



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년11월30일
 (11) 등록번호 10-1802989
 (24) 등록일자 2017년11월23일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08F 8/50 (2006.01) *B29B 7/82* (2006.01)
 (52) CPC특허분류
C08F 8/50 (2013.01)
B29B 7/82 (2013.01)
 (21) 출원번호 10-2016-0164851
 (22) 출원일자 2016년12월06일
 심사청구일자 2016년12월06일
 (56) 선행기술조사문헌
 EP00153005 B2
 (뒷면에 계속)

(73) 특허권자
주식회사 라이온켄텍
 대전광역시 대덕구 대덕대로1277번길 36 (문평동)
 (72) 발명자
박희원
 대전광역시 유성구 용산2로 30, 103동 601호 (용산동, 경남아너스빌 1단지 아파트)
한원희
 대전광역시 유성구 배울2로 3, 801동 102호 (관평동, 대덕테크노밸리8단지아파트)
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
두호특허법인

전체 청구항 수 : 총 8 항

심사관 : 강신건

(54) 발명의 명칭 기능화 가능한 폴리에틸렌 왁스의 제조방법

(57) 요약

본 발명의 일 실시예는 용융점이 110℃ 이하이고 분자량 분포(Mw/Mn)가 10 내지 15인 폴리에틸렌을 445℃ 내지 455℃에서 교반 및 열분해하는 것을 특징으로 하는, 폴리에틸렌 왁스의 제조방법을 제공한다.

- | | |
|--|--|
| <p>(52) CPC특허분류
C08F 2500/23 (2013.01)</p> <p>(72) 발명자
홍민혁
세종특별자치시 남세종로 358, 213동 502호 (소담동, 새샘마을2단지)</p> <p>이현우
대전광역시 유성구 은구비로138번길 5-10 (죽동)</p> | <p>(56) 선행기술조사문헌
JP2005105050 A
KR1020010000286 A
US09200130 B2
W02001062806 A1
JP2014034682 A</p> |
|--|--|

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	R0005753
부처명	산업통상자원부
연구관리전문기관	한국산업기술진흥원
연구사업명	경제협력산업육성사업(비즈니스협력형 R and D)(협력산업명:기능성화학소재)
연구과제명	아크릴산 그래프트 기능성 폴리에틸렌 왁스 개발
기 여 율	1/1
주관기관	(주)라이언켐텍
연구기간	2016.07.01 ~ 2016.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

용융점이 110℃ 이하이고 분자량 분포(Mw/Mn)가 10 내지 15인 폴리에틸렌을 445℃ 내지 455℃에서 교반 및 열분해하고,

상기 교반이 25rpm 내지 45rpm에서 수행되는 것을 특징으로 하는, 폴리에틸렌 왁스의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 열분해가 450℃ 내지 455℃에서 수행되는 것을 특징으로 하는, 폴리에틸렌 왁스의 제조방법.

청구항 3

삭제

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 교반이 30rpm 내지 45rpm에서 수행되는 것을 특징으로 하는, 폴리에틸렌 왁스의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 폴리에틸렌 왁스의 분자량 분포(Mw/Mn)가 6 내지 8인 것을 특징으로 하는, 폴리에틸렌 왁스의 제조방법.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 폴리에틸렌 왁스의 수평균분자량(Mn)이 2,500 내지 3,600인 것을 특징으로 하는, 폴리에틸렌 왁스의 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 폴리에틸렌 왁스의 점도가 140℃에서 400cps 내지 800cps인 것을 특징으로 하는, 폴리에틸렌 왁스의 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 폴리에틸렌 왁스의 연화점이 105℃ 내지 110℃인 것을 특징으로 하는, 폴리에틸렌 왁스의 제조방법.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 폴리에틸렌 왁스의 침입도가 2dmm 내지 2.5dmm인 것을 특징으로 하는, 폴리에틸렌 왁스의 제조방법.

