

BA 087

2003 기술산업정보분석

메탈로센 폴리머

Metallocene Polymers

박창걸, 이준우, 고병열



한국과학기술정보연구원

머 리 말

21세기는 지식과 정보가 그 국가의 경쟁력을 좌우하는 지식기반 산업사회로 나아가고 있으며, 최고가 아니면 살아남을 수 없는 무한 경쟁시대가 되어가고 있습니다. 또한, 제조업에서의 부가가치는 과거의 최종제품 중심에서 부품소재와 서비스 중심으로 이동하는 세계적인 트렌드를 보이고 있어, 우리나라가 이러한 세계적 변화 속에서 생존하기 위해서는 선진국형 고부가가치 부품소재산업의 육성이 국가경쟁력의 강화를 위해 필수불가결한 것으로 인식되고 있습니다.

이러한 시대적 요구 속에서 한국과학기술정보연구원에서는 우리나라가 지식기반 산업사회를 선도해 나갈 수 있도록 국내외 과학기술에 대한 심층분석정보를 제공하고 있으며, 국가 과학기술 확산은 물론 국제경쟁력을 극대화시키고자 노력하고 있습니다.

기술산업정보분석의 일환으로 출간되는 메탈로센 폴리머는 메탈로센 촉매를 사용하여 중합시킨 폴리머로 기존의 일반 폴리머와 비교하여 투명도 및 충격강도 등의 물리적 성질을 우수하게 조절할 수 있는 고기능성의 폴리머입니다.

본 보고서는 고부가가치의 화학소재산업으로서 메탈로센 폴리머에 대한 기술동향분석, 특허정보분석, 산업 및 시장분석을 통해 체계적이고 심도있는 분석정보를 제공하고자 하였으며, 본 연구의 결과가 국가 과학기술정보의 확산 및 국제경쟁력 증대에 작으나마 도움이 되었으면 합니다.

끝으로 본 보고서는 박창걸, 이준우 선임연구원이 집필한 것으로

노고에 깊이 감사드리며, 보고서에 수록된 내용은 연구자 개인의 의견으로서 한국과학기술정보연구원의 공식의견이 아님을 밝혀두고자 합니다.

2003. 6.

한국과학기술정보연구원

원장 조영화

목 차

제 1 장 서론	1
1. 연구 배경 및 필요성	1
2. 연구 목적	2
3. 연구 방법	2
제 2 장 기술동향 분석	5
1. 메탈로센 폴리머의 개요 및 특성	5
가. 메탈로센 폴리머	5
나. 메탈로센 촉매	8
다. 촉매와 고분자의 구조	12
(1) 촉매에 의한 고분자 구조제어의 역사	13
(2) 메탈로센 촉매의 구조와 메탈로센 폴리머	15
2. 메탈로센 폴리머의 연구개발 동향	19
가. 메탈로센 폴리머의 해외 연구개발 동향	19
(1) 메탈로센 폴리머의 상업화 기술	19
(2) 메탈로센 촉매의 담지화	21
나. 메탈로센 폴리머의 국내 연구개발 동향	26
(1) 메탈로센 촉매기술	26
(2) 상업화 기술	29
(3) LG의 mPE	29
다. 전망 및 과급효과	31

제 3 장 특허동향 분석	33
1. 특허정보분석 및 개발동향	33
가. 특허정보분석의 범위	33
나. 데이터 추출	34
다. PM 정량분석	35
2. 세계 각국의 특허출원 추이	35
가. 특허출원건수 추이	36
나. 주요 출원인별 출원 동향	39
다. 분야별 출원동향	40
3. 한국특허	42
가. 연도별 특허출원 추이	42
나. 주요출원인별 출원 동향	44
다. 분야별 출원동향	45
4. 일본특허	46
가. 연도별 특허출원 추이	46
나. 주요출원인별 출원 동향	48
다. 분야별 출원동향	49
5. 미국특허	50
가. 연도별 특허출원 추이	50
나. 주요출원인별 출원 동향	52
다. 분야별 출원동향	53
6. 유럽특허	54
가. 연도별 특허출원 추이	54
나. 주요출원인별 출원 동향	56
다. 분야별 출원동향	58

제 4 장 시장동향 및 전망	59
1. 산업의 개요 및 특성	59
가. 산업의 개요	60
나. 산업의 특성	61
2. 산업환경 분석	63
가. 외부환경 분석	63
나. 시장의 기회요인 및 위협요인 분석	64
(1) 기회요인	64
(2) 위협요인	67
3. 국내외 시장동향 분석	70
가. 세계시장 동향 분석	70
(1) 시장규모	70
(2) 가격동향	75
(3) 업체동향	76
나. 국내시장 동향 분석	79
(1) 시장규모	79
(2) 업체동향	80
다. 수요 예측	81
제 5 장 결론	91
참고문헌	93

표 목차

<표 2-1> 메탈로센 촉매를 비롯한 단일활성점 촉매의 상업화 예	21
<표 2-2> LG화학의 메탈로센 촉매 연구	27
<표 3-1> 특허분석에 이용된 데이터베이스	34
<표 3-2> 반도체용 봉지재 특허분석용 검색식	34
<표 3-3> DB별 특허정보 조사 결과	36
<표 3-4> 국제 특허 분류 코드(IPC)별 내용	41
<표 4-1> m-LLDPE용도	65
<표 4-2> m-HDPE용도	66
<표 4-3> m-PP용도	66
<표 4-4> m-PS용도	67
<표 4-5> 세계 메탈로센 폴리머 시장	71
<표 4-6> 미국 메탈로센 폴리머 시장	72
<표 4-7> EU 메탈로센 폴리머 시장 (1)	73
<표 4-8> 일본 메탈로센 폴리머 시장	74
<표 4-9> 기타 지역 메탈로센 폴리머 시장	75
<표 4-10> EU 메탈로센 Polyolefins 생산업체	78
<표 4-11> 일본 메탈로센 Polyolefins 생산업체	79
<표 4-12> 미국 메탈로센 폴리머 시장규모 전망	83
<표 4-13> 미국 메탈로센 폴리머 시장성장 전망	84
<표 4-14> EU 메탈로센 폴리머 시장 규모 전망	86
<표 4-15> EU 메탈로센 폴리머 시장 성장 전망	86
<표 4-16> 일본 메탈로센 폴리머 시장 규모	88
<표 4-17> 일본 메탈로센 폴리머 시장 성장 전망	89

그림 목차

<그림 2-1> 일반 폴리머와 메탈로센 폴리머의 비교	6
<그림 2-2> 일반 PE와 메탈로센 PE의 물성비교	7
<그림 2-3> 메탈로센 촉매의 활성화	10
<그림 2-4> 대표적인 메탈로센 촉매	11
<그림 2-5> 촉매에 따른 폴리에틸렌 분자구조의 비교	13
<그림 2-6> 폴리에틸렌의 발전사	14
<그림 2-7> 촉매에 따른 폴리에틸렌의 분자구조 제어	15
<그림 2-8> 담지 메탈로센 촉매의 요소	22
<그림 2-9> LG화학의 메탈로센 촉매 기술 모형	28
<그림 2-10> LG화학의 mPE 회전성형제품	30
<그림 2-11> 메탈로센 폴리머의 향후 전개	31
<그림 3-1> 연도별 출원건수의 시계열 추이	37
<그림 3-2> 연도별 신규출원인 수의 시계열 추이	38
<그림 3-3> 세계특허의 국가별 특허 우선권 건수	39
<그림 3-4> 주요 출원인별 출원건수	40
<그림 3-5> 국제특허분류코드(IPC)별 출원건수	41
<그림 3-6> 한국특허의 연도별 출원건수 추이	42
<그림 3-7> 한국특허의 연도별 신규출원인 추이	43
<그림 3-8> 한국특허의 주요 출원인별 출원건수	44
<그림 3-9> 한국특허의 서브클래스 기술분류별 출원건수	45
<그림 3-10> 일본특허의 연도별 출원건수의 시계열 추이	46
<그림 3-11> 일본특허의 연도별 신규출원인 추이	47
<그림 3-12> 일본특허 주요출원인의 점유율	48
<그림 3-13> 일본특허의 서브클래스 기술분류별 출원건수	49
<그림 3-14> 미국특허의 연도별 출원건수의 시계열 추이	51
<그림 3-15> 미국특허의 연도별 신규출원인 추이	52
<그림 3-16> 미국특허 주요출원인의 출원건수	53
<그림 3-17> 미국특허의 서브클래스 기술분류별 출원건수	53
<그림 3-18> 유럽특허의 연도별 출원건수의 시계열 추이	55
<그림 3-19> 유럽특허의 연도별 신규출원인 추이	56
<그림 3-20> 유럽특허 주요출원인의 특허출원 점유율	57

<그림 3-21> 유럽특허의 국가별 특허 우선권 건수	57
<그림 3-22> 유럽특허의 서브클래스 기술분류별 출원건수	58
<그림 4-1> 합성수지 생산공정 및 촉매 발전과정	60
<그림 4-2> 메탈로센 폴리머 시장의 구조	62
<그림 4-3> 메탈로센 촉매 사용이유	63
<그림 4-4> 세계 m-LLDPE 수지 공급업체 포트폴리오	69
<그림 4-5> 세계 m-PP 수지 공급업체 포트폴리오	69
<그림 4-6> 세계 메탈로센 폴리머 시장	70
<그림 4-7> EU 메탈로센 폴리머 시장 (2)	73
<그림 4-8> 메탈로센 폴리머 가격동향	76
<그림 4-9> 메탈로센 폴리머생산업체 기술제휴 네트워크	77
<그림 4-10> 메탈로센 폴리머의 원가 비중	80
<그림 4-11> 메탈로센 폴리머 시장예측(2005)	81
<그림 4-12> 미국 메탈로센 폴리머 시장 규모 성장 전망 포트폴리오	83
<그림 4-13> EU 메탈로센 폴리머 시장 규모 성장 전망 포트폴리오	85
<그림 4-14> EU 메탈로센 폴리머 시장 규모전망	87
<그림 4-15> 일본 메탈로센 폴리머 시장 규모 성장전망 포트폴리오	88
<그림 4-16> 일본 메탈로센 폴리머 시장 성장 전망	89
<그림 4-17> 우리나라 메탈로센 폴리머 시장 규모 전망	90

제1장

서론

1. 연구 배경 및 필요성

메탈로센 폴리머(Metallocene Polymers)는 메탈로센 촉매를 사용하여 중합시킨 폴리머로서, 기존의 일반 폴리머와 비교시 투명도 및 충격강도 등의 물리적 성질을 우수하게 조절할 수 있는 고기능성의 폴리머이다. 최근 들어 폴리머의 주요 수요분야인 포장 및 전기·전자분야를 중심으로 고기능성 고분자 소재에 대한 필요성이 확대되며 올레핀계를 중심으로 메탈로센 폴리머의 수요가 증가하고 있다.

메탈로센 폴리머는 상업적 잠재력에 비해 아직 상업화 초기단계이나 향후 고분자 산업의 형태와 구조에 큰 변화를 줄 수 있는 새로운 분야이다. 국내의 경우 메탈로센 폴리머의 물성의 우수성과 상업적 가치에 대해 공감대는 형성되어 있으나, 아직까지 가격문제가 본격적인 상업화에 장애요인이 되고 있다. 그러나, 합성수지의 고기능화를 통한 경쟁력강화를 위해 메탈로센 폴리머의 상업화는 필수적인 것으로 산·학·연의 적극적인 연구개발과 국가차원에서의 관심과 육성 이 필요하다.

2. 연구 목적

최근 산·학·연 등 각 분야에서 관심있는 주요산업에 대한 종합적이고 신뢰성있는 분석정보의 수요가 증대하고 있으나, 실제 연구·분석기관들을 통한 공급은 미미한 실정이다. 따라서 한국과학기술정보연구원(KISTI)에서는 최근 첨단산업에 속하면서 사회적으로 가치가 높고 미래 지향적 기술개발이 필요한 메탈로센 폴리머를 분석대상 기술로 선정하였다. 본 보고서는 메탈로센 폴리머에 대한 심도있는 기술동향 분석, 연구개발동향분석, 특허정보분석, 산업 및 시장분석을 수행하여 국가정책 수립자에게는 국가연구개발 자원의 효율적 활용과 R&D의 성공가능성을 높일 수 있는 기초분석자료를 제공하는데 일차적인 목적이 있다. 그리고 정보획득 및 분석에 한계가 있는 기업 및 연구기관들에게는 기업의 사업계획, R&D계획, 마케팅계획 수립시 변화하는 기술적·사회적 요구 등, 객관적이고 충실한 정보를 제공함으로써 성공적인 전략을 수립하도록 하는데 목적이 있다.

3. 연구 방법

본 보고서에서는 부분적으로 메탈로센 폴리머 산업의 주변산업인 폴리머 가공산업과 폴리머의 원료산업에 대해서도 일부 언급하였으나, 주로 메탈로센 폴리머에 대해서 집중적으로 국내외 기술개발동향, 특허동향, 시장동향 등을 분석하였다.

