

메탈로센 촉매에 의한 차세대 고분자의 상업화 현황

우 상 선 · 김 현 준

1. 서 론

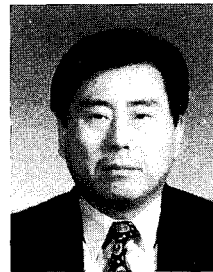
연간 수천톤의 생산에 불과하던 1920년대초의 플라스틱산업은 1950년대초에 Ziegler-Natta 촉매가 처음 발견된 이래 수차례의 혁신을 거쳐서 초고활성, 고입체규칙성 촉매로 발전된데 힘입어, 현재는 상상을 초월한 거대산업으로 성장하였다. 그중에서도 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리스티렌 등의 범용수지는 이성분간 엘로이, 기능성 첨가제를 통한 소재의 고기능화, 고성능화, 복합화 등을 통한 계속적인 용도확장과 더불어 촉매, 공정 개량을 통한 분자구조내의 입체구조, 분자량 분포도 등의 제어 및 다원 공중합체 합성연구 등을 통해 차별화, 저비용을 향한 기술혁신의 중추적인 역할을 이어왔다.

하지만 더욱더 개선된 기술의 욕구는 증진되어 최근에는 tailor-made polymer의 제조기술, 즉 지금까지와 동일한 제조원료와 공정을 활용하여 고객이 요구하는 제품성능이 고분자구조 설계에 그대로 반영되어 정밀중합을 유도함으로써 재현될 수 있는 기술의 시대가 서서히 도래하기 시작하였다. 이러한 측면에서 고분자의 미세분자 구조를 정밀하게 설계 가능하고, 공중합반응성을 자유롭게 제어함으로써 분자량분포, 입체규칙성, 신규공조성분의 유도, 공중합조성을 등에 대한 차별화는 물론, 기존 공정의 조 작조건에서도 적용가능한(drop-in catalyst) 메탈로센 촉매에 대한 관심도가 서서히 증폭하게 되었다.

1990년대 초반이후 세계적인 석유화학업체들은 경쟁적으로 연구결과 및 특허를 발표함으로써, 향후 상업화를 선도할 메탈로센기술의 주도권을 장악하려

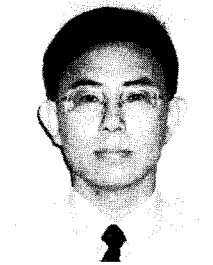
고 노력하고 있으며, 최근에는 선진사간 매수 합병 등을 통한 사업구조의 대형화 및 전략화에 발빠르게 대응하고 있다. 이러한 세계시장 조류에 발맞춰, 국내의 관련업체들도, 새로운 기술의 전환점으로, 지금까지의 종속적인 입장에서 탈피, 선진사와 대등한 기술의 입지를 확보할 수 있는 기회선점을 위하여 연구개발에 박차를 가하고 있으며 최근에는 이미 몇몇 기업을 중심으로 국내는 물론 미국, 일본 등지에서 다수의 독자기술 특허를 확보하여 본격적인 사업화 준비에 총력을 기울이고 있는 실정이다.

이러한 점에서 본고에서는 실로 화학반응의 무대



우상선

1972 서울대 공과대학 섬유공학(학사)
1988 North Carolina State Univ.
섬유고분자(박사)
1988~ 3M Research Center
1991
1991~ 제일모직 화성연구소 소장
1997
1997~ 삼성화학중합연구소장
현재



김현준

1983 한양공대 공업화학(학사)
1990 일본 동북대학 공학부 응용화학(석사)
1993 일본 동경공업대학 고분자공학(박사)
1986~ 삼성중합기술원 소재4실
1990
1991~ 삼성화학중합연구소
현재 M-project팀 팀장

Advances in Metallocene Special Polymer Market

(Sang Sun Woo and Hyun Joon Kim, Samsung R & D Center of Chemical Technology, 103-6, Moonji-Dong, Yusong-Gu, Taejeon 305-380, Korea)

▶ 분자수준의 고분자 구조와 물성을 제어할 수 있는 맞춤형 촉매 (Tailored Catalyst) → 입규칙성을 자유자재로 조절가능

Nonstereoselective



Stereoselective

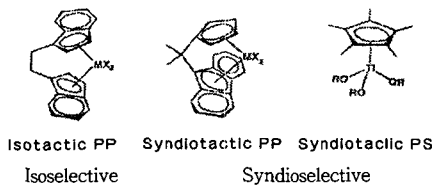
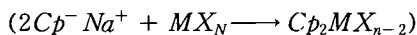


그림 1. 주요 Metallocene 촉매.

