하여 ASTM D638에 따라 만능재료시험기를 이용하여 50 mm/min 조건 하에서 인장강도를 측정하고, ASTM D1693 내 측정 규격 Condition B에 따라, 10 중량% IGEPAL 용액을 사용하여

50℃의 온도 조건하에서 F_{50} (50% 파괴)까지의 시간을 측정하여 내환경응력균열저항성(ESCR)을 평가함.

[0014] 또한 상기 수지 조성물은 중공성형용인 것을 특징으로 하는 폴리에틸렌 수지 조성물을 제공한다.

[0015] 상기 또 다른 과제를 해결하기 위하여 본 발명은, 상기 수지 조성물을 이용하여 중공성형으로 제조된 성형품으로서, 하기 방법에 따라 낙하 충격 테스트 시 깨짐이 발생하지 않는 성형품을 제공한다.

[0016] [낙하 충격 테스트 방법]

[0017] 상기 수지 조성물로 연속식 중공성형기를 이용하여 체적 3 ℓ의 용기를 성형하고, 성형품을 2 m 높이에서 수직 5회 낙하시켜 깨짐 횟수를 확인함.

발명의 효과

[0018] 본 발명에 따르면, 고밀도 폴리에틸렌 PCR 소재에 2종의 서로 다른 물성을 갖는 고밀도 폴리에틸렌 신재를 혼합함으로써, 중공성형 용기로 활용 시 낙하 충격강도, 내환경응력균열저항성 등 요구되는 물성을 충분히 만족시키는 친환경적인 폴리에틸렌 수지 조성물 및 이를 이용한 성형품을 제공할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0019] 이하에서는 본 발명의 바람직한 실시예를 상세하게 설명한다. 본 발명을 설명함에 있어서 관련된 공지 기술에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 흐리게 할 수 있다고 판단되는 경우 그 상세한 설명을 생략하기로 한다. 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한, 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있음을 의미한다.

[0021] 본 발명자들은 PCR 소재의 경우 요구되는 공통적인 물성 특징이 저하되어 PCR 소재의 재사용을 위해서는 우수한 물성 확보가 필요한 상황에서, PCR 소재의 활용에 큰 비중을 차지하는 중공성형으로 제조된 용기 중, 주로 압출 블로우 성형으로 제조된 성형품의 원료로 사용된 고밀도 폴리에틸렌 PCR 소재의 경우 2종의 서로 다른 물성을 갖는 고밀도 폴리에틸렌 신재를 혼합함으로써, 다시 중공성형을 통해 용기 등의 성형품으로 재활용 시 낙하 충격강도, 내환경응력균열저항성 등 요구되는 물성을 충분히 만족시키는 것을 발견하고 본 발명에 이르게 되었다.

[0022] 따라서, 본 발명은 사용 후 재활용(Post Consumer Recycle, PCR) 수지로서, 용융지수(190℃, 2.16 kg 하중)가 0.01 내지 10 g/10min, 밀도가 0.94 내지 0.96 g/cm³인 제1 고밀도 폴리에틸렌 20 내지 60 중량%; 용융지수(190℃, 2.16 kg 하중)가 0.15 내지 10 g/10min, 밀도가 0.960 내지 0.965 g/cm³인 제2 고밀도 폴리에틸렌 25 내지 70 중량%; 및 용융지수(190℃, 2.16 kg 하중)가 0.01 내지 0.15 g/10min, 밀도가 0.950 내지 0.955 g/cm³인 제3 고밀도 폴리에틸렌 5 내지 20 중량%;를 포함하는 폴리에틸렌 수지 조성물을 개시한다.

[0023] 상기 PCR 수지는 소비자에 의해 사용 후 재활용되는 수지로서, 본 발명에서는 주로 압출 블로우 성형으로 제조된 성형품 유래의 PCR 소재, 구체적으로, 상기 성형품의 원료로 사용된 고밀도 폴리에틸렌이 적합하게 사용될 수 있으며, 바람직하게는 액상이나 분말 형태의 내용물을 수용하는 다양한 형상의 병 모양의 용기 성형품 유래의 소재일 수 있다.