제 2 장 기술동향분석에서는 한국과학기술정보연구원(KISTI)이 보유하고 있는 문헌과 최근 해외발표 저널, 전문가 자문 등을 통해 메

탈로센 폴리머의 기술 및 R&D 전반과, 최근 이슈화되고 있는 문제들에 대해 체계적이고 종합적인 정보분석을 수행하였다.

제 3 장 특허정보분석에서는 메탈로센 폴리머에 관해 조사된 특허 정보를 중심으로 특허맵핑(Patent Mapping)을 수행하였다. 즉, 20여 년간의 기술흐름의 추이와 최근의 기술동향, 출원인 분석을 통한 기술의 상위현황, 기술의 주요 분포도 등을 국가 및 기술분야별 등으로 세분화·체계화하여 다각적으로 분석하였고, 도식화된 그래프를 이용하여 메탈로센 폴리머의 기술개발 동향을 파악하고자 하였다.

메탈로센 폴리머에 관한 특허정보분석에는 한국과학기술정보연구원(www.kisti.re.kr)에서 제공하는 각국의 특허정보 데이터베이스를 활용하였다.

제 4 장 시장동향 및 전망에서는 메탈로센 폴리머 산업의 구조 및 환경을 우선 분석하고, 국내외시장 동향을 조사·분석하였다. 그리고 미국, 일본에서 발간된 최근 분석보고서, 국내 조사전문기관의 발표 자료, 업계 및 연구소에 대한 Field Survey를 통해 향후 국내외 시장을 전망하였다.


 제2장

기술동향 분석

본 장에서는 메탈로센 폴리머의 기술동향에 대하여 살펴보았다. 특히 대표격인 메탈로센 폴리에틸렌(mPE, Metallocene polyethylene)을 중심으로 메탈로센 폴리프로필렌(mPP, Metallocene polypropylene), 메탈로센 폴리스티렌(mPS, Metallocene polystyrene) 및 이들의 공중합체인 플라스토머(plastomer)¹⁾와 엘라스토머(elastomer)²⁾의 기술동향을 분석함으로써, 메탈로센 폴리머의 미래를 전망해 보았다.

1. 메탈로센 폴리머의 개요 및 특성

가. 메탈로센 폴리머

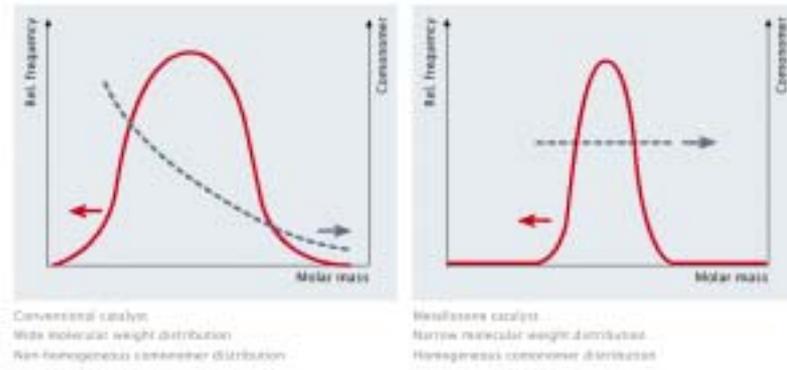
메탈로센 폴리머는 메탈로센 촉매를 사용하여 중합시킨 폴리머로 기존의 폴리머와 비교하여 분자량 분포가 좁다³⁾. 따라서 높은 분자

-
- 1) 가소성(可塑性) 물질에 붙여진 이름으로 소성중합체(塑性重合體)라고도 한다. 가소성이라는 뜻의 plastic이라는 말에 연유하여 독일 E. O. 피셔가 쓰기 시작한 말.
 - 2) 탄성중합체(彈性重合體)라고도 한다. 외력(外力)을 가해서 잡아당기면 몇 배나 늘어나고, 외력을 제거하면 원래의 길이로 돌아가는(반대로 압축해도 마찬가지이다) 성질을 가지는 고분자.

6 Metallocene Polymers

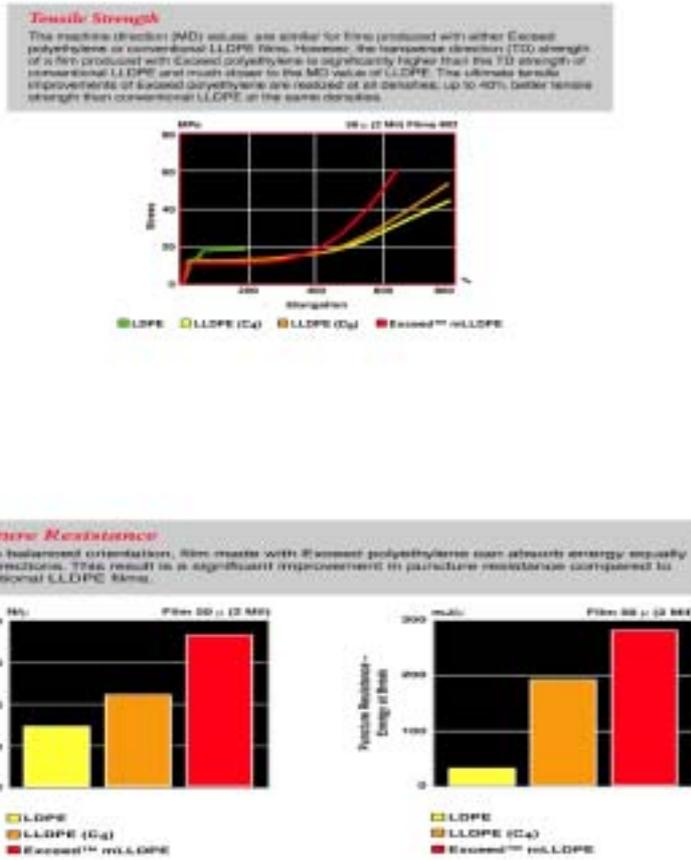
량 성분이 적기 때문에 투명도가 우수하고, 충격강도 등의 물성⁴⁾이 우수하다. 그러나, 현재는 대부분의 비닐계 폴리머⁵⁾를 지글러-나타 촉매⁶⁾를 사용하여 중합시키고 있으며, 고기능성의 고분자 소재가 요구되는 산업적 요구에 따라 메탈로센계 올레핀을 중심으로 수요가 확대되고 있다.

<그림 2-1> 일반 폴리머와 메탈로센 폴리머의 비교



- 3) PDI(Polydispersity Index) 값이 작다.
- 4) 物性, 물리적 성질의 줄임말.
- 5) PE, PP, PS(polystyrene) 등
- 6) Ziegler-Natta Catalyst : 트리에틸알루미늄($\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$)과 사염화티탄(TiCl_4)의 반응혼합물. 다시 이것을 변형하여 알루미늄 대신에 다른 전형원소의 금속(예: 마그네슘, 갈륨, 인듐 등), 티탄 대신에 다른 전이금속(지르코늄, 하프늄, 바나듐, 니오브, 탄탈, 크롬, 몰리브덴 등), 또는 사염화티탄 대신 삼염화티탄(TiCl_3) 등을 사용한 것을 포함한다. 1954년경 독일의 K. Ziegler가 발명한 촉매로, 처음에 사용된 $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 및 TiCl_4 로 이루어진 계(系)에서는 이것을 중합개시제로 했을 때 에틸렌중합에서 상압(常壓)에서도 가지 나누기가 적고 밀도가 높은 폴리에틸렌이 얻어지는 것이 밝혀졌다. 그 후 이탈리아의 G. Natta가 더욱 발전시켜 그때까지 중합이 어려웠던 프로필렌을 트리에틸알루미늄과 삼염화티탄계에 의해 쉽게 중합시켰다.

<그림 2-2> 일반 PE와 메탈로센 PE의 물성비교



메탈로센 촉매의 개발 및 중합공정 응용기술의 발달에 따라 메탈로센 촉매를 이용하여 고분자의 구조가 정밀하게 제어된 새로운 물성의 고분자를 제조할 수 있게 되었다. 메탈로센 촉매에 의하여 중

합된 폴리머는 분자량과 공단량체의 분포도 균일하다. 또한 메탈로센 촉매는 일반적인 지글러-나타 촉매보다 공중합 활성이 좋아 고분자 내의 공단량체의 함량을 크게 높일 수 있다.

일반적으로 메탈로센 고분자는 분자량 분포가 비교적 일정하기 때문에 투명도가 좋으며, 수지 특유의 맛이나 냄새의 문제가 없다. 또한 공중합 성능이 좋기 때문에 유연하고 강도가 크며 내환경성이 좋다. 이러한 특성을 이용하여 메탈로센계 폴리에틸렌으로 기존 제품보다 강도와 투명도가 극히 높은 필름을 만들 수 있고, 공단량체의 함량을 극대화시켜 밀도가 아주 낮은 거의 탄성체(elastomer) 영역의 제품이 개발되었다. 또한 폴리프로필렌의 경우에는 촉매 구조를 바꿈에 따라 결가지인 메틸기의 위치가 같은 방향으로 배열되거나 (isotactic polypropylene, iPP) 또는 교대로 엇갈리게 배열된(syndiotactic polypropylene, sPP) 구조를 선택적으로 만들 수 있다. 특히 폴리스티렌의 경우 일반적인 폴리스티렌은 결가지인 페닐기의 배열이 일정치 않으나(atactic polystyrene, aPS), 메탈로센 촉매를 사용하면 결가지가 교대로 엇갈리게 배열된 새로운 폴리스티렌(syndiotactic polystyrene, sPS)을 만들 수 있는데 이러한 sPS는 내열 온도가 극히 높고 내화학성이 크다.

나. 메탈로센 촉매

메탈로센은 윌킨슨(Wilkinson)과 피셔(Fischer)가 1954년에 샌드위치 구조의 유기금속화합물인 페로센(Ferrocene, $(C_2H_5)_2Fe$)을 처음 발견하면서 알려졌다. 메탈로센은 전이금속 또는 전이금속의 할로젠 화합

물에 시클로펜타디에닐(cyclopentadienyl, Cp) 리간드가 배위결합된 화합물로서 샌드위치 구조로 되어 있는 새로운 유기금속화합물인 비스시클로펜타디에닐(bis-cyclopentadienyl) 금속의 총칭이다. 일반식은 $M(C_5H_5)_2$ 로 나타내며, 여기에서 M은 Ti, V, Cr, Fe, Co, Ni, Ru 등을 말한다. 넓은 뜻으로는, 최근에 그 구조가 밝혀진 이른바 하인(Hein)의 화합물 비스벤젠크롬 같은 것도 포함된다. 그 중에서 철의 화합물인 페로센은 상당히 깊이 연구되어 있지만 다른 원소의 화합물은 아주 새로운 것이기도 하고, 또 불안정한 화합물이 많기 때문에 연구가 그다지 진척되지 못하고 있다.

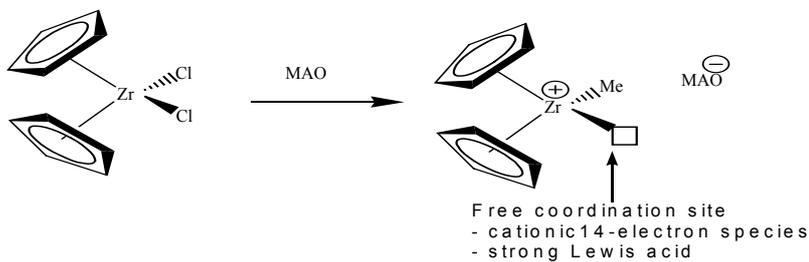
티탄계 메탈로센 화합물을 1950년대부터 중합촉매로 사용하려는 노력이 있었으나 촉매활성이나 분자량이 부족하여 실용화되지는 못하였다. 이러한 메탈로센이 중합촉매로 주목을 받게 된 때는 1976년 독일 Hamburg 대학의 Sinn 교수의 실험실에서, 우연히 메탈로센 촉매계에 물이 소량 첨가되면 촉매 활성이 대폭 증가된다는 것을 발견한 후의 일이다. 일반적으로 물은 지글러-나타 촉매와 같은 올레핀 중합촉매에 촉매독으로 작용하여 촉매활성을 떨어뜨리지만, 물이 첨가된 메탈로센 촉매는 오히려 활성이 월등히 증가한 결과를 나타내었다. 같은 대학의 Kaminsky 교수는 소량 첨가된 물이 결과적으로 조촉매로 투입된 삼메틸알루미늄($AlMe_3$)과 반응하여 메틸알루미늄옥산(MAO, methylaluminumoxane)이라는 새로운 화합물을 생성하고, 이 MAO가 새로운 조촉매로 메탈로센 촉매계에 작용한다는 사실을 밝혀내었다. 즉 메탈로센 화합물을 촉매로, MAO를 조촉매로 하는 새로운 촉매계가 성립된 것이다.