발명의 설명

기술분야

본 발명은 폴리에틸렌 왁스의 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 열분해법에 의한 기능화 가능한 폴리에

[0001]

틸렌 왁스의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

- [0003] 왁스는 임의의 온도에서 플라스틱과 같은 고체(Plastic solid)이지만 온도가 상승하면 낮은 점성 액체가 되는 물질을 의미한다. 왁스에는 고무나무, 목화, 채도 등과 같은 식물과 곤충(밀랍), 고래(경랍), 그리고 광물로부터 채취하는 천연왁스와 합성원료로부터 생산되는 합성왁스로 크게 나눌수 있다. 합성원료로부터 생산되는 대표적인 합성왁스로는 폴리에틸렌(PE 왁스)과 폴리프로필렌(PP 왁스)가 있다.
- [0004] 특히, 합성왁스는 플라스틱 가공 시 플라스틱의 물리적, 화학적 성질을 개량하기 위한 첨가제로서, 적용 대상인 화학소재 기술이 발전함에 따라 이러한 화학소재에 요구되는 다양한 종류의 기능성 왁스가 개발되고 있으며, 적용 분야 또한 점차 확대되고 있다.
- [0005] 폴리에틸렌 왁스를 제조하는 방법에는 중합법과 열분해법이 있다. 중합법은 사슬 이동제 또는 수소를 첨가하여 에틸렌 단량체(monomer)를 적절한 촉매를 사용하여 고온 중합이나 저압 중합시켜 제조하는 방법으로 연속공정으로 운전할 수 있기 때문에 대량생산이 가능하며 분자량의 조절이 용이하다는 장점이 있으나 장치의 거대화와 투자비가 크고 품종을 다변화하기 어려운 문제가 있다.
- [0006] 폴리에틸렌의 열분해는 고분자의 고리점목(chain branching) 지점에서 명백하게 일어난다. 열분해 시 비계량된 고분자량의 폴리에틸렌보다 상대적으로 분자량이 좁은 열분해된 폴리에틸렌을 얻을 수 있고, 공정이 단순하여 제어가 용이하여 다품종 소량 생산에 유리하다.
- [0007] 다만, 열분해 반응은 400℃ 이상의 높은 온도와 긴 반응 시간이 요구되므로 에너지 효율이 낮은 문제가 있다. 또한, 열분해에 의해 얻어지는 왁스와 같은 저분자량 폴리에틸렌이 생산되는 모든 공정은 폴리에틸렌의 낮은 열전도도에 의해 열분해 반응이 완전히 이루어지지 않아 균일한 분자량을 가지는 제품을 생산하기 어렵다. 이를 해소하기 위해 적절한 열저항 용매(heat resistant solvent) 내에서 열분해 반응을 수행하는 방안이 제안되기도 하였으나, 사용된 용매를 제거하기 위한 후단의 공정이 추가로 필요하여 비용이 상승하는 문제가 있다.
- [0008] 한편, 폴리에틸렌은 본질적으로 비극성이므로 이를 극성의 다른 소재와 함께 혼합하여 사용할 때는 계면에서의 약한 상호작용으로 인해 물성이 크게 저하되어 적용 분야가 제한될 수 있다.
- [0009] 비극성 폴리에틸렌 왁스의 기능화를 위한 가장 일반적인 방법으로는 에틸렌 중합 시 아크릴산 등을 공중합시켜 폴리에틸렌 왁스 주쇄에 극성기를 도입하는 방법 등이 있다.
- [0010] 다만, 이는 폴리에틸렌 왁스에 극성을 부여하기 위한 방법과 그 조건을 개시한 것에 불과하며, 그 이전 단계에서 기능화에 유리한 폴리에틸렌 왁스의 물성과 이를 최적화하기 위한 폴리에틸렌 왁스의 제조방법에 대해서는 연구개발이 미비한 실정이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0012] 본 발명은 전술한 종래기술의 문제점을 해결하기 위한 것으로, 본 발명의 목적은 기능화 또는 개질에 유리한 폴리에틸렌 왁스의 물성을 발굴하고, 이를 최적화할 수 있는 폴리에틸렌 왁스의 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0014] 본 발명의 일 측면은 용융점이 110℃ 이하이고 분자량 분포(Mw/Mn)가 10 내지 15인 폴리에틸렌을 445℃ 내지 455℃에서 교반 및 열분해하는 것을 특징으로 하는, 폴리에틸렌 왁스의 제조방법을 제공한다.
- [0015] 일 실시예에 있어서, 상기 열분해가 450℃ 내지 455℃에서 수행될 수 있다.
- [0016] 일 실시예에 있어서, 상기 교반이 25rpm 내지 45rpm에서 수행될 수 있다.
- [0017] 일 실시예에 있어서, 상기 교반이 30rpm 내지 45rpm에서 수행될 수 있다.
- [0018] 일 실시예에 있어서, 상기 폴리에틸렌 왁스의 분자량 분포(Mw/Mn)가 6 내지 8일 수 있다.
- [0019] 일 실시예에 있어서, 상기 폴리에틸렌 왁스의 수평균분자량(Mn)이 2,500 내지 3,600일 수 있다.
- [0020] 일 실시예에 있어서, 상기 폴리에틸렌 왁스의 점도가 140℃에서 400cps 내지 800cps일 수 있다.