[0024] 이러한 PCR 수지는 후술하는 폴리에틸렌 신재와의 혼합 조성을 고려할 때 용융지수(190℃, 2.16 kg 하중)가 0.01 내지 10 g/10min, 밀도가 0.94 내지 0.96 g/cm³인 제1 고밀도 폴리에틸렌일 수 있고, 상기 용융지수(190℃, 2.16 kg 하중)는 바람직하게 0.1 내지 1 g/10min일 수 있고, 더욱 바람직하게 0.1 내지 0.8 g/10min일 수 있고, 더욱 더 바람직하게 0.1 내지 0.5 g/10min일 수 있고, 가장 바람직하게 0.2 내지 0.4 g/10min일 수 있다.

[0025] 상기 PCR 수지 함량은 전체 수지 조성물에서 20 내지 60 중량%이며, 바람직하게는 30 내지 50 중량%일 수 있다. 상기 함량이 20 중량% 미만일 경우 수지 재생 효율 측면에서 만족스럽지 않고, 60 중량%를 초과할 경우 상기 요구되는 물성을 충족시키기 어렵다.

[0026] 상기 PCR 수지는 신재와의 혼합을 위해 통상적인 재활용 과정을 거쳐 준비될 수 있다. 예컨대, 사용 후 폐기된 폐기물로부터 수거 및 선별된 후, 캡이 제거된 용기를 분쇄, 세척, 건조한 후 적정 크기로 펠렛화하여 준비될 수 있으며, 본 발명에서는 그 방법이나 원료의 크기에 특별히 제한이 있는 것은 아니며, 가급적 불순물이 최소화되고 충분히 건조된 원료가 바람직한 것은 물론이다.