지금까지 알려진 바로는 아래 그림에 나타낸 바와 같이 MAO가

10 Metallocene Polymers

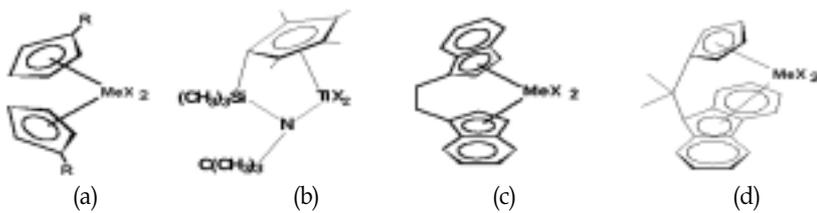
배위적으로 불포화된 메탈로센 화합물의 양이온 활성종을 형성하고 동시에 이를 안정화시킴으로서 활성 촉매를 형성한다. 활성화된 메탈로센 촉매에 이중결합을 갖는 올레핀 화합물이 접근하면 중심 금속과 올레핀의 π 전자가 배위결합을 이루고, 이어서 불안정한 결합을 갖는 전이상태를 거쳐 올레핀이 알킬기와 결합함으로써 중합되게 된다. 이때 중심 금속으로는 Ti, Zr, Hf 등 IVB족이 주로 사용된다.

<그림 2-3> 메탈로센 촉매의 활성화



1981년 미국 Exxon사의 Ewen은 메탈로센 화합물에 배위된 Cp 리간드의 구조를 변형함으로써 중합된 고분자의 구조를 제어할 수 있다는 것을 발견하였다.

<그림 2-4> 대표적인 메탈로센 촉매



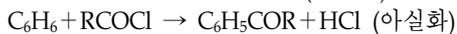
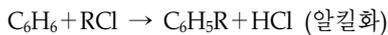
(a) and (b): nonstereospecific, (c): isospecific, (d): syndiospecific

즉 촉매의 입체 구조에 따라 같은 단량체를 사용하더라도 서로 다른 입체규칙성을 가진 고분자를 얻을 수 있는 것이다. 아래 그림에서 보는 바와 같이 실제로 사용되는 메탈로센 촉매는 다양한 구조를 갖고 있고 결과적으로 생성된 고분자도 다양한 구조이다. 목적에 따라서는 Cp 리간드가 하나 뿐인 화합물도 촉매로 사용될 수도 있다.

현재까지 합성된 메탈로센 촉매 중에서 대표적인 것을 <그림 2-4>에 나타내었다.

메탈로센은 일반적으로 시클로펜타디엔의 알칼리금속화합물과 필요로 하는 금속의 할로젠화 무수물을 테트라히드로퓨란(THF) 등 용매 속에서 반응시키면 얻을 수 있다. 대부분의 메탈로센은 승화성이 있으며, 페로센의 경우 열적으로 매우 안정하여 470°C까지 가열해도 분해되지 않는다. 알코올·에테르 등 대부분의 유기용매에 녹지만 물에는 녹지 않는다. 또한, 대부분의 산성용액에서는 분해하여 시클로펜타디엔을 발생한다. 친전자성 반응이 일어나기 쉽고, 프리델-크래프츠반응⁷⁾에 의한 아실화·알킬화가 일어나며 술폰화도 일어날 수 있다. 메탈로센 개개의 명칭은 각 금속원소명의 어미(語尾)에 cene를 붙인다. 예를 들면, 코발토센(cobaltocene: Co), 오스모센

7) Friedel-Crafts Reaction, 할로젠화알루미늄무수물(無水物)의 존재하에 방향족화합물과 할로젠화 알킬 또는 할로젠화 아실을 반응시켜서 각각 알킬화 또는 아실화를 행하는 반응. 1877년에 C. Friedel과 J. Crafts가 할로젠화 알킬과 금속알루미늄의 반응을 연구하던 중에 발견하였다.



촉매로는 할로젠화알루미늄 외에 염화안티몬(V), 염화철(III), 염화주석(IV) 등의 금속할로젠화물이 알려져 있다. 이 반응은 유기합성 공업에 널리 응용되고 있으며, 페놀합성의 중간체인 에틸벤젠, 세제(洗劑)의 중간물질인 도데실벤젠 등이 만들어진다.

(osmocene: Os), 루테노센(ruthenocene: Ru) 등으로 불린다.

메탈로센 촉매의 개발은 고분자의 구조가 정밀 제어된 새로운 물성을 가지는 올레핀 중합의 가능성을 열었으며, 막대한 경제적 효과가 기대됨에 따라 학계와 함께 산업계 연구소에서 집중적인 연구가 이루어지고 있다.

그러나 메탈로센 촉매 기술이 갖는 보다 큰 의미는 분자 수준의 고분자 구조와 물성 제어라는 개념의 도입이라고 볼 수 있다. 즉 촉매의 구조를 설계함으로써 원하는 고분자의 구조를 결정할 수 있는 길이 열리게 된 것이다. 이는 신제품 개발을 용이하게 할 뿐 아니라, 궁극적으로는 고객의 수요를 반영하여 고분자를 설계하는 새로운 생산 방식으로 이어지리라 생각된다. 이 경우 제품의 물성이 사용된 단량체에 따라 결정되는 기존의 제품과는 달리 고객이 원하는 물성에 따라 정교하게 설계된 제품이 될 것이다.

다. 촉매와 고분자의 구조

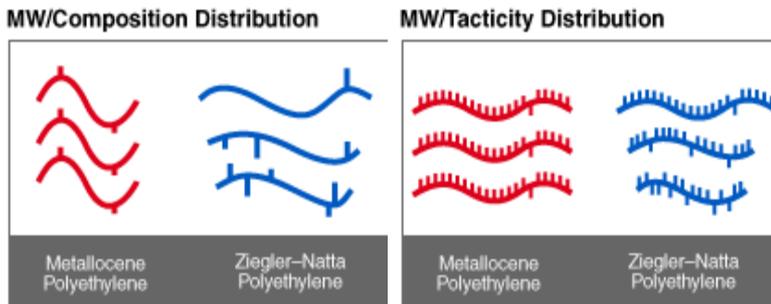
촉매는 고분자 소재 개발의 중요한 수단이다. 촉매는 고분자의 분자량, 분자량분포, 분지, 분지분포 등과 같은 분자구조를 결정하며, 이 분자구조는 충격강도, 인장강도, 투명도 등의 고분자 물성과 가공 부하, 압출량 등의 고분자의 가공성을 결정한다. 촉매는 이러한 고분자의 분자 구조를 결정하는 가장 중요한 인자이며, 촉매 기술의 발전에 따라 더욱 정교하게 고분자의 분자 구조를 조절할 수 있다⁸⁾.

촉매에 의한 중합은 1950년대 중반 지글러-나타 촉매의 발견 이후

8) 화학세계, 38(6), p17 (1998)

발전을 거듭하여 현재 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리스티렌 그리고 기능성 올레핀 공중합체 등으로 그 영역이 확장되었다. 기존의 지글러-나타 촉매는 활성점인 금속성분이 불활성인 고체 표면에 분산되어 활성점의 성질이 균일하지 않기 때문에 다활성점 촉매(multi-site catalyst)라고 하는 반면, 메탈로센 촉매는 일정한 구조를 갖는 하나의 화합물이기 때문에 모든 활성점이 동일한 중합 특성을 갖는 단일 활성점 촉매(single-site catalyst)라고 할 수 있다.

<그림 2-5> 촉매에 따른 폴리에틸렌 분자구조의 비교



(1) 촉매에 의한 고분자 구조제어의 역사

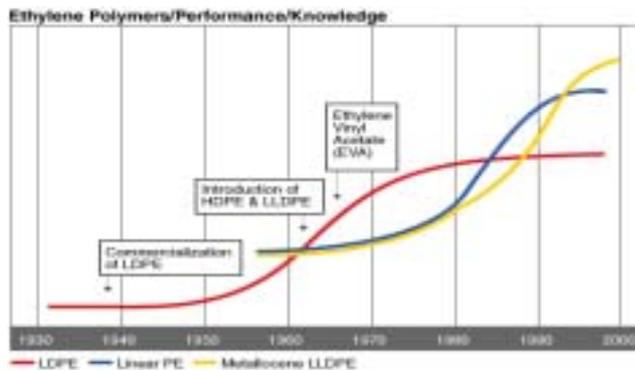
촉매에 따른 고분자 분자구조 제어기술의 역사를 폴리에틸렌의 예를 들어 간략하게 살펴보면 다음과 같다.

폴리에틸렌은 1930년대에 ICI사에서 처음으로 고온·고압에서의 라디칼 중합(radical polymerization)으로 생산하였다. 이 공정에서 생산된 폴리에틸렌은 고분자 주쇄에 분지사슬이 많아, 현재는 밀도가 낮은 저밀도폴리에틸렌(LDPE, low density polyethylene)으로 분류하

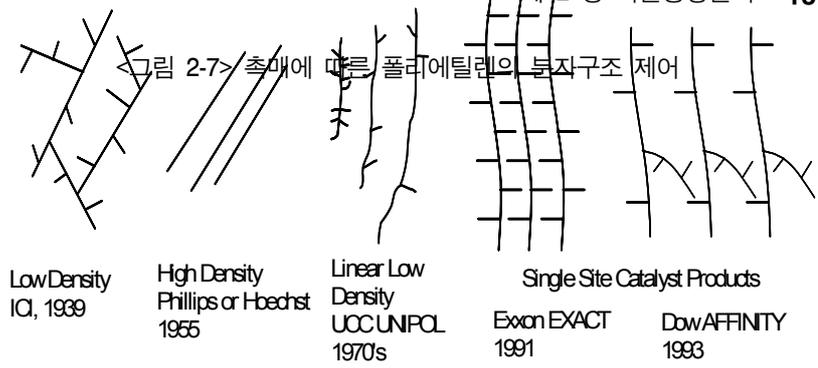
14 Metallocene Polymers

게 되었다. 이후, 독일의 지글러는 유기금속촉매를 사용하여 저온저압에서 새로운 형태인 선형의 고분자구조를 가진 고밀도 폴리에틸렌(HDPE, high density polyethylene)을 개발하였다. 나타는 유사한 촉매를 사용하여 폴리프로필렌을 중합하였다. 이러한 공로를 인정받아 지글러와 나타는 1963년에 노벨 화학상을 수상하였다.

<그림 2-6> 폴리에틸렌의 발전사



이후 지글러-나타 촉매는 계속 발전하여 선형의 고분자구조를 가지면서도 낮은 밀도를 가진 선형 저밀도 폴리에틸렌(LLDPE, Linear Low Density Polyethylene)의 개발에 이르게 되었다. 그러나 기존의 촉매시스템은 분자량 및 분자구조의 조절이 어려웠다. 이러한 문제점은 메탈로센 촉매를 비롯한 단일활성점 촉매(single-site catalyst)가 개발되면서 극복되었다. 아래에 나타낸 바와 같이 균일한 분자량 및 공단량체 분포를 가지는 새로운 고분자를 얻을 수 있게 되었다.



(a) (b) (c) (d) (e)
 (a) LDPE, (b) HDPE, (c) LLDPE, (d) and (e) Single Site Catalyst Product

(2) 메탈로센 촉매의 구조와 메탈로센 폴리머

제4족 금속(Ti, Zr, Hf)을 이용한 메탈로센 화합물의 주된 연구는 대칭적이면서도 공간적으로 견고한 리간드 골격을 가지는 다양한 형태의 ansa-메탈로센(ansa-metallocene)의 합성과 그들의 α -올레핀 중합에 관한 것으로 그 결과는 현재까지 수많은 문헌에 보고되었다. 이에 따르면 리간드의 방향족 고리에 입체적 장애를 주는 다양한 치환체를 도입하거나 다리 리간드의 크기나 원자수 그리고 원자의 성질을 적절히 변형시킴으로써 활성화된 메탈로센 촉매계의 중합특성을 원하는 방향으로 유도하는 것이 가능하다는 것을 알 수 있다.

에틸렌이나 스티렌 중합의 경우에는 메탈로센 촉매계의 구조적 변화는 중합체의 활성, 공단량체의 삽입능력 그리고 분자량에 영향을

미친다고 알려져 있고, 프로필렌의 경우에는 이러한 요소가 중합 활성, 위치선택성(regioselectivity) 및 입체선택성(stereoselectivity), 분자량 그리고 매우 높은 입체규칙성을 갖는 고분자에서 완전한 무정형의 중합체에 이르기까지 입체규칙성(tacticity)에 큰 영향을 미친다고 알려져 있다.

따라서 메탈로센의 구조변화가 프로필렌 중합의 입체규칙성에 미치는 영향에 대해 살펴보고자 하며 다양한 종류의 금속화합물 중 가장 널리 알려진 지르코노센 화합물의 예를 들어 설명하고자 한다.

1) 동일배열 폴리프로필렌(isotactic polypropylene, iPP)

1985년에 iPP를 중합할 수 있는 지르코노센(zirconocene)이 발견된 이후로 단일자리 촉매계의 리간드 골격을 변형시킴으로써 중합체의 다양한 물성을 향상시키려는 노력이 현재까지 진행되어 왔다.