- [0021] 일 실시예에 있어서, 상기 폴리에틸렌 왁스의 연화점이 105℃ 내지 110℃일 수 있다.
- [0022] 일 실시예에 있어서, 상기 폴리에틸렌 왁스의 침입도가 2dmm 내지 2.5dmm일 수 있다.

발명의 효과

- [0024] 본 발명의 일 측면에 따른 폴리에틸렌 왁스의 제조방법은 원료의 용융점과 분자량 분포를 일정 범위로 조절하고, 열분해 시 반응 온도와 교반 속도를 일정 범위로 조절함으로써 폴리에틸렌 왁스의 점도, 연화점, 침입도를 기능화에 필요한 최적의 범위로 조절할 수 있다.
- [0025] 본 발명의 효과는 상기한 효과로 한정되는 것은 아니며, 본 발명의 상세한 설명 또는 청구범위에 기재된 발명의 구성으로부터 추론 가능한 모든 효과를 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0027] 이하에서는 본 발명을 설명하기로 한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며, 따라서 여기에서 설명하는 실시예로 한정되는 것은 아니다.
- [0028] 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 구비할 수 있다는 것을 의미한다.
- [0030] 본 발명의 일 측면은 용융점이 110℃ 이하이고 분자량 분포(Mw/Mn)가 10 내지 15인 폴리에틸렌을 445℃ 내지 455℃에서 교반 및 열분해하는 것을 특징으로 하는, 폴리에틸렌 왁스의 제조방법을 제공한다.
- [0031] 상기 폴리에틸렌은 폴리에틸렌 왁스의 원료가 되는 물질로서, 상기 폴리에틸렌을 일정 조건 하에서 열분해하면 필요한 물성의 폴리에틸렌 왁스를 얻을 수 있다.
- [0032] 상기 폴리에틸렌의 용융점은 110℃ 이하, 바람직하게는 100℃ 내지 110℃일 수 있고 분자량 분포(Mw/Mn)는 10 내지 15일 수 있다. 또한, 상기 폴리에틸렌의 분해 온도는 342℃ 내지 350℃일 수 있고, 폴리에틸렌 순도는 99 중량% 이상일 수 있으며, 용융지수(melt index)는 5.0 내지 10.0일 수 있다.
- [0033] 특히, 상기 폴리에틸렌의 용융점이 110℃ 초과이면 열분해 후 얻어지는 왁스의 연화점이 과도하게 높아져 기능화되기 어렵다. 또한, 상기 폴리에틸렌의 분해 온도가 342℃ 미만이거나 순도가 99중량% 미만이어도 열분해 후 얻어지는 왁스의 연화점이 과도하게 높아져 기능화되기 어렵다.
- [0034] 상기 열분해 시 반응 온도는 445℃ 내지 455℃일 수 있고, 바람직하게는, 450℃ 내지 455℃일 수 있다. 상기 반응 온도가 445℃ 미만이면 왁스의 점도, 연화점이 과잉 상승할 수 있고 침입도가 감소할 수 있으며, 455℃ 초과이면 왁스의 점도가 과잉 감소할 수 있고 침입도가 증가할 수 있다. 즉, 상기 반응 온도가 445℃ 내지 455℃의 범위를 벗어나면 후술할 왁스의 기능화에 필요한 최적의 점도, 연화점, 침입도를 만족할 수 없다.
- [0035] 또한, 상기 열분해는 일정 속도의 교반 조건 하에서 이루어질 수 있다. 이 때, 교반 속도는 25rpm 내지 45rpm, 바람직하게는, 30rpm 내지 45rpm일 수 있다. 상기 교반 속도가 25rpm 미만이면 왁스의 점도가 과잉 감소할 수 있고 침입도가 과잉 상승할 수 있으며, 45rpm 초과이면 왁스의 연화점이 과잉 상승할 수 있다. 즉, 상기 교반 속도가 25rpm 내지 45rpm의 범위를 벗어나면 후술할 왁스의 기능화에 필요한 최적의 점도, 연화점, 침입도를 만족할 수 없다.
- [0036] 분자량 분포(Mw/Mn)가 10 내지 15인 폴리에틸렌은 상기 열분해에 의해 분자량 분포(Mw/Mn)가 6 내지 8인 폴리에틸렌 왁스로 전환될 수 있다. 구체적으로, 상기 열분해에 의해 폴리에틸렌의 분자량 분포가 감소할 수 있고, 이 때, 폴리에틸렌 왁스의 수평균분자량(Mn)이 2,500 내지 3,600일 수 있다. 상기 수평균분자량이 상기 범위를 벗어나면 열분해 후 얻어지는 왁스의 연화점이 과도하게 높아져 기능화되기 어렵다.
- [0037] 한편, 상기 폴리에틸렌 왁스의 물성, 구체적으로, 점도, 연화점 및 침입도를 일정 범위로 조절함으로써, 기능화 또는 개질에 유리한 형태의 폴리에틸렌 왁스를 얻을 수 있다.
- [0038] 예를 들어, 상기 기능화는 본질적으로 수소성인 왁스를 친수성으로 개질하는 것일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0039] 또한, 소수성인 왁스를 친수성으로 개질하는 방법은, 예를 들어, 폴리에틸렌 왁스에 아크릴산이나 무수말레인산 등 반응성 단량체를 그래프트시키는 것일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