- [0027] 본 발명에서 상기 PCR 수지의 재활용 시 요구되는 낙하 충격강도, 내환경응력균열저항성 등의 물성 구현을 위해 혼합되는 신재료는 2종의 서로 다른 물성을 갖는 고밀도 폴리에틸렌이 사용된다.
- [0028] 즉, 상대적으로 저분자량의 고밀도 폴리에틸렌인 제2 고밀도 폴리에틸렌과 고분자량의 고밀도 폴리에틸렌인 제3 고밀도 폴리에틸렌이 사용되며, 상기 제2 고밀도 폴리에틸렌의 경우 용융지수(190℃, 2.16 kg 하중)가 0.15 내지 10 g/10min 및 밀도가 0.960 내지 0.965 g/cm³이고, 상기 제3 고밀도 폴리에틸렌의 경우 용융지수(190℃, 2.16 kg 하중)가 0.01 내지 0.15 g/10min, 밀도가 0.950 내지 0.955 g/cm³이다. 이때, 상기 PCR 수지와 혼합되어 상기 요구되는 물성을 보다 만족시키기 위해서는 상기 제2 고밀도 폴리에틸렌의 경우 용융지수(190℃, 2.16 kg 하중)가 0.15 내지 1 g/10min인 것이 바람직하고, 0.15 내지 0.5 g/10min인 것이 더욱 바람직하고, 0.15 내지 0.25 g/10min인 것이 더욱 더 바람직하고, 0.18 내지 0.24 g/10min인 것이 가장 바람직하다. 또한 상기 제3 고밀도 폴리에틸렌의 경우 용융지수(190℃, 2.16 kg 하중)가 0.03 내지 0.15 g/10min인 것이 바람직하고, 0.05 내지 0.15 g/10min인 것이 더욱 바람직하고, 0.08 내지 0.12 g/10min인 것이 가장 바람직하다.
- [0029] 또한 본 발명에서 상기 제2 고밀도 폴리에틸렌 및 제3 고밀도 폴리에틸렌은 각각 지글러-나타 촉매를 사용하여 두 개 이상의 반응기를 사용하는 멀티모달 공정에서 제조될 수 있다. 상기 멀티모달 공정으로 제조되는 폴리에틸렌은 제1 반응기에서 폴리에틸렌 생성물이 중합되고, 시리즈 모드로 제2 반응기에서 연속적으로 중합이 이루어진다. 두 개의 반응기는 상이한 조건으로 운전되며, 이러한 조건에 따라 폴리에틸렌의 물성 및 가공성을 제어할 수 있다. 멀티모달은 일반적으로 2개의 반응기를 사용하는 바이모달 공정이 가장 많이 사용되며, 물성 제어에 따라 많게는 6개까지 사용한다.
- [0030] 예컨대, 두 개 이상의 연속 교반 탱크 반응기(CSTR)에서 지글러-나타 촉매 시스템의 존재 하에서 폴리에틸렌을 제조하는 방법이 사용될 수 있으며, 구체적으로 수소 및 지글러-나타 중합 촉매의 존재 하에서 에틸렌으로부터의 제1 폴리에틸렌 생성물을 제1 반응기에서 중합하고, 제2 폴리에틸렌 생성물을 제2 반응기에서 호모 중합 내지 약 0 내지 5 중량%의, 3 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 α-올레핀 공단량체를 공중합하되, 상기의 제1 반응기와는 상이한 중합 조건으로 중합될 수 있다. 또한, 제1 반응기에서 중합된 폴리에틸렌 생성물은 일렬로 연결된 제2 반응기에 흘려보내, 제1 폴리에틸렌 생성물 존재 하에 제2 폴리에틸렌 생성물이 중합되는 단계를 통해 원하는 물성을 갖는 폴리에틸렌 수지를 제조할 수 있다.
- [0031] 상기 지글러-나타 촉매는 전이금속 화합물이 주성분인 주촉매, 유기금속 화합물인 조촉매, 그리고 전자공여체의 조합으로 이루어지는 촉매계를 말하며, 예컨대 티타늄, 마그네슘 및 할로젠을 중심으로 한 고체 촉매 성분과 유기 알루미늄 화합물 시스템으로 이루어진 공지의 촉매계가 사용될 수 있다.
- [0032] 상기 제2 고밀도 폴리에틸렌의 함량은 전체 수지 조성물에서 25 내지 70 중량%이며, 바람직하게는 35 내지 60 중량%일 수 있다. 상기 함량이 25 중량% 미만일 경우 상기 요구되는 물성을 충족시키기 어렵고, 70 중량%를 초과할 경우 수지 재생 효율 측면에서 만족스럽지 않다.
- [0033] 또한 상기 제3 고밀도 폴리에틸렌의 함량은 전체 수지 조성물에서 5 내지 20 중량%이며, 바람직하게는 10 내지 15 중량%일 수 있다. 상기 함량이 5 중량% 미만일 경우 역시 상기 요구되는 물성을 충족시키기 어렵고, 20 중량%를 초과할 경우 수지 재생 효율 측면에서 만족스럽지 않다.
- [0034] 본 발명에서 상기 PCR 수지, 제2 고밀도 폴리에틸렌 및 제3 고밀도 폴리에틸렌을 혼합하여 재생 폴리에틸렌 수지 조성물을 제조하는 방법은 상기 원료들의 균질한 혼합이 수행되도록 하는 방식이라면 특별한 한정되는 것은 아니나, 바람직하게는 용융 혼합을 통해 제조될 수 있다. 상기 용융 혼합은 예컨대, 상기 원료들은 믹서에서 혼합한 후 이축 압출기를 이용하여 약 180 내지 240℃ 조건에서 압출하여 펠렛 상의 형태로 제조되도록 할 수 있다.
- [0035] 상기 공정을 거쳐 제조될 수 있는 본 발명에 따른 폴리에틸렌 수지 조성물은 용융지수(190℃, 2.16 kg 하중)가 0.1 내지 0.5 g/10min, 바람직하게는 0.2 내지 0.4 g/10min이고, 분자량 분포(MWD, Mw/Mn)가 12 내지 16, 바람직하게는 13 내지 14이고, 밀도가 0.955 내지 0.965 g/cm³, 바람직하게는 0.957 내지 0.963 g/cm³을 만족하고, 하기 방법에 따라 측정된 인장강도가 255 kgf/cm² 이상, 바람직하게는 260 kgf/cm² 이상이고, 내환경응력균열저항성(ESCR)이 50 hr 이상, 바람직하게는 60 hr 이상으로서, 요구되는 물성을 충분히 만족시킬 수 있게 된다.
- [0036] [측정방법]
- [0037] 제조된 시편(ASTM D638 Type IV 규격)에 대하여 ASTM D638에 따라 만능재료시험기를 이용하여 50 mm/min 조건 하에서 인장강도를 측정하고, ASTM D1693 내 측정 규격 Condition B에 따라, 10 중량% IGEPAL 용액을 사용하여