대부분의 경우 iPP를 제공하는 촉매계는 C2 대칭이지만, 예외적으로 C1 대칭을 가지면서도 높은 동일배열성을 제공하는 촉매도 존재한다. 또한 다리결합의 종류($\text{Me}_2\text{C}<$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $\text{Me}_2\text{Si}<$)는 폴리프로필렌의 동일배열성에 영향을 미치고, $\text{Me}_2\text{C}<$ 에서 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $\text{Me}_2\text{Si}<$ 로 변함에 따라 동일배열성이 점차 증가한다. 그리고, 다리결합이 $\text{Me}_2\text{C}<$ 인 경우에는 인데닐(indenyl)의 탄소-3 위치에 입체적 장애가 큰 치환체를 도입함에 따라 동일배열성이 크게 증가함을 볼 수 있지만, 반면 $\text{Me}_2\text{Si}<$ 가 다리결합으로 사용된 경우에는 반대의 현상, 즉 동일배열성이 감소함을 발견할 수 있다.

이와 같이 iPP용 메탈로센 촉매계의 구조를 적절히 변화시킴으로써 입체규칙성과 같은 중합체의 미세구조를 원하는 형태로 조절할 수 있을 것이다.

2) 교대배열 폴리프로필렌(syndiotactic polypropylene, sPP)

iPP와 함께 균일계 제4족 메탈로센의 프로필렌 중합연구의 또 다른 관심의 대상은 sPP이다. 불균일 Ziegler-Natta 촉매계가 높은 배열성을 가지는 iPP만을 생성한다는 점을 고려하면, 메탈로센을 이용한 sPP제조는 획기적이라 할 수 있다.

sPP는 iPP와는 달리 매우 부드러우며 또한 질기면서도 아주 투명한 물성을 가지는 것으로 알려져 필름이나 의학용품, 접착제 그리고 다양한 블렌드 용도로 응용될 가능성이 높은 것으로 평가되고 있다.

sPP 중합은 대다수 iPP용 촉매의 중합 메커니즘처럼 촉매중심지리간드의 대칭성과 아주 밀접한 상관관계를 보인다. 즉 거울상 자리조절(enantiomorphic site control)을 주된 중합 메커니즘으로 따르며 이에 따라 촉매 중심의 Cs 대칭성이 필요조건이다. Ewen과 Razavi가 처음으로 보고한 $iPr(\text{fluorenyl})(\text{cyclopentadienyl})ZrCl_2$ 화합물은 sPP 중합촉매계의 대표적인 예로서 이후 이 화합물과 유사 구조를 지니는 Cs 대칭성 메탈로센 화합물의 합성연구가 꾸준히 진행되어 왔다. 하지만 C2 대칭성에 비해 리간드가 한정되어 있기 때문에 이들 유도체 화합물의 수는 그리 많지 않다. sPP를 생성하는 화합물의 구조적인 공통점은 단위체의 삽입이 일어나는 금속중심 주위의 리간

드 배열이 적어도 부분 Cs 대칭성을 지닌다는 점이다.

MAO(methylaluminoxane) 조촉매를 사용한 프로필렌 중합연구 결과에 따르면 다음과 같이 대략적인 세가지 결과를 유추할 수 있다. 첫째, 완벽한 Cs 대칭성으로 갈수록, 즉 단원자 다리결합 화합물일수록 교대배열성은 증가한다. 둘째로 다리 리간드를 이루는 양쪽 고리의 입체장애 차이가 클수록 교대배열성은 증가하며, 세째로는 단원자 탄소 다리결합일수록 교대배열성은 증가한다.

주목할만한 사실로 이들 화합물 뿐만아니라 알려진 유사 Cs 대칭성 화합물을 통틀어 볼 때, 단원자 Si 다리결합된 화합물은 거의가 혼성배열(atactic) 또는 아주 낮은 교대배열성의 폴리프로필렌을 제공한 것으로 알려져 있어 금속 주위의 미묘한 결합성격(결합길이 또는 결합각 등)의 변화가 고분자의 입체규칙성에 상당한 영향을 끼치는 것을 알 수 있다.

반면, Bercaw는 위에서 소개된 플러렌계 화합물이 아닌 치환된 시클로펜타디에닐 리간드만을 이용한 Cs 대칭성 화합물을 이용하여 매우 높은 입체규칙성의 sPP를 생성시켰다. 이 화합물의 경우 단원자 Si 다리결합을 이루되 이중다리결합을 도입하여 더욱 견고한 리간드 골격을 유지하고 한쪽 고리의 중앙에 위치한 큰 치환체를 이용하여 단위체 메틸의 접근을 막고 다른쪽 고리의 두 iPr기 사이의 공간을 비어둠으로써 단위체 삽입시 메틸기의 위치를 유도하여 일반적인 플러렌계 화합물의 경우와는 다른 형태의 단위체 삽입과정을 제시하였다. 이와 같이 sPP용 촉매들은 그 대칭성이 중합에 있어 가장 중요한 역할을 하지만 다양한 변화를 통한 연구는 아직 미진한 상태이다.

2. 메탈로센 폴리머의 연구개발 동향

가. 메탈로센 폴리머의 해외 연구개발 동향

(1) 메탈로센 폴리머의 상업화 기술

Exxon은 1991년에 세계 최초로 LDPE에 메탈로센 촉매를 적용하여 메탈로센 폴리에틸렌(mPE)의 상업화에 성공하였다. 또한 Dow도 1993년에 상업화에 성공하였다. 이어서 Exxon과 Mitsui는 각각 1995년과 1998년부터 기상공정에서 선형 저밀도 메탈로센 폴리에틸렌(mLLDPE)을 생산하고 있다.

한편 국내에서는 LG화학이 1998년부터 슬러리 공정에서 mPE를 생산하고 있다. 이들은 모두 기존의 공정에 촉매만을 바꾼 공정으로 공정의 특성에 따라 촉매의 구조와 형태를 조절한 것이다.

메탈로센 촉매는 대부분의 경우 비극성 유기용매(톨루엔, 지방족 탄화수소 등)에 용해되는 착화합물로 균일계 촉매라고 할 수 있다. 상업적인 고분자 중합공정에서 균일계 촉매를 사용하는 경우는 대부분이 결정화도가 낮은 무정형고분자⁹⁾를 생산하거나 고분자의 용융점(Tm) 이상에서 중합되는 경우로 한정된다. 반면에 현재 일반적인 고분자 중합에 사용되고 있는 지글러-나타 촉매계는 활성점인 금속 성분이 담체입자에 분산되어 있는 불균일계 촉매이다. 기존의 상업

9) 고분자가 반응용매에 용해됨.

공정(특히, 슬러리(slurry), 괴상(bulk phase) 또는 기상(gas phase) 중합공정)에서 고분자는 밀도(또는 결정화도)가 높고, 중합용매에 용해되지 않는 상태이다. 따라서 균일계 촉매를 기존 공정에 적용하기 위해서는 공정특성에 맞추어 중합용매에 용해되지 않는 적절한 담체를 이용하여 그 표면에 촉매를 고정화하는 담지촉매(supported catalyst)의 형태로 변환하여 사용할 필요가 있다.

따라서 각종 담체, 촉매의 담지방법, 중합특성 등에 대한 많은 연구가 보고되고 있다. 그 중에 기술의 가장 중요한 특허항목으로는 촉매활성이 높고, 입자크기분포가 좁고, 겔보기 비중¹⁰⁾이 큰 담지촉매 등이다.

담지촉매는 메탈로센 화합물, 메틸알루미늄옥산과 같은 조촉매 그리고 금속산화물 등과 같은 담체로 이루어진다. 먼저 담체의 종류를 구분하면 크게 세가지로 나눌 수 있는데, 첫째는 무기담체로 SiO_2 , Al_2O_3 , MgCl_2 , Zeolite 등이 있고, 두 번째로 MAO, AlR_3 또는 실란 화합물을 사용하여 표면을 개질한 변성담체, 그리고 유기담체로서 폴리스티렌과 폴리에틸렌이 주로 사용되는데 대체적으로 공중합이나 고분자 개질의 방법에 의해 작용기를 도입하기도 한다. 지금까지는 주로 실리카(SiO_2)가 가장 많이 사용되고 있다.

10) 겔보기 비중(bulk density) : 진비중(real density)의 상대적인 개념으로 단순히 대상 물질이나 물체의 중량을 공극의 부피를 포함한 겔보기 부피로 나눈 값으로 언제나 진비중보다 작은 값을 나타내게 된다.

<표 2-1> 메탈로센 촉매를 비롯한 단일활성점 촉매의 상업화 예

Company	Product	Process	Capacity (kMT/Tr)	Start-up
Exxon	Plastomer	High pressure	15	1991
	LLDPE	Gas phase	225	1995
Dow	Plastomer, Elestomer	Solution	55	1993
Mitsui/Ube	LLDPE	Gas phase	50	1995
Japan Polyolefin	LLDPE	Gas phase	-	1995 ²⁾
Mobil	LLDPE	Gas phase	-	1995 ²⁾
BASF	LLDPE	Slurry	-	1996 ²⁾
Mitsui	Elestomer	Solution	30	1997
DuPont/Dow	Elestomer	Solution	90	1997
Exxon/DSM	Plastomer	Solution	115	1997
Tosoh	Plastomer, Elestomer	High pressure	30	1997
Mitsui/Sumitomo	LLDPE	Gas phase	200	1998
Mitsubishi	LLDPE	Gas phase	-	1998
		High pressure ¹⁾	45	1998
LG Chemical	MDPE	Slurry	220	1998 ²⁾

¹⁾ Developed with Exxon, ²⁾ Commercial Test

자료: Japan Chemical Economics, 1997

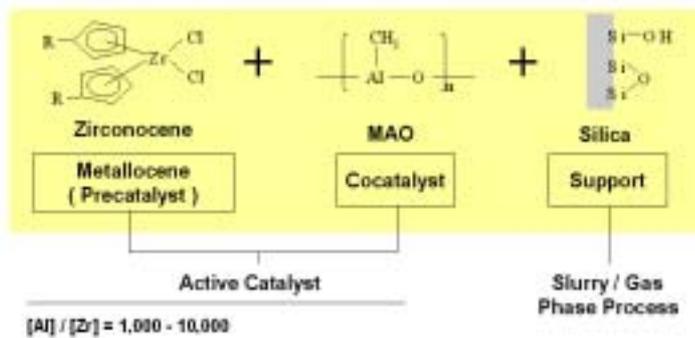
(2) 메탈로센 촉매의 담지화

균일계인 메탈로센 촉매는 여러 가지 장점을 가지고 있어 신세대의 중합촉매로서 그 중요성이 증가되었고, 이들을 이용한 새로운 고분자

22 Metallocene Polymers

제품들이 개발되어 생산되고 있다. 메탈로센 화합물의 구조를 적절히 설계함으로써 새로운 특성을 가진 고분자를 제조할 수 있으며, 현재까지 메탈로센의 구조와 생성 고분자의 특성과의 연관관계를 이해하기 위한 새로운 형태의 메탈로센 합성에 많은 노력이 기울여져 왔다.

<그림 2-8> 담지 메탈로센 촉매의 요소



그러나 용액중합법을 제외한 기상, 슬러리 및 벌크 중합 등의 현존 생산공정에서는 생성 중합체의 입자 모양 및 크기의 조절이 필요하며, 따라서 메탈로센 촉매를 현재의 공장에 적용하기 위해서는 담지화가 필수적이다. 이러한 배경으로 중합체의 형태(morphology)를 향상시키면서 메탈로센 촉매의 이점을 유지하는 효율적인 메탈로센 담지방법을 개발하기 위하여 많은 연구가 시도되어 왔다.

여기에서는 이미 보고되어 있는 메탈로센 촉매의 담지 방법을 검토하고, 저자 등이 개발한 새로운 담지법으로 얻은 실리카담지 지르코노센 촉매의 에틸렌 중합 거동을 논의하고자 한다.

1) 담지화

메탈로센 촉매의 담체는 여러 가지가 이용될 수 있다. 이러한 담체의 성능은 화학구조, 입자의 형태(크기, 모양, 다공성) 및 역학적 강도 등에 따라 다르다. 여러 가지 담체 중에서 입자의 크기 및 모양 등의 조절이 용이하다는 관점에서 실리카가 가장 많이 사용되며, 실리카의 다공성이 클수록 활성이 큰 촉매를 얻을 수 있다. 또한 실리카 담체는 그 표면에 있는 실란올의 -OH기가 담지과정에 사용될 수 있고 이들 반응기의 종류 및 농도 등을 열처리(calcination) 온도로 조절할 수 있다는 이점도 가지고 있다.