를 연출하는 마술사라고까지 일컫는 메탈로센 촉매를 통한 세계적인 상업화 동향, 특히 최근에 부각된 신규 고기능성수지를 중심으로 소개함으로써 메탈로센 기술에 대한 조감적인 이해를 돕고자 한다.

2. 메탈로센 촉매의 특징

메탈로센은 원래는 2개의 cyclopentadiene(Cp) 고리에 천이금속 원자가 샌드위치 형태로 포개진 구조를 말하며(그림 1), 1951~1952년에 처음 합성되어 구조가 확인되었다. 이러한 2개의 Cp 고리와 천이금속 원자는 π전자에 관여하는 공유결합에 의해 연결되어 있으며 중심의 금속원자 종류에 따라, 즉 Zr원자의 경우는 지르코노센, Ti원자인 경우 티타노센, Fe원자인 경우 페로센 등으로 불리운다. 이러한 메탈로센의 기본적인 합성은 Cp와 금속 Na, 또는 금속 Li과의 반응에 의해 얻어진 Cp salt와 천이금속 할로젠 화합물과의 불활성 유기용제 내에서의 반응에 의해 얻어진다.



이러한 메탈로센 촉매의 활성점은 양이온형 금속으로 이해되고 있으며, MAO(methylaluminumoxane) 또는 tris(perfluorophenyl)boron 등과 메탈로센 중심금속과의 반응에 의해서 생성된다고 본다.¹ 최근에는 이러한 조촉매 또는 상대이온없이 양이온형 메탈

로센 촉매를 직접제조, 고분자를 중합하는 연구도 진행중이다.² 또한 활성점은 양이온한 특성을 가지므로 중심금속의 전자밀도에 의해 안정성 및 반응성이 좌우되며, 주로 Cp유도체 리간드의 전기적 입체적 특성에 의해 조절된다고 주로 보고되었다. 즉 Cp의 치환기에 전자주기기인 메틸기가 도입되었을 때와 전자끌기기인 Cl기를 도입시켰을 때의 생성수지의 활성 및 분자량 등이 크게 변하는 것이 하나의 예라고 볼 수 있겠다.

이러한 메탈로센 촉매에 의해서 얻어진 수지의 최대의 특징은 균일한 수지가 얻어진다는 점과($M_w/M_n=1.5\sim 2$) 종래의 Ziegler-Natta 촉매에 비해 공중합에 의해 얻어진 수지의 불규칙 특성이 우수하여 조성분포가 균일한 공중합체가 얻어지며, 지금까지는 거의 공중합성을 갖지 못한 고급올레핀 및 환상올레핀 공조성분체 등을 중합에 응용하여 보다 폭넓은 수지종류, 즉 범용수지에서 고용점 엔프라수지 제조까지 가능케 한다는 점이다.³ 즉 동일 플랜트에서 보다 다양한 공조성분을 임의로 조절하여 다품종의 고분자 생산이 가능한 유연한 생산체제를 갖출 수 있다는 점이다(그림 2).

3. 상업화 현황

앞절에서 거론한 바와 같이, 최근에는 석유화학

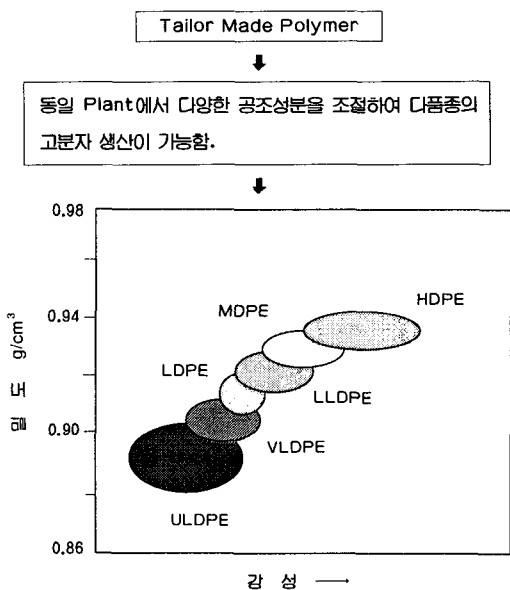


그림 2. Flexible 생산체제 가능.

표 1. 석유화학업체의 구조 재편동향.