- [0040] 상기 폴리에틸렌 왁스의 점도가 140℃에서 400cps 내지 800cps, 바람직하게는, 450cps 내지 750cps, 더 바람직하게는, 500cps 내지 700cps 일 수 있다.
- [0041] 상기 폴리에틸렌 왁스의 연화점이 105℃ 내지 110℃, 바람직하게는, 107℃ 내지 110℃일 수 있다. 본 명세서에 사용된 용어, "연화점"은 물질이 가열에 의해 연화를 일으키기 시작하는 온도를 의미한다. 일반적으로, 연화점은 연화 과정의 특정 단계를 측정하도록 규정된 각종 방법으로 측정되며, 얻어지는 연화점은 측정 방법에 따라 각각 다른 값을 나타낸다. 본 발명에서는 ASTM D 36에 의거하여 측정된 값을 의미한다.
- [0042] 상기 폴리에틸렌 왁스의 침입도가 2dmm 내지 2.5dmm일 수 있다. 본 명세서에 사용된 용어, "침입도"는 물질의 점조도나 경도 등을 나타내는 척도의 일종으로, 어떤 물질 속에 일정한 모양의 침(바늘)이나 원뿔 또는 췌기가 일정 온도에서 일정 무게로 일정 시간에 관입한 깊이로 나타낸다. 본 발명에서는 ASTM D 1321에 의거하여 측정된 값을 의미한다.
- [0043] 상기 폴리에틸렌 왁스의 점도, 연화점 및 침입도가 상기 범위를 만족하면, 상기 폴리에틸렌 왁스가 친수화에 적합한 형태를 가질 수 있다.
- [0045] 이하, 본 발명의 실시예를 상세히 설명하기로 한다.
- [0047] 실시예 및 비교예
- [0048] 반응기에 하기 표 1의 물성을 가지는 원료 폴리에틸렌 수지 2kg을 투입한 후, 반응기에 질소를 주입, 배출하여 반응기 내에 존재하는 산소를 제거하였다. 이후, 반응기의 온도 및 교반 속도를 조절하여 폴리에틸렌 수지를 3시간 동안 열분해하여 폴리에틸렌 왁스를 얻었다. 실시예 및 비교예에서의 열분해 조건과 얻어진 제품에 대한 물성 실험결과를 하기 표 2 내지 표 5에 나타내었다. 물성 실험방법은 다음과 같다.
- [0049] -점도(cps, @140℃): ASTM D 1986-91에 의거하여 측정함
- [0050] -연화점(℃): ASTM D 36에 의거하여 측정함
- [0051] -침입도(dmm): ASTM D 1321에 의거하여 측정함
- [0052] -분자량, 분자량분포: 가스 투과 크로마토그래피(gas permeation chromatography, GPC)에 의해 측정함

표 1

구분	용융지수 (g/10min)	분해온도 (℃)	폴리에틸렌 순도 (%)	용융점 (℃)
원료 A	7.5	348.17	99.65	107.22
원료 B	10	342.06	99.69	105.43
원료 C	7.5	340.47	98.11	115.45

표 2

원료 A	rpm	온도	점도	연화점	침입도
비교예 1-1	22	453	310	108.1	2.4
실시예 1-1	27	453	400	108.3	2.5
실시예 1-2	32	453	500	108.8	2.5
실시예 1-3	37	453	550	108.8	2
실시예 1-4	42	453	610	109.4	2
비교예 1-2	42	443	1,175	111.1	1.8
실시예 1-5	42	448	760	110.1	1.9
비교예 1-3	42	458	350	107.2	2.7
비교예 1-4	42	463	240	106.9	3.5