담체로 실리카를 사용한 메탈로센 촉매의 담지방법을 아래에 정리하였다. 메탈로센과 담지체와의 결합형태(흡착, 이온, 공유 등), 활성점의 안정성 및 분포 등에 따라 촉매활성 및 반응속도론적 거동 등이 달라지게 된다.

a) 메탈로센의 직접 침투화(direct impregnation)

가장 간단한 방법으로 열처리한 실리카를 메탈로센 용액으로 처리하여 담지 메탈로센 촉매를 얻는다. 이때에는 실리카의 -OH기와 메탈로센간에 여러 가지의 결합이 가능하며, 담지된 메탈로센의 약 1% 정도만이 활성화된다. 또한 메탈로센이 공촉매인 MAO에 의하여 담체에서 추출 분리된다. 각각의 메탈로센이 담지되어 서로 충분히 거리를 두게 됨에 따라 이분자 반응의 비활성화(deactivation)가 방지되고 따라서 생성 고분자의 분자량이 비담지 메탈로센의 경우보다 더 크게 된다.

b) 공촉매인 MAO로 선처리 후 메탈로센 침투화

먼저 실리카를 공촉매인 MAO 용액으로 처리하여 MAO를 담지시킨 다음에, 메탈로센 용액으로 처리한다. MAO로 처리된 실리카에는 Al이 균일하게 담지되지 않아 표면에 가장 많이 존재하며, 또한 실리카와 Al 간의 결합도 강하지 않다. 여기에 메탈로센을 주입함에 따라 양이온형의 메탈로센 종이 형성되며, 따라서 중합시에 추가의 공촉매가 필요하지는 않다. 이 방법으로 제조된 담지촉매는 직접 침투화의 경우보다 큰 활성을 가지나, 보다 많은 메탈로센이 공촉매에 의해 분리될 수 있다.

c) 리간드의 결합 후 금속화(metallation)

실리카 표면에 있는 -OH기에 리간드를 먼저 결합시킨 다음에 지르코늄 등의 전이금속 화합물로 금속화하여 메탈로센 화합물을 실리카 표면에서 합성, 제조하는 방법이다. 이 방법에서는 리간드가 공유결합으로 실리카에 연결되어 있으므로 공촉매에 의한 메탈로센의 분리가 일어나지 않는다. 그러나 생성된 메탈로센의 구조가 다양하여 단일활성점을 얻을 수 없으며, 또한 금속화의 수율이 낮아 담지촉매의 메탈로센 함량이 극히 작은 결점이 있다.

최근에는 리간드를 가진 단량체를 합성하고, 이 단량체의 공중합체를 금속화하여 고분자담지 메탈로센 촉매를 얻는 방법도 개발되었다.

2) 담지 메탈로센 촉매의 모델화합물

실리카 담지 메탈로센 촉매는 균일계 메탈로센 촉매에 비해 최적활성에 대한 MAO 공촉매의 필요량이 감소하고 생성 고분자의 분자량이 증가하는 장점을 가지고 있으나, 그 반면에 촉매 활성이 급격히 감소하고 제조 촉매의 메탈로센 함량이 아주 작다.

실리카 담지 메탈로센 촉매의 활성이 작은 이유를 조사하기 위하여, 담지 메탈로센 촉매의 모델화합물로 두 개의 메탈로센 화합물이 다리 구조로 결합되어 한 분자 내에 전이원소가 두 개 존재하는 이핵(dinuclear) 메탈로센 화합물을 생각하였으며, 따라서 여러 가지 길이의 실록산 다리를 가진 이핵 메탈로센 화합물을 합성하여 그 구조와 중합촉매 특성과의 관계를 살펴보았다. 그 결과로 이핵 메탈로센 화합물에서 실록산 다리의 길이가 짧을수록 촉매의 활성은 작으나 생성 고분자의 분자량은 크다는 것을 알았으며, 따라서 담지된 메탈로센 분자 사이의 거리가 촉매 활성과 생성 고분자의 분자량에 영향을 준다는 사실을 밝혀 내었다.

또한 다리구조에 따라 이핵 메탈로센 화합물의 촉매활성이 달라지며, 폴리메틸렌 다리를 가진 것의 촉매활성이 실록산 다리의 경우보다 더 높았다.

3) 간격자를 도입한 새로운 담지법

전술한 바와 같이 실리카에 메탈로센을 직접 처리하여 제조한 담지 메탈로센 촉매의 활성이 비담지 촉매의 것에 비하여 5~10% 밖에 되지 않기 때문에 그 실용화에 어려움이 있다.

담지 메탈로센 촉매의 활성을 높이기 위하여, 활성점인 전이금속원

자를 담지체인 실리카 표면에서 멀리 떨어지게 하여 단량체의 중합 과정에서 입체방해를 적게 하기 위하여 간격자를 도입하였다. 즉 담지체 표면과 전이금속원자의 활성점 사이에 간격자를 도입하면 단량체의 배위 및 삽입 과정에서 입체장애가 적어져서 촉매의 활성이 증가하게 된다.

나. 메탈로센 폴리머의 국내 연구개발 동향

메탈로센 폴리머의 국내연구는 소규모의 파일럿 또는 연구실 규모를 제외하고, 본격적인 상업생산을 위한 촉매연구 및 상업화 연구는 LG화학이 유일한 것으로 알려져 있다. 따라서 LG화학의 연구 및 개발현황을 중심으로 살펴보도록 한다.

(1) 메탈로센 촉매기술

LG화학의 메탈로센 폴리머 연구는 단일활성점 촉매의 하나인 메탈로센 촉매가 고분자분야의 획기적인 연구성과로 본격적으로 소개되기 시작한 1993년에 국내에서 처음으로 시작되었다. 이를 위하여 LG화학은 우선 메탈로센 촉매중합을 전략과제로 지정하여 메탈로센 전담팀을 구성함과 동시에 미화 약 1,000만달러를 투자하여 다목적 중합 Pilot를 건설하였다. LG화학은 폴리올레핀 연구소를 중심으로 공정의 특성에 맞게 촉매 구조와 형태를 적절히 조절함과 동시에 높은 중합활성, 촉매의 열적안정성, 우수한 공중합 성능을 보유한 촉매의 설계와 개발된 촉매의 중합 공정 적용 등의 연구를 지속적으로

수행하였다. 이러한 집중적인 투자와 연구 개발 노력 결과 해외 경쟁사보다 10여년 이상 늦게 착수하였으나, 1998년 독자기술로써 세계 최초로 hexan 슬러리 공정에서 메탈로센 폴리에틸렌의 상업생산에 성공하였다고 알려지고 있다.

메탈로센 촉매기술은 현재 세계적으로도 Exxon, Dow, Mitsui 등 몇몇 기업만이 상업화 단계에 도달해 있다. LG화학의 주요 연구개발 milestone을 아래 표에 요약하였다.

<표 2-2> LG화학의 메탈로센 촉매 연구

연 도	내 용
1993	메탈로센 촉매 연구팀 발족
1995	파일럿 플랜트 가동
1997	mPE Rotomolding Grade 개발
1998	hexan 슬러리 공정에서 mPE 상업생산
2000	mPE 수출 시작

자료: (주) LG화학 기술연구원, 폴리올레핀 연구소

다년간에 걸친 본 연구를 통하여 LG화학의 메탈로센 촉매기술은 복잡한 생산공정 개조가 필요 없이 촉매만 교체할 수 있어 신규 공장건설에 따른 초기 투자비를 극소화하면서도 고부가가치 제품을 생산할 수 있고, 또 기존 지글러-나타 촉매에 의한 폴리에틸렌 제품과의 병행 생산도 가능하게 되었다고 한다.

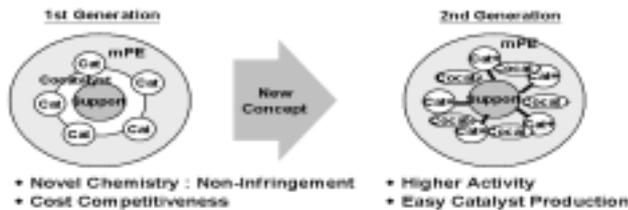
일차적으로 LG화학은 기존 hexan 슬러리 중합 공정에 적용하기 위해 hexan 용매 하에서도 높은 활성과 안정성을 유지할 수 있는 메탈로센 촉매 구조설계에 초점을 맞추었다. 그러나, 메탈로센 촉매와 MAO 조촉매를 사용하는 대부분의 촉매 시스템은 톨루엔과 같은 방향족 용매 하에서 높은 올레핀 중합 활성을 나타내지만, hexan과 같

은 지방족 용매 하에서는 활성이 매우 낮아 기존의 핵산 슬러리 공정 적용에 문제가 있어 핵산 용해도를 증가시킨 리간드가 배워진 형태의 메탈로센 촉매를 개발하여 실리카 위에 MAO와 같은 조촉매가 결합된 담체에 적용하였으며, 핵산에 대한 용해도가 증가된 메탈로센 화합물은 촉매 제조시 담지되는 촉매량을 극대화 시켰다고 한다.

LG화학의 담지촉매 시스템은 핵산, 헵탄 등과 같은 지방족 용매 하에서도 높은 활성과 균일한 고분자 입도를 유지하였고, 기존의 핵산 슬러리 상업 공정에 성공적으로 적용되었다.

또한 아래 그림과 MAO 처리된 실리카(SiO_2/MAO) 위에 메탈로센 화합물을 담지시키는 방법과 달리 새로운 담지촉매 기술로서 리간드에 기능기가 도입된 메탈로센을 담체의 기능기와 반응하여 결합시킨 후 MAO와 같은 조촉매로 활성화하는 LG화학의 독자적인 개발 방법이다. 이러한 경우 메탈로센 촉매의 담지량을 극대화시킬 수 있을 뿐 아니라 활성 촉매가 공유결합으로 담체에 단단히 고정되어 중합 중에 용해되는 현상이 없었다고 한다.

<그림 2-9> LG화학의 메탈로센 촉매 기술 모형



(2) 상업화 기술

LG화학의 메탈로센 촉매기술은 세계 최초로 핵산 슬러리 공정에 적용하는 촉매시스템으로 개발되었고, 복잡한 생산공정 개조가 필요 없이 촉매만 교체하는 Drop-In Catalyst 기술로 신규 공장건설에 따른 초기 투자비를 극소화하면서도 고부가가치 제품을 생산할 수 있다고 한다. 또한 기존 지글러-나타 촉매에 의한 폴리에틸렌 제품과의 병행 생산도 가능하게 하였다.

(3) LG의 mPE

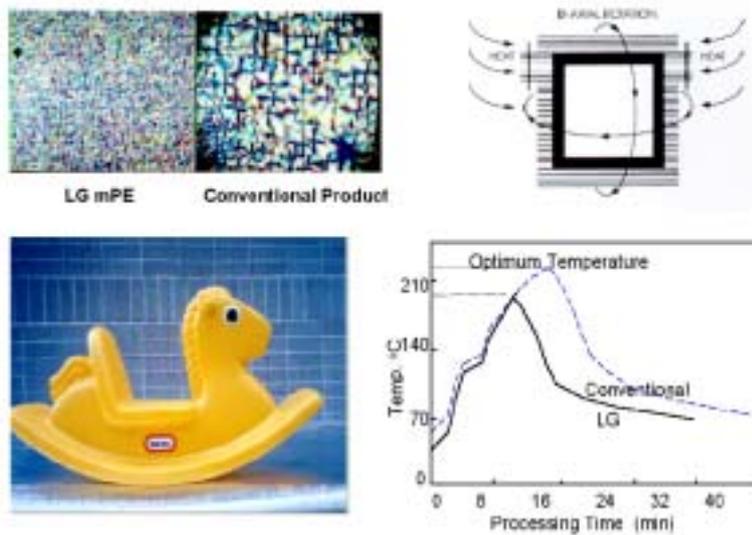
LG의 mPE는 좁은 분자량 분포, 균일한 공중합체분포 그리고 용이한 밀도제어 특성을 가지고 있다. 폴리에틸렌의 저분자량 성분은 폴리에틸렌의 기계적 화학적 성질을 나쁘게 한다. 반대로 높은 분자량 부분은 용융이 어려워 가공성을 떨어뜨린다. LG화학의 mPE는 분자량 분포가 좁아 좁은 온도범위에서 모두 용융되고 가공온도에서 유동특성이 우수하므로 이러한 문제점을 해결하였다. 이와 같은 특성을 고려하여 LG의 mPE를 회전성형(rotomolding)과 고유동 사출에 적용하였으며 그 성능은 기존 지글러-나타 촉매에 의한 제품과 비교하여 매우 우수하였다고 한다.

회전성형은 분말의 플라스틱 재료를 사용하여 중공 성형품을 얻는 성형방법으로 중공의 금형 안에 분말의 플라스틱 재료를 투입하여 밀폐한 다음 2개의 회전축 주위에 금형을 회전시켜면서 화로내부에서 가열하여 플라스틱 재료를 회전 원심력으로 금형의 내벽에 균등한 두께로 부착시켜 용융하여 성형하는 방법이다. 가열, 성형 그리고 냉각의 공정을 가지는 회전성형에서 빠른 가열과 냉각이 싸이클 타

30 Metallocene Polymers

임을 줄이는데 가장 중요한 인자다. LG의 mPE는 공단량체의 분포가 균일하기 때문에 연화온도(softening temperature) 범위가 매우 좁아 가열과 냉각이 짧은 시간에 이루어질 수 있다. 일반적으로 종래의 폴리에틸렌과 비교하여 LG의 mPE의 용융물은 shear viscosity가 작아서 흐름특성이 좋기 때문에 낮은 shear rate에서 가공하는 회전성형에 적합하다. 다만, LG화학의 mPE는 세계시장에서의 지명도, 생산공정의 경제성 등이 아직은 세계적인 다국적기업들인 경쟁사에 비하여 열세인 것으로 알려져 있다.