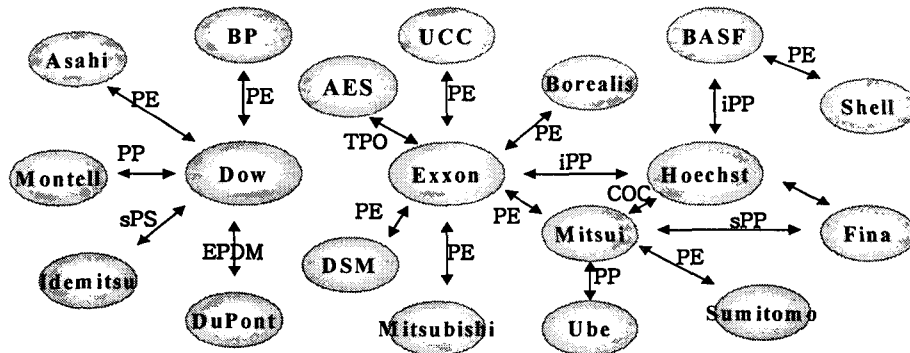
기업간 합병	· 三井石化 + 三井東壓 → 三井化學 · BP(영)+Amoco(미)→BP Amoco	'97 '98
특정사업 통합	· PP: BASF(독)+Hoechst(독) →Targor · PE: Millenium(미)+Lyondell(미) →Equistar: PE 304만톤으로 북미최대 · PP: BASF + Shell(영)→Elenac	'97 '97 '98
특정사업 매수/매각, Swap	· LDPE: Shell이 Motedison으로부터 지분인수 · 대립 LD, LLD→한화 HD, PP Swap	'97 '99
전략적 기술제휴	· Dow(미)+BP(영): 메탈로센 촉매, 공정 · Exxon(미)+UCC(미): 메탈로센 촉매	'97 '97

업체간에 생산거점 및 연구개발의 통합 등을 통해 구조적 문제사업의 재구축 및 핵심사업의 강화를 위해 매각, 합병 및 전략적 제휴를 적극 추진중이며 (표 1) 메탈로센의 신규사업도 이러한 일환으로 움

직이는 중이다(그림 3).

메탈로센 촉매로 제조된 수지는 기존기술 제품대비 월등한 몇가지 성능을 가지고 있지만 메탈로센 수지가 장래 주류가 되기 위해서는 우선 기존수지의 대체가 가능한지가 주요 관건이 될 것이다. 범용수지의 대체를 위해서는 아무리 성능이 우수하더라도 가격이 높으면 소비자들에게 외면을 당할 것이므로 성능과 가격의 균형을 맞춰야 할 것이며, 또한 기존 기술로서는 값싼 범용 원재료를 활용하여 접근하기 어려운 새로운 영역의 차별화 수지를 개척해 나가야 할 것이다. 이러한 추세와 더불어 일부 선두업체는 범용대체 가능한 품목의 규모를 대형화함으로써 가격경쟁 체제를 굳히는 반면, 일부업체는 독과점 가능한 고부가가치의 특화품목을 제한적으로 생산하여 점차 늘려가는 전략을 추진중에 있다(그림 4).

본고에서는, 메탈로센 LLDLE, PP 등의 올레핀 수지에 관한 제품특성 및 동향 등에 대해서는 이미



* Source : SRI

그림 3. Intellectual Property Network for Metallocene Technology.

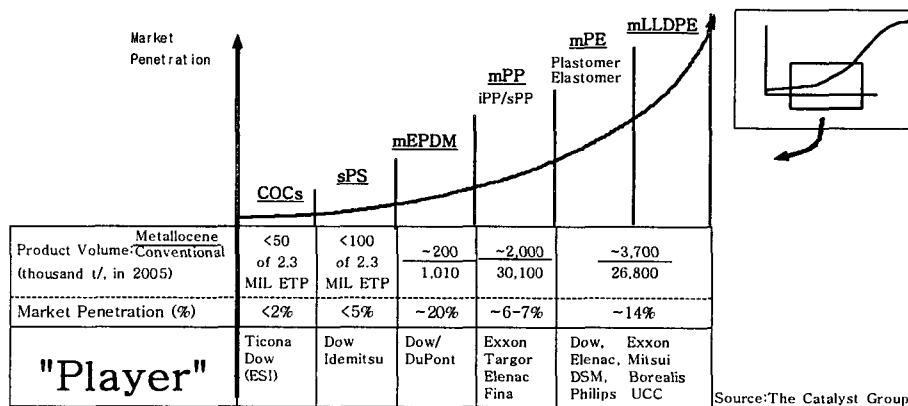


그림 4. Metallocene계 고분자의 시장전개 전망.