50℃의 온도 조건하에서 F_{50} (50% 파괴)까지의 시간을 측정하여 내환경응력균열저항성(ESCR)을 평가함.

- [0038] 여기서, 밀도는 단위체적당 수지의 중량을 의미하며, 폴리에틸렌에서 용융지수와 함께 기본적인 물성으로, 전체적인 물성과 가공 조건에 큰 영향을 미친다. 폴리에틸렌의 밀도는 충격강도와 내환경응력균열저항성(ESCR)에 영향을 주며, 일반적으로 밀도가 낮을수록 ESCR성은 높아지나, 강도는 약해진다. 본 발명에서 수지 조성물의 밀도가 0.955 g/cm³ 미만일 경우에는 강도가 약해질 수 있고, 밀도가 0.965 g/cm³을 초과할 경우에는 ESCR성이 저하되어 ESCR 특성이 요구되는 용기에 적합하지 않을 수 있다.
- [0039] 또한 상기 용융지수가 0.1 g/10min 미만일 경우에는 높은 분자량으로 인해 용기 성형 시 냉각 시간이 길어지고, 이로 인해 전체적인 사이클 타임이 늦어져 생산 효율이 낮아질 수 있고, 상기 용융지수가 0.4 g/10min를 초과할 경우에는 용기 디자인이 특수할 경우 낮은 분자량으로 인해 용기 접합부위의 성형 불량으로 인한 낙하 충격강도가 저하될 수 있다.
- [0040] 또한 상기 분자량 분포가 12 미만일 경우에는 ESCR성이 저하될 수 있고, 16을 초과할 경우에는 중공성형 시 표면 불량 및 충격강도의 저하를 유발할 수 있다.
- [0041] 본 발명의 일 적용예에 따르면 상기 수지 조성물을 이용하여 중공성형을 통해 제조되는 성형품을 제공한다.
- [0042] 여기서, 통상적인 용기 성형을 위한 중공성형이라면 그 제조방법에 특별히 제한되는 것은 아니나, 고밀도 폴리에틸렌 수지 조성물을 원료로 하는 압출 블로우 성형에 적합하고, 예컨대, 연속식 블로우 성형기를 이용하여 약 180 내지 220℃ 조건에서 다양한 형상의 용기로 제조될 수 있다.
- [0043] 이상의 방법으로 제조되는 중공성형품은 특정의 용융지수, 분자량 분포 및 밀도를 가지고, 우수한 인장강도 및 내환경응력균열저항성을 나타내는 재생 폴리에틸렌 수지 조성물을 사용하여 제조되어, 용기 성형성에 전혀 문제 없을 뿐 아니라, 신재 수준의 낙하 충격강도를 구현할 수 있게 된다. 구체적으로, 하기 방법에 따라 낙하 충격 테스트 시 깨짐이 발생하지 않는 성형품을 제공할 수 있게 된다.
- [0044] [낙하 충격 테스트 방법]
- [0045] 상기 수지 조성물로 연속식 중공성형기를 이용하여 체적 3 ℓ의 용기를 성형하고, 성형품을 2 m 높이에서 수직 5회 낙하시켜 깨짐 횟수를 확인함.
- [0046] 이하, 제조예, 실시예 및 비교예를 들어 본 발명을 보다 상세하게 설명한다.