<그림 2-10> LG화학의 mPE 회전성형제품

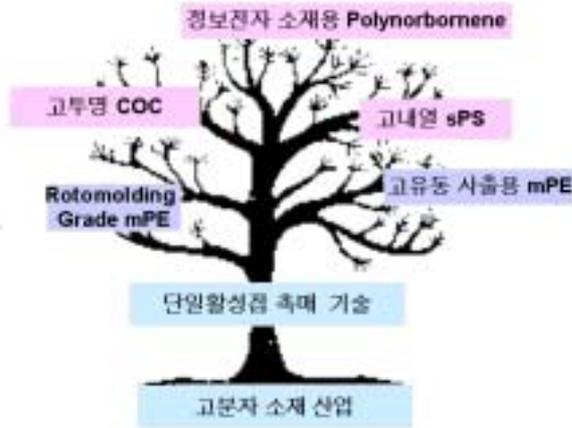


다. 전망 및 파급효과

메탈로센을 포함한 단일활성점 촉매기술은 촉매의 구조에 따라 고분자 구조를 정밀하게 제어하여, 특정한 물성을 자유롭게 구현할 수 있는 길을 열었다. 이러한 특성을 이용하여 단일활성점 촉매기술은 폴리에틸렌과 폴리프로필렌 등 각종 범용소재를 고성능화하여 고가의 소재를 값싸게 대체하고 자원절약을 이룩할 뿐 아니라, 정보전자소재, 광학 소재 등에 필요한 새로운 물성 및 용도를 창출하고, 재활용이 어려운 기존 수지들을 대체하여 환경친화적인 제품을 생산할 것으로 전망된다.

메탈로센 폴리머의 향후 용도전망을 아래 그림에 정리하였다.

<그림 2-11> 메탈로센 폴리머의 향후 전개



전술한 바와 같이 메탈로센 폴리머는 투명도, 강도, 내환경성이 좋다. 또한 일반 폴리머보다 강도와 투명도가 극히 높은 필름을 만들 수 있고, 공단량체의 함량을 극대화시킨 저밀도의 탄성체 영역의 제품, 내열도 및 내화학성이 좋은 sPS(syndiotactic polystyrene) 등으로 새로운 메탈로센 폴리머가 개발되었다.

이 밖에 메탈로센 촉매의 탁월한 공중합 성능을 이용한 EPDM (ethylene-propylene-diene terpolymer)은 가황속도 증가 등 새로운 물성이 기대되고 있으며, 노르보넨(norbornene)과 같은 고리형 공단량체와 에틸렌을 중합한 시클로올레핀 공중합체(cycloolefin copolymer, COC)는 무정형의 물질로 광학 소재로서 유망한 고투명 제품이다.

이러한 메탈로센 고분자 제품의 개발은 폴리올레핀과 같은 범용 소재를 고성능화하여 신규 수요를 만들어 낼 뿐 아니라 값이 비싸고 재활용이 어려운 기존 제품을 대체하는 효과가 있어서, 특히 중저급의 엔지니어링 플라스틱이 가장 큰 영향을 받을 것으로 예상된다.


 제3장

특허정보 분석

1. 특허정보분석 및 개발동향

가. 특허정보분석의 범위

국내의 메탈로센 폴리머 관련 특허출원동향 분석을 통해 현 기술의 흐름을 파악하고자 특허정보를 분석하였다.

구체적으로는 메탈로센 촉매 및 그를 활용한 중합체인 메탈로센 폴리머 관련 기술을 한국, 미국, 일본 및 유럽 각국에 출원된 특허 명세서를 바탕으로 세부적으로 분석하였다. 분석에 활용한 데이터베이스는 <표 3-1>에 정리하였다. 분석도구로는 특허정보분석시스템 (PIAS 2.1)을 활용하여 주요기술별, 연도별, 출원인별 등의 추이를 살펴보았다.

메탈로센 폴리머는 재료별로 올레핀계, 스티렌계 및 공중합체계 등으로 나눌 수 있다. 아직까지는 메탈로센 폴리머 중의 대부분이 올레핀계인 폴리에틸렌과 폴리프로필렌이 대부분이고, 특히 메탈로센 폴리에틸렌(mPE)이 대부분을 차지하고 있으나, 특허분석은 메탈로센 폴리머 전체를 대상으로 하였으며, 특허검색의 범위는 출원연도를 기

34 Metallocene Polymers

준으로 1975년도부터 2002년도까지로 한정하였다. 검색기간은 분석건수에 따라 달리하였으나, 전반적으로 20년 이상으로 하여 특허로 파악될 수 있는 기술적 발전추이를 조사하였다.

<표 3-1> 특허분석에 이용된 데이터베이스
(2003. 6월 30일 현재)

DB	내용	정보원	수록년도		수록건수	검색어	갱신주기
			시작	끝			
KUPN	한국등록특허	한국특허청	1983	현재	746,469	한글	월2회
USPA	미국특허	미국특허청	1976	현재	2,566,147	영문	주간
JEPA	일본특허	일본특허청	1976	현재	5,460,769	영문	월간
EUPA	유럽특허	유럽특허청 국제특허청	1976	현재	1,763,469	영문	주간

<표 3-2> 반도체용 봉지재 특허분석용 검색식

검색식(한글)	검색식(영문)
질문식 번호/질문식	질문식 번호/질문식
#1 메탈로센?.....	#1 metallocene?.....
#2 폴리머 or 고분자 or 수지.....	#2 polymer? or resin?.....
#3 #1 and #2.....	#3 #1 and #2.....

나. 데이터 추출

분석대상 국가는 한국, 미국, 일본, 유럽으로 키워드를 중심으로 한

서지 사항으로부터 검색·도출하였고, 검색결과에 표기된 기술분류는 IPC (International Patent Classification) 분류에 기초하였다.

또한, 본 보고서의 분석대상이 되는 특허는 한국, 미국의 경우는 등록분이고, 기타 국가는 출원분이다. 아울러, 특허출원은 조기공개신청을 하지 않는 한 통상적으로 출원을 한 후 18개월이 경과한 때에 일반에게 공개되므로, 본 특허분석을 이해하는 데에 있어서 2001년도 이후 조사된 특허 출원분은 당해 연도의 전체적인 정보를 반영하지 못하므로 특허분석에 있어서 크게 유의성을 가지지 못함을 밝혀둔다.

상기의 방법으로 조사된 메탈로센 폴리머 관련 특허정보는 정확한 특허분석을 위하여 수 차례에 걸친 스크리닝 및 기술분류를 실시하고, 노이즈(검색 키워드로 추출은 되었으나 검색의 결과가 내용과 동떨어진 것)를 제거하여 최종적으로 관련도가 높은 4,188건을 추출하여 본 특허분석을 실시하였다.

다. PM 정량분석

정량분석 중에서 가장 대표적인 분석도표로 많이 활용되고 있는 시계열분석 방법을 이용하여 출원건수별, 출원인별, 기술별로 살펴보았다.

2. 세계 각국의 특허출원 추이

<표 3-3>에는 각국 DB별로 검색된 특허의 출원건수를 나타내었다. 유럽, 일본, 미국특허의 검색건수는 각각 1,383건, 1,246건, 1,065건으로

유럽특허가 가장 많이 출원되어 있다. 한국특허는 494건으로 전체의 11.8%를 나타내고 있다.

<표 3-3> DB별 특허정보 조사 결과

국가명	EUPA	JEPA	USPA	KUPA	합계
검색결과	1,383	1,246	1,065	494	4,188

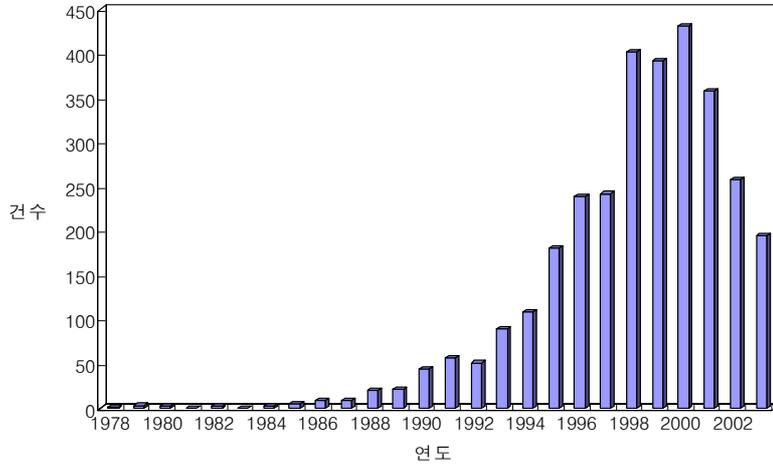
가. 특허출원건수 추이

전반적인 특허동향을 살펴보기 위하여 우선적으로 한국, 일본, 미국, 유럽의 특허출원건수를 검토하여 연도별로 도시하였다. 자료의 시간적인 변화를 파악하는 분석으로 시간과 출원건수를 축으로 표현하여, 연도별 출원건수 추이를 살펴보았다.

<그림 3-1>은 1978년부터 현재까지 한국, 일본, 미국 및 유럽에서 출원된 총 4,188건의 메탈로센 폴리머 관련 특허의 연도별 출원추이를 검토한 결과이다.

전체적으로 출원 건수가 꾸준히 증가하는 경향을 보이고 있으며, 특히 1980년대 후반부터 급격히 증가하고 있다. 1990년대 후반에는 연간 출원건수가 400건을 넘을 정도로 활발한 특허출원이 이루어지고 있으며, 증가세는 최근까지도 이어지고 있다. 이것은 메탈로센 폴리머에 대한 연구개발이 현재에도 활발히 이루어지고 있음을 보여주는 결과이다.

<그림 3-1> 연도별 출원건수의 시계열 추이

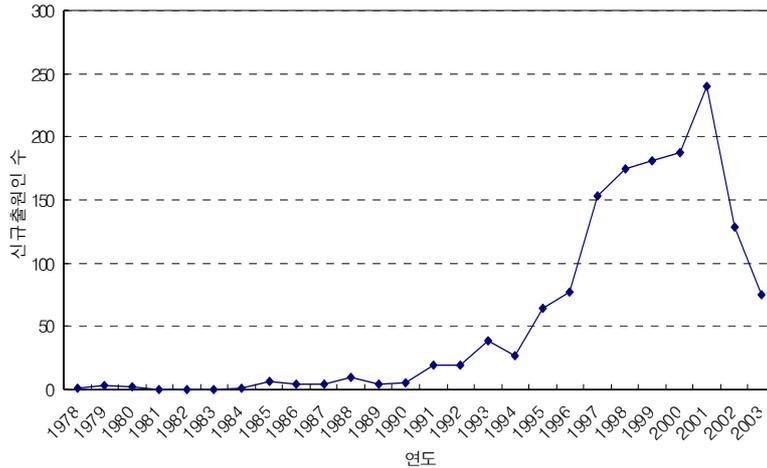


전술한 바와 같이 2000년 이후에 감소세를 보이다가, 2002년에 급격히 줄어든 이유는 특허출원은 조기공개신청을 하지 않는 한 통상적으로 출원을 한 후 18개월이 경과한 때에 일반에게 공개되기 때문으로, 본 특허분석을 이해하는 데에 있어서 2001년도 이후 조사된 특허 출원분은 당해 연도의 전체적인 정보를 반영하지 못하므로 특허분석에 있어서 크게 유의성을 가지지 못한다.

<그림 3-2>는 1978년부터 현재까지 출원된 메탈로센 폴리머 관련 특허의 연도별 신규출원인 추이를 검토한 결과이다. 출원건수와 유사한 양상을 나타내며, 1990년대 중반 이후로 급격히 신규출원인 수가 증가하고 있는 것으로 나타났다. 이는 타 신기술 분야와 마찬가지로 기존의 출원인들이 대부분의 기술분야에 대하여 특허기술을 선점하고 있으나, 점차 메탈로센 폴리머 산업이 유망하다는 인식이 확산되면서

새로운 연구개발의 투자가 활성화되어감에 따른 결과로 판단되며, 향후에도 당분간은 이러한 추세가 계속될 것으로 전망된다.

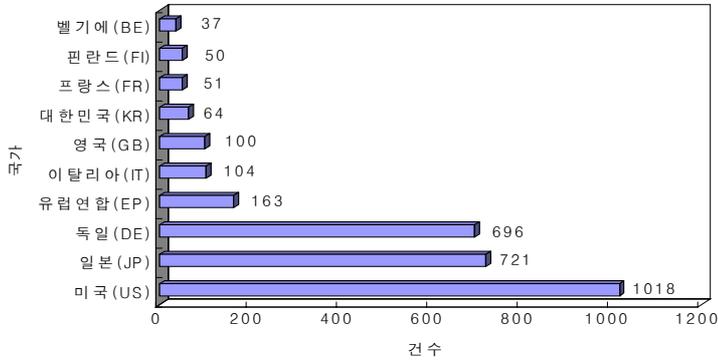
<그림 3-2> 연도별 신규출원인 수의 시계열 추이



특허 우선권의 각 국가별 랭킹 조사 결과를 아래의 <그림 3-3>에 나타내었다. 총 4,188건 중에 미국이 1,018건, 일본이 721건, 독일이 696건으로 각각 세계 전체 출원특허의 24.8%, 17.2%, 16.6%를 차지하고 있고, 이 상위 3개국에 전체 특허의 58% 이상의 특허에 대하여 우선권을 확보하고 있는 것으로 나타났다. 이는 미국, 일본, 독일이 기술적인 면에서 세계적으로 선진기술을 보유하고 있다는 것을 간접적으로 시사하고 있다.