표 2. 기존 엔프라대비 sPS의 물성비교표.

시험항목	Type 단위	비강화	GF 강화				
			sPS	PBT	PET	PPS	
			GF 30%	GF 30%	GF 30%	GF 40%	
비중		1.01					
흡수율(24시간 평균치)	%	0.04	1.25	1.53	1.55	1.67	
인장특성	파괴강도	MPa	35	118	138	152	147
	파괴신율	%	20	2.5	3.1	2.5	1.5
굴곡특성	굴곡강도	MPa	64	185	215	196	206
	탄성율	MPa	2550	9020	9510	9810	13700
충격강도(Notch 유)	KJ/m ²	10	11	9	8	9	
열변형온도	1.08 MPa	℃	95	251	210	245	>260
	0.45 MPa	℃	110	289	225	250	>260
유전율(1 MHz)	-	2.6	2.9	3.6	3.5	3.9	

여러번 소개가 된 바, 최근에 개발된 신규 공중합체를 중심으로 간략한 수치특성과 상업화 현황을 소개하고자 한다.

3.1 Syndiotactic Polystyrene(sPS)

1985년 Idemitsu Kosan은 미국의 Dow Chemical과 공동으로 세계 최초로 sPS를 개발 '96년 중반부터 5000톤/년 규모로 XAREC라는 상품명으로 제품을 생산하기 시작하였다. 기존의 aPS(atactic polystyrene)가 비결정성 수지인 반면에 동일한 단량체를 사용하여 $T_m=270\text{ }^\circ\text{C}$, $T_g=100\text{ }^\circ\text{C}$ 의 내열성을 갖는 신규 엔지니어링 플라스틱을 단지, 촉매기술을 적용함으로써 탄생된 것이다. 즉 sPS는 종래의 범용 aPS가 갖고 있는 장점인 저비중, 전기적 특성, 내가수분해성 등에 결정성 수지의 특징인 내열성, 내약품성, 치수안정성 등을 겸비한 신규 엔지니어링플라스틱(이하 엔프라) 특성을 나타낸다. 따라서 이러한 수지의 target으로 일차적으로 고내열성 엔프라인 PPS를 대체하고, 이어서 점차 가격경쟁력을 확보함으로써 PBT, Nylon, PC 등의 범용엔프라 시장까지 접근하는 것으로 되어 있다. 표 2는 sPS제품과 기존 엔프라의 물성을 비교한 표이며 표 3은 sPS의 특징별 용도를 나타내고 있다.

현재 오직 유일하게 상업화되어 판매되고 있는 이데미츠사 제품의 특성을 간단히 살펴보면 다음과 같다.

우선 최대 장점중의 하나인 전기적 특성은 기존 엔프라 수지 중에서 불소계 수지에 유사한 저유전손실 및 유전율(2.60)을 지니고 있으며, 또한 저주파에서 고주파 영역까지의 광범위한 범위에서 온도안정성을 지니고 있으므로 각종 전자장비내의 고주파 주변부품으로 응용이 가능하며 또한 절연 파괴전압,

표 3. sPS 특징별 용도 분류.

(특 징)

1. 비중	2. 내열성
- 기존 엔프라수지중 최저비중	- 열변형온도 250 ℃ 이상 유지
3. 내약품성	4. 전기특성
- 산, 알칼리, 오일, 용제, 내성	- 저유전율 보유(2.60)

이데미츠사 「XAREC」의 Grade와 용도

일반	비강화 (Unfilled)	비난연 HB	S100	압출 Sheet, 전선피복 각종 Packing 식품용기, Battery
				GF강화
난연 V-0	S931 S932	Connector 전자부품(SMT 대응) 전기부품, Insulator 각종 Module Case OA기기부품		
도금			MID, 회로기판	

내이크성, 내트랙킹성 등이 우수하여 절연재료로서도 기대가 주목된다.

다만, 스티렌단량체를 기초로 하는 범용 PS제품과 마찬가지로 자외선 등의 내후조건에는 열악하므로 주로 옥외용보다는 옥내용 또는 장비내 부품재질에 적합하다고 알려져 있다.

또한 납땀시의 내열특성 등도 장기내열온도는 130 ℃, 열변형온도는 250 ℃, 용점은 270 ℃이므로 SMT대응 칩부품, 커넥터 등에 응용가능하며, 특히 도금특성으로는 기존의 ABS수지의 도금line에서 도

금이 가능하며, 또한 박막성형(薄肉成形)에도 도금 처리가 용이하여 휴대전화 등의 이동통신기기부품, 안테나, 회로기판, 차폐케이스 등에 적용이 될 수 있으며 실제 이미 일본의 미쓰비시전기(三菱電機)는 휴대전화의 차폐케이스로 채택하여 사용중이라 한다.