[0048] 제조예 1 : 지글러-나타 촉매 제조

- [0049] 교반기와 오일 순환 히터가 장착된 300 ml 크기의 내압용 유리반응기를 질소로 충분히 환기시키고, 질소 분위기 하에서 반응기 내에 헥산 110 ml를 채웠다. 반응기에 무수 이염화마그네슘 5.71 g을 투입하고 상온에서 교반하였다. 에탄올 21 ml를 1 시간에 걸쳐 서서히 투입하고 무수 이염화마그네슘과 에탄올이 충분히 반응하도록 300 rpm의 회전 속도로 1시간 이상 교반하였다. 이후, 디에틸알루미늄 클로라이드 20 ml에 헥산 20 ml를 혼합하여 50%로 희석한 알킬알루미늄 화합물을 상기 무수 이염화마그네슘과 에탄올의 혼합물에, 25℃에서 400 rpm의 회전 속도로 교반하면서, 4시간에 걸쳐 서서히 투입하였다. 투입이 완료된 후에는 교반 속도를 500 rpm으로 올려 2시간 동안 반응시켰다. 이후, 생성된 불균일 혼합액에 사염화티탄 20 ml를 25℃에서 서서히 투입하고, 30분간 유지해 준 뒤 서서히 가열하였다. 73℃에서 내부 전자공여체로 에틸벤조에이트 0.26 ml를 주입한 후 3시간 동안 반응시켰다. 반응이 완료되면 온도를 50℃로 낮추어 교반을 멈추고, 만들어진 촉매를 침전시켜 상층액을 제거하고 헥산 200 ml를 넣은 다음 충분히 행구어 냈다. 이 과정을 6 회 이상 반복하여 폴리에틸렌 합성용 촉매를 제조하였다.

[0051] 제조예 2 : 고밀도 폴리에틸렌 제조

- [0052] 두 개 이상의 연속 교반 탱크 반응기(CSTR)에서 지글러-나타 촉매 시스템의 존재 하에 폴리에틸렌을 제조하는 방법을 사용하였다. 구체적으로, 상기 합성된 지글러-나타 촉매 및 수소의 존재 하에, 에틸렌으로부터의 제1 폴리에틸렌 생성물을 제1 반응기에서 중합하고, 제2 폴리에틸렌(에틸렌 및 1-부텐(4 중량%)의 공중합체) 생성물을 제2 반응기에서 중합하되, 제1 반응기에서 중합된 폴리에틸렌 생성물을 일렬로 연결된 제2 반응기에 투입하여 제2 폴리에틸렌 생성물과 혼합되도록 하였으며, 최종적으로 제2 반응기에 투입하는 수소의 양을 조절하여 하기

표 1의 물성을 갖는 제2 고밀도 폴리에틸렌 및 제3 고밀도 폴리에틸렌을 각각 제조하였다. 물성 측정은 제조된 폴리에틸렌으로부터 얻어진 시험 평가용 압출 시편에 대해 후술하는 최종 수지 조성물의 측정방법과 동일하게 수행되었다.

표 1

구분	물성
제2 고밀도 폴리에틸렌	용융지수 : 약 0.20~0.22 g/10min, 밀도 : 약 0.962~0.963 g/cm ³
제3 고밀도 폴리에틸렌	용융지수 : 약 0.09~0.11 g/10min, 밀도 : 0.952~0.953 g/cm ³

시험예

하기 표 1의 조성으로 믹서에서 혼합 후 이축 압출기에서 용융 혼합(Melt blending) 및 약 210℃에서 압출하여 펠렛 상의 조성물을 얻었다. 제조된 각 조성물에 대한 시험 평가용 시편은 프레스 압출 시편으로부터 채취 후 하기 방법으로 물성을 평가하였다. 또한, 연속식 블로우 성형기를 이용하여 동일한 성형 조건(성형온도는 약 210℃)에서 체적 3 ℓ 용기를 성형하여 하기 방법으로 용기 성형성 및 낙하 충격성을 평가하고, 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다. PCR 수지는 고밀도 폴리에틸렌을 이용하여 압출 중공성형으로 제조된 병 형상의 용기 유래의 PCR 수지(용융지수 : 약 0.25~0.30 g/10min, 밀도 : 0.950~0.955 g/cm³)로서 펠렛 형태의 수지를 사용하였다.