한편, 한국은 64건의 특허에 대하여 우선권을 확보하고 있어, 전체 특허의 1.53%를 차지하고 있다.

<그림 3-3> 세계특허의 국가별 특허 우선권 건수

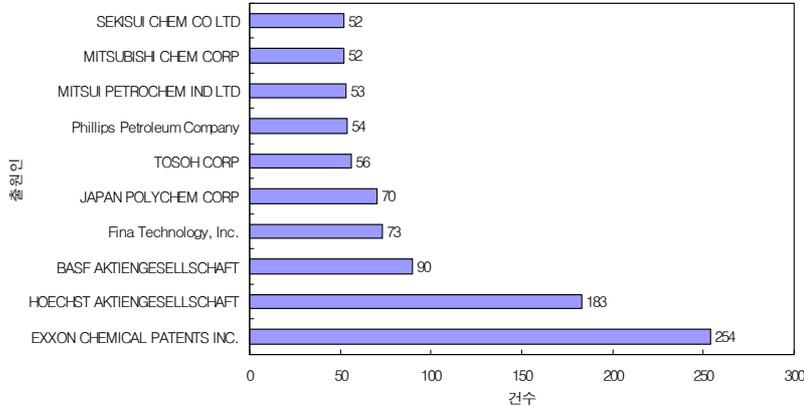


나. 주요 출원인별 출원 동향

<그림 3-4>는 1978년부터 현재까지 한국, 일본, 미국 및 유럽에서 출원된 총 4,188건의 메탈로센 폴리머 관련 특허를 출원인별로 분류하여 상위 10위까지의 출원인별 출원 건수를 나타낸 것이다. 상위 10위까지의 출원인들에 의해 출원된 출원 건수는 937건으로 전체 건수의 22.4%를 차지하고 있다.

그 중에서 세계 최초로 메탈로센 폴리머를 상업화한 Exxon Chemical Patents Inc.가 254건의 특허를 출원하여 가장 많이 출원하고 있는 것으로 나타났다. 그리고, 특허출원 건수로 2위와 3위를 차지한 기업은 Hoechst 와 BASF로 각각 183건과 90건의 특허를 출원하고 있는 것으로 나타났다. 이들 3개사는 총 527건의 특허를 출원하여 전체 세계특허의 12.6%를 출원하고 있다.

<그림 3-4> 주요 출원인별 출원건수

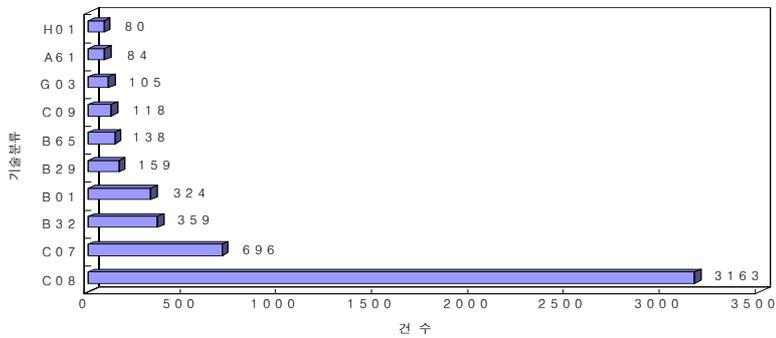


다. 분야별 출원동향

본 항에서는 1978년부터 현재까지 한국, 일본, 미국 및 유럽에서 출원된 총 4,188건의 메탈로센 폴리머 관련 특허를 분야별로 분류하여 상위 10위까지의 분야별 출원 건수를 나타내었다.

<그림 3-5>를 보면, 가장 많은 특허가 출원된 분야는 C08(유기 고분자 화합물; 그 제조 또는 화학적 처리; 그에 따른 조성물)이고, 2위는 C07(유기화학)로 분석되고 있다. 특히 C08은 3,163건으로 전체 4,188건의 75.5%를 나타내고 있다. 이는 메탈로센 폴리머가 유기 고분자 화합물의 일종이므로 당연한 결과라고 할 수 있겠다. 한편 처리조작에 속하는 B32, B01, B29, B65가 359건, 324건, 159건, 138건으로 총 980건을 나타내고 있는 것으로 보아, 메탈로센 폴리머가 상업화되어 가는 데에 따른 가공법, 장치설비 등에 대한 특허도 많이 출원되고 있다는 것을 시사해주는 내용으로 보인다.

<그림 3-5> 국제특허분류코드(IPC)별 출원건수



참고적으로 <표 3-4>에는 상위 10위까지의 국제 특허 분류 코드 (IPC)별 내용을 나타내었다.

<표 3-4> 국제 특허 분류 코드(IPC)별 내용

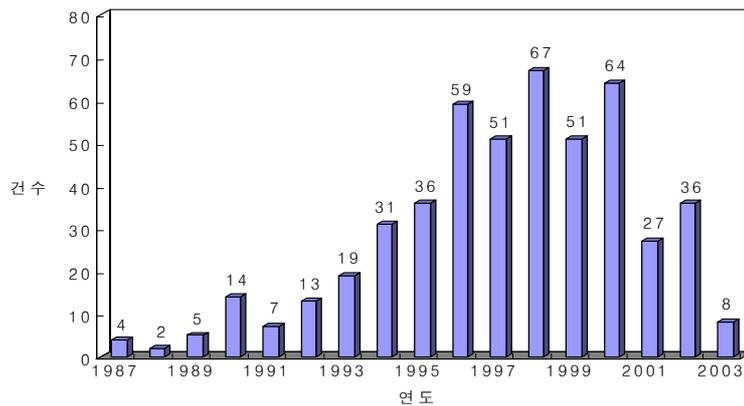
IPC코드	내 용
C	화학, 야금
C07	유기화학
C08	유기 고분자 화합물; 그 제조 또는 화학적 처리; 그에 따른 조성물
C09	염료; 페인트; 광택제; 천연수지; 접착제; 기타 조성물; 재료의 기타응용
B	처리조작; 운수
B01	물리적 방법, 화학적 방법 또는 장치일반
B29	플라스틱의 가공; 가스 상태 물질의 가공 일반
B32	적층체
B65	운반; 포장; 저장; 부재 또는 섬유재의 취급
G	물리학
G03	전자사진, 광파 이외의 파를 사용하는 유사기술; 영화; 사진; 홀로그래피(Holography)
A	생활필수품
A61	위생학; 의학 또는 수의학
H	전기
H01	기본적인 전기소자

3. 한국특허

가. 연도별 특허출원 추이

한국특허의 전반적인 특허동향을 살펴보기 위하여 우선적으로 특허출원건수를 검토하여 연도별로 도시하였다. 자료의 시간적인 변화를 파악하는 분석으로 시간과 출원건수를 축으로 표현하여, 연도별 출원건수 추이를 살펴보았다. <그림 3-6>은 1987년부터 현재까지 국내에서 출원된 메탈로센 폴리머 관련 특허 494건을 연도별로 검토한 결과이다.

<그림 3-6> 한국특허의 연도별 출원건수 추이

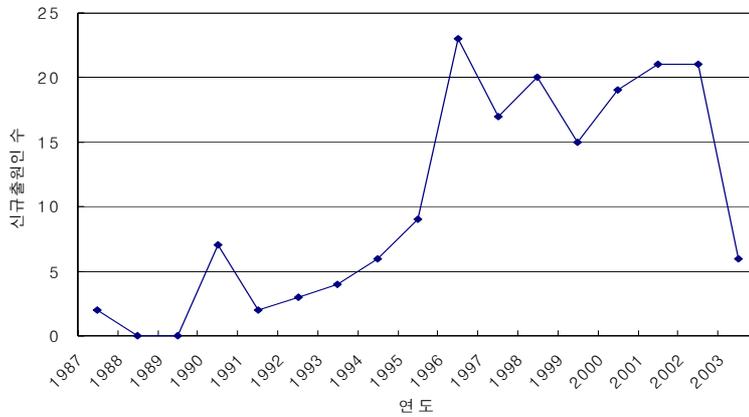


전체적으로 출원 건수가 꾸준히 증가하는 경향을 보이고 있다. 특히 1990년대에 들어 급격히 증가하고 있으며, 최근까지도 꾸준히 특허출원이 증가하고 있다.

이는 메탈로센 폴리머에 대한 연구개발이 현재에도 매우 활발하게 진행되고 있다는 것을 의미한다. 세계의 전체적인 특허출원의 동향과는 최초 출원만이 늦게 시작되었을 뿐이고 전체적으로 유사한 동향을 나타내어 세계적인 기술개발의 방향에 뒤떨어지지 않고 보조를 맞추어 가고 있는 것으로 보인다.

<그림 3-7>는 1978년부터 현재까지 국내에 출원된 메탈로센 폴리머 관련 특허의 연도별 신규출원인 추이를 검토한 결과이다. 출원건수와 유사한 양상을 나타내며, 1996년도에 급격히 신규출원인 수가 증가한 후, 매년 약 20개사의 신규출원인이 꾸준히 출현하고 있는 것으로 나타났다. 이는 타 신기술 분야와 마찬가지로 기존의 다국적 기업들이 대부분의 특허기술을 선점하고 있으나, 점차 다른 기업들도 한국특허 및 시장에 대한 인식이 커지면서 신규출원인들이 기존의 해외특허에 대한 우선권 주장에 의한 특허출원이 대부분인 것으로 판단된다.

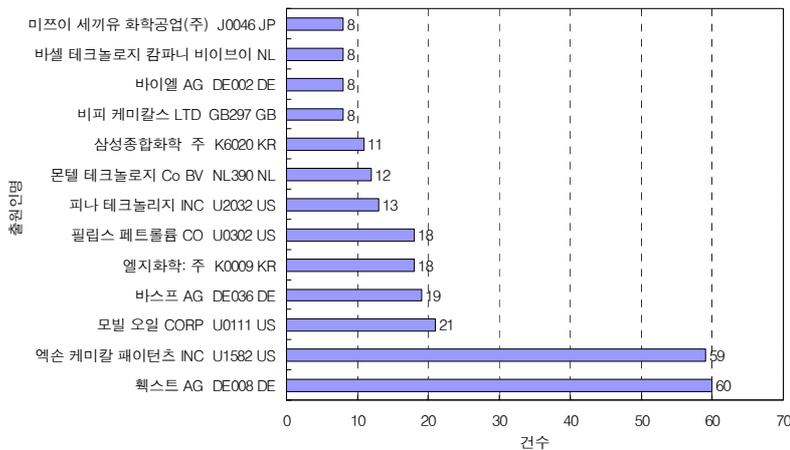
<그림 3-7> 한국특허의 연도별 신규출원인 추이



나. 주요출원인별 출원 동향

<그림 3-8>은 한국에 출원된 메탈로센 폴리머 관련 특허를 출원인 별로 분류하여 상위 10위까지의 출원인별 출원 건수를 나타낸 것이다.

<그림 3-8> 한국특허의 주요 출원인별 출원건수



상위 10위까지의 출원인들(13개사)에 의해 출원된 총 출원건수는 263건으로 전체 건수의 53.2%를 차지하고 있다. 특히 상위 2개사인 Hoechst와 Exxon Chemical Patents Inc.가 각각 60건과 59건으로 각각 전체의 12.1%와 11.9%를 점유하여, 양대 회사가 전체 출원특허의 24.1%를 점유하고 있다.

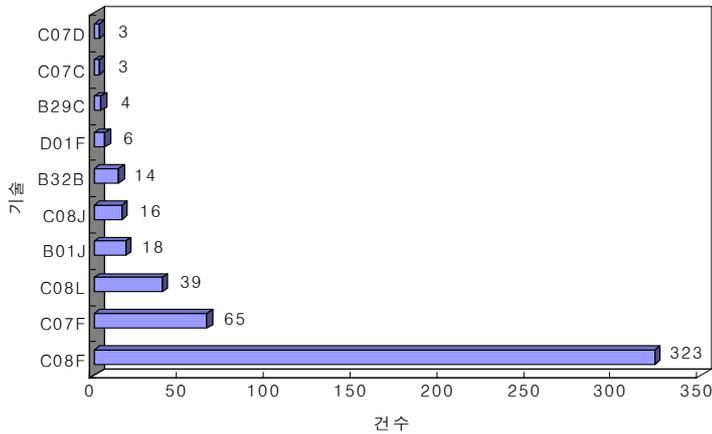
한국특허의 범주임에도 주요 출원인으로는 한국기업은 2개사(LG화학 18건, 삼성중합화학 11건), 총 29건으로 전체의 5.9%에 불과하고,

대부분이 미국과 독일기업으로 특허기술의 종속화가 심각한 상태라는 것을 추정할 수 있다.