그 밖에 성형체에 직접회로를 형성하는 MID(입체회로기판)에 사용이 가능하여 향후의 반도체회로 분야에의 진출도 기대가 되며, 기타 전기특성과 내약품성이 뛰어나 자동차의 냉각수관계를 비롯 와이어하이네스 커넥터, 센서, 모듈 케이스 등의 전개 등이 예상된다고 보고되었다.

이러한 sPS제조기술 관련하여 현재까지 보고된 내용은 다음과 같다.

총 573건의 특허와 438건의 기술논문이 발표되었으며('99. 10기준), 그중의 물질 블렌드 및 복합재료, 촉매, 공정 등의 전분야에 걸친 약 200여건의 특허가 이데미츠사에 의해 등록이 되었다. 이어서 일본의 도요사(58건), Dow Chemical(55건), 아사히케미칼(44건) 순으로 특허를 보유하고 있으며, 특히 Bridgestone이 타이어 코드 등에 sPS 응용관련한 17건의 특허를 등록시킨 점을 미루어 보아 자동차산업에의 sPS 용도확충에 관심을 기울이고 있는 것으로 보이며 그밖에도 Cardi사는 주로 중합메카니즘과 결정화구조분석 관련한 9건의 특허를 보유하고있는 실정이다.⁴ 하지만 최근에는 독일의 BASF 사도 sPS 사업화에 깊은 관심을 나타내고 있으며, 한국의 삼성중합화학(주)/삼성중합기술원도 오래전부터 관련연구에 착수하여 약 2년전에 경쟁사우위의 초고활성 균일계 신규촉매 및 신규물질질을 개발완료하여 현재 미국을 비롯한 국내에 다수의 특허를 등록완료⁵ 및 출원중에 있으며, 특히 최근에는 제조공정상 혁신적인 효과를 부여한 신규 담지계 촉매 및 고효율 독자공정을 세계 최초로 개발함으로써 선진기술과 당당히 겨룰 수 있는 기반을 구축하였다.

향후 시장형성의 중요한 변수인 sPS수지 판가는 그레이드에 따라 다르지만 약 3-6 \$선(5,000 톤/년 기준)으로 형성되고 있다고 알려져 있다. 이미 유사한 물성을 지니며, 판가가 7-8 \$/Kg선인 PPS는 많은 부분이 대체중에 있으며, 다음으로 2-3 \$/Kg 가격대인 PC, PA, PET, PBT 등의 용도대체를 눈앞에 두고있는 실정이다. 발표한 계획보다는 다소 지연되었지만 Dow가 독일의 Schkopau에 1999년말에 건설 예정이었던 35,000 톤/년의 공장이 가동에 들어서면 가격대의 조정이 한층 더 가속

화될 것으로 예상된다.

3.2 Ethylene/Styrene Interpolymer(ESI)

에틸렌/스티렌 공중합체(ethylene-styrene interpolymer)는 저가의 단량체를 활용한 새로운 공중합체의 가능성을 제시함에 따라 그동안 많은 연구가 진행되어 왔다. 한 예로 1988년에 일본의 동경공업대학의 소가교수는 기존의 Ziegler-Natta 촉매를 활용하여 스티렌이 1 mol% 정도 수지내에 함유된 공중합체를 개발, 처음으로 관련된 특허를 등록하였다. 하지만 중합활성의 한계(830 g/molTi)와 수지내 스티렌함량의 제약으로 인해 기존 폴리에틸렌과의 특별한 차별화 성능을 찾기 어려웠다.⁶ 이러한 단점을 Dow사의 J. C. Stevens 등은 INSITE 기술(하프 메탈로센 촉매의 일종인 CGC 촉매)을 이용하여 상업적으로 가치가 있는 공중합체를 개발하였다. 이 수지는 매우 특징적인 물성을 가지는데, 특히 PVC 및 EVA같은 기존 물질들을 대체할 수 있는 특성을 가지고 있으며, 더욱이 생산 단가면에서도 유리하다. ESI의 고체상태의 구조는 크게 세가지 유형으로 분류된다(그림 5).

스티렌의 함량이 0-57 wt%의 경우, 결정성 열가소성 플라스틱/엘라스토머의 특성을 가지며, 유연성, 내마모성, 강인성, 인쇄성, 내크립성 등이 우수하고, 57-75 wt%를 포함하면 무정형 고무상의 특성을 가지고, 그 이상의 스티렌이 공중합되면 glasstomer의 특성을 가진다.