- [0058] 상기 표 2를 참고하면, 교반 속도가 25rpm 미만인 비교예 1-1은 점도가 400cps 미만이고, 열분해 온도가 445℃ 미만인 비교예 1-2는 점도, 연화점 및 침입도가 각각 800cps 초과, 110℃ 초과 및 2.0dmm 미만이었다. 또한, 열분해 온도가 455℃ 초과인 비교예 1-3, 1-4는 점도 및 침입도가 각각 400cps 미만, 2.5dmm 초과였다. 그 외 실시예 1-1 내지 1-5에서는 점도, 연화점 및 침입도가 각각 400~800cps, 105~110℃ 및 2.0~2.5dmm의 범위를 만

족하였다.

표 3

원료 B	rpm	온도	점도	연화점	침입도
비교예 2-1	22	453	350	106.8	3.4
실시예 2-1	27	453	470	107.3	2.5
실시예 2-2	32	453	600	107.8	2.5
실시예 2-3	37	453	770	108.5	2
실시예 2-4	42	453	800	108.9	2
비교예 2-2	32	443	1,475	111.1	1.8
실시예 2-5	32	448	775	110.1	1.9
비교예 2-3	32	458	410	107.2	2.7
비교예 2-4	32	463	270	106.9	3.5

[0062] 상기 표 3를 참고하면, 교반 속도가 25rpm 미만인 비교예 2-1은 점도 및 침입도가 각각 400cps 미만, 2.5dmm 초과이고, 열분해 온도가 445℃ 미만인 비교예 2-2는 점도, 연화점 및 침입도가 각각 800cps 초과, 110℃ 초과 및 2.0dmm 미만이었다. 또한, 열분해 온도가 455℃ 초과인 비교예 2-3, 2-4는 침입도가 2.5dmm 초과였고, 비교예 2-4는 점도가 400cps 미만이었다. 그 외 실시예 2-1 내지 2-5에서는 점도, 연화점 및 침입도가 각각 400~800cps, 105~110℃ 및 2.0~2.5dmm의 범위를 만족하였다.

표 4

구분	Mn	Mw	PD (Mw/Mn)
원료 A	34,629	382,090	11.03
실시예 1-4	2,958	21,626	7.31
원료 B	21,869	321,273	14.69
실시예 2-2	3,576	21,856	6.11

[0066] 상기 표 4를 참고하면, 열분해 반응 후 원료 A의 분자량 분포는 11.03에서 7.31로, 원료 B의 분자량 분포는 14.69에서 6.11로 감소하였고, 실시예 1-4, 2-2의 폴리에틸렌 왁스의 수평균분자량(Mn)이 각각 2,958 및 3,576으로 나타나, 2,500 내지 3,600의 범위를 만족하였다.

표 5

원료 C	rpm	온도	점도	연화점	침입도
비교예 3-1	22	453	300	111.2	3.5
비교예 3-2	27	453	390	112.6	3
비교예 3-3	32	453	490	113.5	3
비교예 3-4	37	453	550	115	2.5
비교예 3-5	42	453	600	115.5	2.5
비교예 3-6	42	443	1,150	115.2	1.9
비교예 3-7	42	448	740	114.5	2
비교예 3-8	42	458	330	112.9	2.7
비교예 3-9	42	463	220	112.5	3

[0070] 상기 표 5를 참고하면, 용융점이 110℃ 초과이고 분해 온도가 342℃ 미만이며 폴리에틸렌 순도가 99중량% 미만인 원료 C를 열분해한 비교예 3-1 내지 3-9의 경우, 점도, 연화점 및 침입도 중 하나 이상이 본 발명의 실시예에 따른 범위를 벗어났고, 특히, 연화점이 모두 110℃ 초과인 것으로 나타나 기능화에 부적합함을 실험적으로 확인하였다.

[0071] 진술한 본 발명의 설명은 예시를 위한 것이며, 본 발명이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다. 예를 들어, 단일형으로 설명되어 있는 각 구성 요소는 분산되어 실시될 수도 있으며, 마찬가지로

지로 분산된 것으로 설명되어 있는 구성 요소들도 결합된 형태로 실시될 수 있다.

[0072]

본 발명의 범위는 후술하는 청구범위에 의하여 나타내어지며, 청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.