[물성 측정방법 및 성형품 평가방법]

- 용융지수(MI, 2.16 kg 하중) : ASTM D1238을 기준으로 190℃에서 측정하였다.

- 분자량 분포(MWD, Mw/Mn) : Polymer Laboratories사의 GPC로 측정하였다.

- 밀도(density) : ASTM D1505을 기준으로 측정하였다.

- 인장강도 : 제조된 시편(ASTM D638 Type IV 규격)에 대하여 ASTM D638에 따라 만능재료시험기를 이용하여 50 mm/min 조건 하에서 측정하였다.

- ESCR : ASTM D1693 내 측정 규격 Condition B에 따라, 10 중량% IGEPAL 용액을 사용하여 50℃의 온도 조건하에서 F₅₀(50% 파괴)까지의 시간을 측정하여 내환경응력균열저항성(ESCR)을 평가하였다.

- 성형성 : 블로우 성형기를 통해 용기가 미성형되거나 핀치 오프(pinch off)가 원활이 이루어지지 않을 경우 '불량', 용기 성형 및 핀치 오프가 원활이 이루어질 경우 '양호'로 평가하였다.

- 낙하 충격성 : 성형품을 2 m 높이에서 수직 5회 낙하시켜 깨짐 횟수를 확인하였다.

표 2

	구분	단위	실시예 1	실시예 2	비교예 1	비교예 2	비교예 3
조성	제2 HDPE	중량%	60	35	70	50	-
	제3 HDPE	중량%	10	15	-	-	-
	PCR	중량%	30	50	30	50	100
MI		g/10min	0.25	0.26	0.23	0.25	0.33
MWD		-	14	14	12	12	12
밀도		g/cm ³	0.961	0.960	0.959	0.956	0.950
인장강도		kgf/cm ²	273	260	270	265	250
ESCR		hr	65	60	35	32	< 30
용기 성형성		-	양호	양호	양호	양호	불량
낙하 충격강도		-	깨짐 없음	깨짐 없음	4회 깨짐	3회 깨짐	1회 깨짐

- [0069] 표 2를 참조하면, 본 발명에 따라 제1 고밀도 폴리에틸렌 PCR 소재에 2종의 서로 다른 물성을 갖는 제2 고밀도 폴리에틸렌 및 제3 고밀도 폴리에틸렌 신재를 특정 조성으로 혼합할 경우(실시예 1 및 2) 특정의 용융지수, 분자량 분포 및 밀도를 가지고, 강도 및 ESCR성이 우수한 재생 수지 조성물로 제조되어, 이를 이용하여 제조되는 블로우 성형 용기는 성형성 및 낙하 충격강도가 우수한 것을 확인할 수 있다.
- [0070] 이에 대하여, PCR 수지만으로 성형될 경우(비교예 3) 재생 수지 자체로 ESCR성 및 성형성이 현저히 저하되는 것을 알 수 있고, PCR 수지에 1종의 고밀도 폴리에틸렌 신재만을 혼합할 경우(비교예 1 및 2)에는 용기 성형에는 문제 없으나, ESCR성 향상 정도가 크지 않고, 블로우 성형품의 낙하 충격성은 오히려 저하되는 것을 알 수 있다. 따라서 특정 PCR 수지를 블로우 성형을 위한 재생 수지로 활용함에 있어 양호한 성형성 및 요구되는 낙하 충격강도를 만족시키기 위한 2종의 서로 다른 물성을 갖는 고밀도 폴리에틸렌 신재의 이상적인 혼합 조성이 존재함을 확인할 수 있다.
- [0072] 이상으로 본 발명의 바람직한 실시예를 상세하게 설명하였다. 본 발명의 설명은 예시를 위한 것이며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다.
- [0073] 따라서, 본 발명의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미, 범위 및 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.