Dow는 현재 Freeport(Texas)의 파이롯 플랜트에서 제한된 양의 ESI를 생산하여, 신규용도로의 전개를 진행 중이며, 1999년 말까지 Sarnia와 Ontario에 각각 22,700톤/년의 생산공장을 설립하고, 늦어도 2001년까지 158,922톤/년 규모의 상업생산을 설립할 것을 계획한다고 발표했다. 이 고분자의 가능한

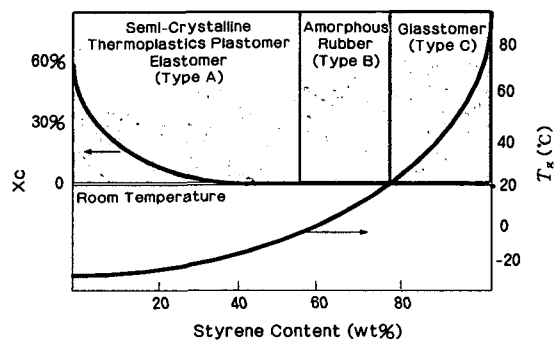


그림 5. ESI 수지의 유형 변화.

용도는 packing, durable goods, wire, cable, toys, automotive, general elastomers, gasket 등 매우 다양할 것으로 예상되며, 일본에서도 Sumitomo, Mitsui Toatsu, Idemitsu 등의 3개사가 ESI의 공동 개발에 박차를 가하고 있다. 반면, 국내의 ESI에 관한 연구는 거의 전무한 것이 사실이며, 몇 편의 논문이 보고된 바 있으나, Dow Chemical의 촉매기술과 비교하여 극심한 격차를 보이고 있는게 현실이다.

Dow사의 ESI는 특히 용융장력(melt strength)이 높고, 다른 수지, 충전제, 가소제, 첨가제들과의 상용성이 뛰어나 다양한 용도, 즉 사출성형, 캘린더링(압연), 발포, 필름압출, 프로파일 성형, 중공성형 등의 전개가 예상된다. 또한, 뛰어난 상용성은 PE, PP, PS, EVA, PVC 등과의 블렌딩을 가능케 하여 범용수지의 물성개선에 공헌할 것으로 기대되며, 특히 기존의 연질 PVC, 스티렌 블록 공중합체, EVA 등의 주용도인 포장재료에서부터 장난감 재질까지 많은 양의 시장대체(5.5-6.6 백만톤)가 가능하다고 보고되었다.⁷

연질 PVC를 대체할 경우, 수지 그대로를 사용함으로써 값 비싼 가소제의 사용과 배합장비가 불필요하고, 약 30%정도 무게를 줄일 수 있다. 또한 시트나 필름 그리고 사출, 중공성형 부품에도 잠재적인 응용 가능성이 있다.

자동차 부품으로는 강한 sound-dampening의 특성을 이용해 gasket이나 window seals 등의 용도도 기대 가능하다. 그리고, 유연성과 형태복원력이 우수해 장난감 용도의 연질 PVC의 대체가 가능할 것으로 보이며, 기타 나일론과 ABS 등의 충격 보강 재료의 응용이 가능하다고 본다.

그러나 Dow사가 미국 등에 등록한 ESI관련 특허 내용은 실로 방대하다.

우선 에틸렌 스티렌 공중합체로서 방향족 vinylidene 단량체의 함량이 1 mol% 이상, $M_w > 13,000$ 인 pseudo-random(head-to-head) 구조를 갖는 공중합체 전체를 규정하였으며, 또한 에틸렌, 스티렌 이외의 다양한 단량체와의 중합체 및 그러한 제조방법에 관련하여 무려 백여건이상의 실시예를 특허에 자세하게 나열하였다.⁸

이러한 많은 제약에도 불구하고 촉매와 수지의 모사 교차연구를 통한 창의적인 디자인을 발굴, 합성함으로써 중합체내의 분자구조를 기존 CGC촉매보다 더욱 고도로 정밀제어함으로써 기존의 Dow사가

개발한 ESI에서 찾아볼 수 없는 차별화 기능소재를 찾는 연구도 활발히 진행되기 시작했다.

3.3 Cyclic Olefin Copolymer(COC)

COC는 폴리올레핀 수지와 비결정성 수지와의 중간적 성질에 따른 독특한 특성을 발휘할 뿐만 아니라 최근에는 플라스틱의 한계 내열온도를 초월하여 금속에 가까운 성질을 갖을 수 있도록 고분자를 디자인하는 연구가 시도되기까지 이르렀다.

최근에는 기존수지로서는 불가능한 획기적인 열적, 기계적, 광학적 특성 모두를 함께 발휘할 수 있는 차세대 신소재 개발에 관심이 집중되고 있으며 이러한 움직임의 일환으로 환형올레핀과 에틸렌의 공중합체인 cyclic olefin copolymer(이하 COC로 약칭함)는 광학적 특성은 물론, 탁월한 열적 특성을 지녀서 CD와 같은 정보기록용 차세대 소재로 대두되고 있으며, 실제 이들 용도로 주로 사용되고 있는 polycarbonate(PC)를 서서히 대체해 나가고 있다(표 4). 더욱이 수분에 의한 비틀림성이 적고, 고무명성에 기인하여 CD의 트랙간의 간격을 1.6에서 0.8 μm 로 줄일 수 있어 고집적화가 가능하여 대체 속도를 더해가고 있다. 이외에도 가볍고 치수안정성 등이 우수하여 일본의 경우는 Kyocera, Hitachi사 등이 캠코더나 자동차 카메라 렌즈 등에 실제 채택하여 적용중에 있다고 한다(표 5).

COC의 핵심기술은 환형 단량체 제조기술 및 촉매기술, 가공기술 등으로 대별할 수 있으며 이 분야의 선두주자로는 Mitsui, Hoechst, BF Goodrich사 등이 있으며 이들 각회사들은 자체 개발한 고유의 환형 단량체에서 발현될 수 있는 차별 성능을 부각시킨 특허시장 개척에 주력하는 경향이 있다.

또 하나의 특징으로는 석유화학이 내포하고 있는 가장 큰 문제점중에 하나가 비환경 친화성이며 최근에는 과거 생산시의 각종 규제와는 달리 생산된 제품과 이 제품이 폐기될 때까지의 환경호르몬 등 유해여부가 사회문제로 대두됨에 따라 더욱 친화적 처방이 요구되는데, 이러한 점에서 PC의 경우 유해물질인 bisphenol-A라는 유기물과 염소계 독가스인 포스겐이 부산물로 발생되므로 여러 단계에서 유해 발생 가능성이 있으나 COC의 경우 에틸렌과 환형올레핀 단량체와의 단순 공중합체로서 이러한 유해요소를 근본적으로 차단할 수 있는 장점을 내포하고 있다.

COC중합은 크게 메탈로센 또는 Pd계 촉매를 활용한 배위중합과 ring opening metathesis (ROMP)에 의한 2가지 방법이 현재 적용중이나 여

표 4. COC 수지특성 및 관련용도 분야.

수지 특성		주요분야	구체적 용도	대체 품목
대분류	소분류			
투명성 요구 용도	광학특성	광학제품	광Fiber,DVD(digital videodisk), CD-R, MD(mini-disks), LCD optical films 등	PMMA,PC
	투명성			
	치수안정성	Wrap Film	식품포장	PVC, LLDPE/EVA
	방습성	의료용 용기	Ampoules, Syringe, Pakaging	PET
	내스팀성	Alloy 원료	ENPLA-개질재	PA/PPO, PC/ABS
가스 차단성				
비투명성 용도	저추출성	섬유	Filter, 부직포, 내열섬유	PMMA,PA, PP
	내열성, 내충격성	자동차 내장	Trim 류	ABS,PA, M-PPE
폴리올레핀 개질용도	치수안정성,내후성	가전 및 부품	Connector & 하우징류	PS,ABS, PBT
	용점저하, 인열강도	Sheet & Film	식품포장	PVC,LLDPE/EVA

표 5. Etylen/Norborane 공중합체의 기존수지와외의 물성 비교.

Polymer Properties		Etylen/Norborane	PMMA	PC
Flexual Modulus	Kg/cm ²	33,100	30,000	23,000
Heat Distorsion Temp.	°C	134	90	134
Refractive Index		1.54	1.49	1.59
Density	g/cm ³	1.02	1.19	1.20
Moisture Absorption	%	<0.01	0.3	0.2

다른 ROMP 제품을 판매중에 있다.

4. 결 론

지금까지 메탈로센 기술에 의한 신규수지의 선진 사기술 및 상업화 동향에 대해서 간략히 살펴보았다. 국내 폴리올레핀 산업의 경우 70년대초부터 지금까지의 모든 공정이 기술도입에 의해 이루어졌고, 주로 생산에만 주력한 결과 아직도 핵심기술 분야인 촉매와 공정기술이 기술도입선에 직·간접적으로 예속화되어 있는 사실은 부인할 수 없는 상황이다. 이러한 면을 비취볼 때 촉매의 국산화는 물론 선진기술로의 도약의 기회로서도 메탈로센 촉매의 독자기술 확보는 아무리 강조해도 지나치지 않는다. 특히 개발전략으로서 메탈로센 제조기술은 기존범용 폴리올레핀 수지의 고기능화에 국한되는 기술이 아닌 초고내열 엔지니어링 플라스틱 제조까지 가능한 기초기반기술로서, 전반적 촉매기술 수준 또한, 현시점에서는 아직 완성단계가 아니기 때문에 품질과 원가개선을 위한 촉매의 세대교체가 기존 Ziegler-Natta에 비해 빠르게 진행되고 있는 바, 단기적인 일부 국한된 폴리올레핀 제품사업화 차원에서만의 개발안목은 합성촉매의 신규제품 응용연계성 및 파급효과를 축소시킬 우려가 있으므로 보다 장기적인 차원에서 Frontier성 연구개발이 요구된다.

특히, 지금까지 소개한 메탈로센 신규 고기능성수지 사업은 촉매기술을 중심으로한 기술집약적 사업으로서 거대한 proven market을 품고 있는, 선진사로서도 상업화 초기단계이며 향후 급속도로 시장전개가 예상되는 전략사업인 바, 선진국의 깊고 높

기서는 메탈로센 관련한 배위중합 방법의 주요 특허부분만을 살펴보려고 한다.

국내에는 일본의 미쓰이사가 1989년에 출원하여 1992년에 공고된 특허를 필두로 여러건의 특허가 공고 및 공개가 되어있는 상황이며,⁹⁻¹³ 주로 공중합체의 제조방법 및 수지조성물이 주류를 이루고 있다. 특히, 공중합체의 특성으로 1) 점도는 0.005~20 dL/g at 135 °C, 2) 시클로올레핀의 함량은 5~95 mol%, 3) T_g는 10~240 °C(TMA or DSC), 4) 결정화도는 XRD 측정범위로서 0~10% 등 노보넨계 유도체와 다양한 공단량체, 삼원 공단량체 등을 총망라한 중합체에 클레임을 걸어냈다. 따라서 이 분야에서의 후발업체의 선진기술에의 기술접근은 많은 시간과 지속적인 투자가 병행되어야 가능하다고 사료된다.

마지막으로 일본의 미쓰이사는 현재 4,000 톤/년 규모로 APEL이라는 상품명으로 '95년말부터 제품을 생산, 판매중에 있으며 대략 가격대는 grade별 차이는 있으나 약 500¥/Kg선인 것으로 알려져 있으며, 기타 일본의 Nippon Zeon 및 JSR 등이 각각 ZONEX 및 ARTON이라는 상품명으로 미쓰이와는

은 기술장벽을 헤치고, 선진사대비 우위기술을 당당히 확보키 위해서는 해당기업은 물론, 학계, 정책연구소까지의 공조체제를 구축, 적극적인 국가차원의 관심과 지원아래, 차세대 기반기술 중점육성의 일환으로 개발을 가속화할 수 있는 국내여건이 보다 시급히 조성될 수 있기를 기대한다.

마지막으로 후발업체로서의 유리한 입지, 즉 선발업체가 입증한 기술의 장점보다는 맹점을 분석 파악하여 개선하려할 때 우리의 독자기술 확보시점은 더욱 빨라질 것이며 또한 확보기술 영역 또한 점차 확대해 갈 것은 분명한 사실이다.

참 고 문 헌

1. R. F. Jordan, *Adv. Organomet. Chem.*, **32**, 325 (1991).
2. J. C. W. Chien, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 8570 (1991).
3. H. J. Kim and T. Shiono, International Symposium on "Catalyst Design for Tailor-made Polyolefins", p. 307, KANAZAWA(Japan), 1994.
4. Chem. Tech., published by American Chemical Society., p. 48-51, October, 1999.
5. US 6010974 (1988).
6. JP-A-5 (1988).
7. *Modern Plastics International*, p. 31, October, 1997.
8. US 5703187.
9. Examined Patent, 92-6465.
10. Examined Patent, 92-7760.
11. Laid Open Patent, 96-10761.
12. Laid Open Patent, 96-22607.
13. Laid Open Patent, 96-22748.