다. 분야별 출원동향

본 항에서는 1987년부터 현재까지 한국에서 출원된 메탈로센 폴리머 관련 특허를 분야별로 분류하여 상위 10위까지의 분야별 출원 건수를 나타내었다.

<그림 3-9> 한국특허의 서브클래스 기술분류별 출원건수



<그림 3-9>를 보면, 가장 많은 특허가 출원된 분야는 C08F(탄소-탄소 불포화 결합만이 관여하는 반응으로 얻어지는 고분자 화합물)이고, 2위는 C07F(탄소, 수소, 할로젠, 산소, 질소, 황, 셀레늄 또는 텔루르 이외의 원소를 함유하는 비환식, 탄소 고리 또는 이중원자 고

리 화합물), 3위는 C08L(고분자 화합물의 조성물)로 분석되고 있다.

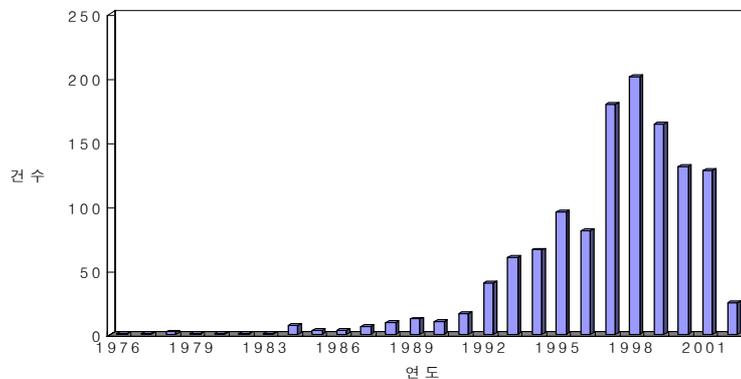
특히 C08F는 323건으로 전체 494건의 65.4%를 나타내고 있다. 이는 메탈로센 폴리머의 대부분이 비닐계의 이중결합을 가진 모노머를 라디칼반응에 의해 중합한 고분자 중합체이므로 당연한 결과라고 할 수 있겠다.

4. 일본특허

가. 연도별 특허출원 추이

전반적인 특허동향을 살펴보기 위하여 우선적으로 일본특허의 출원 건수를 검토하여 연도별로 도시하였다. 자료의 시간적인 변화를 파악하는 분석으로 시간과 출원건수를 축으로 표현하여, 연도별 출원건수 추이를 살펴보았다.

<그림 3-10> 일본특허의 연도별 출원건수의 시계열 추이

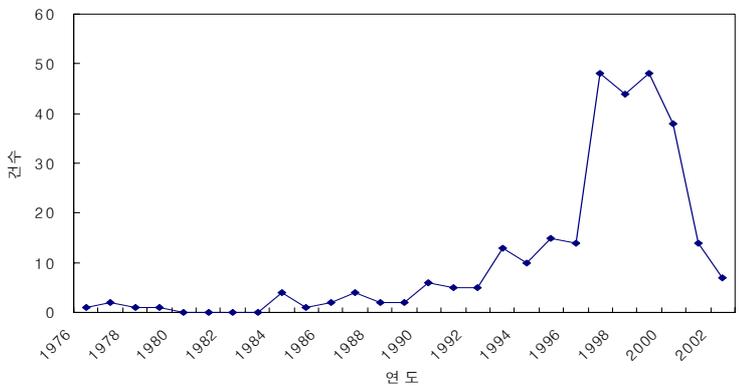


<그림 3-10>은 1976년부터 현재까지 일본에서 출원된 총 1,246건의 메탈로센 폴리머 관련 특허를 출원 연도별로 검토한 결과이다.

전체적으로 출원 건수가 꾸준히 증가하는 경향을 보이고 있으며, 특히 1990년대 초반부터 본격적으로 증가하고 있다. 1990년대 말에는 연간 약 200건의 특허가 출원되었다.

한편, <그림 3-11>에 1976년 이후의 연도별 일본특허의 신규출원인 추이를 검토한 결과이다. 출원건수와 유사한 양상을 나타내나, 1997년도에 급격히 신규출원인 수가 증가한 후, 매년 약 40~50개사의 신규출원인이 꾸준히 출현하고 있는 것으로 나타났다. 이는 출원특허수의 약 25% 수준으로, 나머지 70% 이상은 기존의 출원인이 기 보유하고 있는 기술을 활용하여 꾸준히 신기술 및 응용기술을 개발하고 있다는 것을 시사하며, 따라서 신규 진입하는 기업이 기존의 선점기업이 가지고 있는 기술장벽을 극복하기 어렵다는 것이라는 것을 의미하기도 한다.

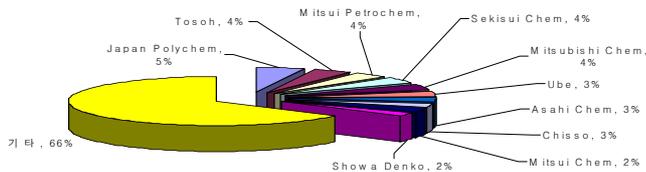
<그림 3-11> 일본특허의 연도별 신규출원인 추이



나. 주요출원인별 출원 동향

<그림 3-12>는 1976년부터 현재까지 일본에서 출원된 총 1,246건의 메탈로센 폴리머 관련 특허를 출원인별로 분류하여 상위 10위까지의 출원인별 점유율을 나타낸 것이다. 상위 10위까지의 출원인들에 의해 출원된 출원 건수는 474건으로 전체 건수의 44%를 차지하고 있다. 또한 상위 10개사가 모두 일본 기업으로 일본 국내의 기술이 높은 수준에 있다는 것은 유추가 가능하다. 그러나 세계특허의 분석에서 나타난 바로는 미국 및 독일의 선진 2개사가 선행특허를 대부분 점유하고 있는 것으로 보아, 일본 기업들이 응용기술을 중심으로 한 활발한 특허 출원의 결과로 판단된다.

<그림 3-12> 일본특허 주요출원인의 점유율



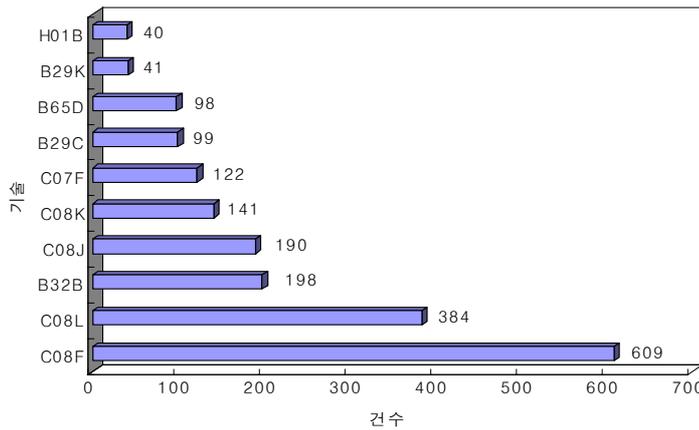
특이한 점은 출원건수 1위의 출원인인 Japan Polychem. Corp.도 70건의 특허를 출원하여 전체의 5%를 점유하는 데에 그치고 있으며, 2위~5위의 출원인인 Tosoh Corp., Mitsui Petrochem. Ind. Ltd., Sekisui

Chem. Co. Ltd., Mitsubishi Chem. Corp.도 각각 56건, 53건, 52건 및 52건의 특허를 출원하여, 모두 약 4%의 점유율을 나타내고 있다는 점이다. 이는 뚜렷하게 기술을 선도하는 주요출원인이 존재하지 않는 것으로 해석된다.

다. 분야별 출원동향

본 항에서는 1976년부터 현재까지 일본에서 출원된 총 1,246건의 메탈로센 폴리머 관련 특허를 분야별로 분류하여 상위 10위까지의 분야별 출원 건수를 나타내었다.

<그림 3-13> 일본특허의 서브클래스 기술분류별 출원건수



<그림 3-13>를 보면, 가장 많은 특허가 출원된 분야는 C08F(탄소-탄소 불포화 결합만이 관여하는 반응으로 얻어지는 고분자 화합물)

이고, 2위는 C08L(고분자 화합물의 조성물), 3위는 B32B(적층체, 즉 평평하거나 평평하지 않은 형상(예, 세포상(cellular) 또는 벌집구조(honeycomb))의 층으로 조립된 제품), 4위는 C08J(완성; 일반적 혼합 방법; 서브클래스 C08B, C, F, G에 포함되지 않는 후처리), 5위는 C07F(탄소, 수소, 할로젠, 산소, 질소, 황, 셀레늄 또는 텔루르 이외의 원소를 함유하는 비환식, 탄소 고리 또는 이종원자 고리 화합물)로 분석되고 있다.

C08F는 609건으로 전체 1,246건의 48.9%를 나타내고 있으며, 이는 메탈로센 폴리머의 대부분이 비닐계의 이중결합을 가진 모노머를 라디칼반응에 의해 중합한 고분자 중합체이므로 당연한 결과라고 할 수 있겠다.

5. 미국특허

가. 연도별 특허출원 추이

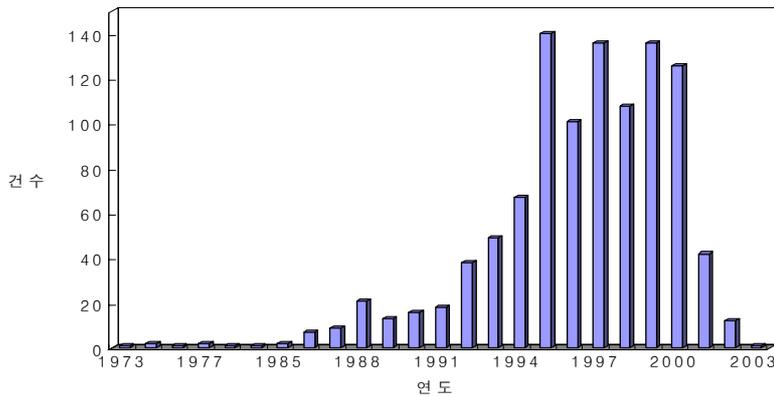
미국특허의 전반적인 동향을 살펴보기 위하여 우선적으로 특허출원건수를 검토하여 연도별로 도시하였다. 자료의 시간적인 변화를 파악하는 분석으로 시간과 출원건수를 축으로 표현하여, 연도별 출원건수 추이를 살펴보았다.

<그림 3-14>는 1973년부터 현재까지 미국에서 출원된 총 1,065건의 메탈로센 폴리머 관련 특허를 출원 연도별로 검토한 결과이다.

미국특허도 역시 전체적으로 출원 건수가 꾸준히 증가하는 경향을 보이고 있다. 특히, 1980년대 후반부터 본격적으로 증가하고 있고,

1995년에는 급격히 증가하여 연간 약 140여건의 특허가 출원되었다. 이는 당해연도의 세계 출원특허의 약 70%를 차지하고 있는 것이며, 세계특허의 연도별 동향보다 약 3년 가량 앞서가는 경향을 나타내고 있다. 이는 미국이 세계의 메탈로센 폴리머 관련 기술 및 특허를 선도하고 있다는 것을 간접적으로 시사하고 있다고 판단된다.

<그림 3-14> 미국특허의 연도별 출원건수의 시계열 추이

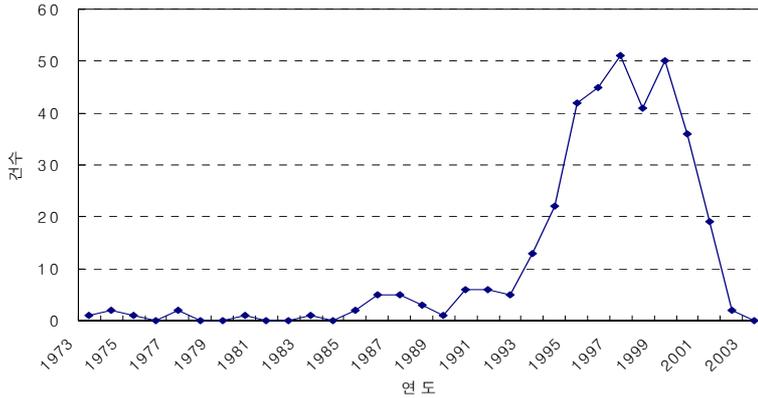


전술한 바와 같이 2001년도 이후 조사된 특허 출원분은 당해 연도의 전체적인 정보를 반영하지 못하므로 특허분석에 있어서 크게 유의성을 가지지 못한다.

한편, <그림 3-15>에 1973년 이후의 미국특허의 연도별 신규출원인 추이를 검토한 결과이다. 연도별 출원건수와 유사한 양상을 나타내었다. 1997년도에 급격히 신규출원인 수가 증가한 후, 매년 약 40~50개사의 신규출원인이 꾸준히 출현하고 있는 것으로 나타났다. 이는 출원 특허수의 약 30% 수준으로, 나머지 70%는 기존의 출원인이 기 보유

하고 있는 원천기술을 활용하여 꾸준히 신기술 및 응용기술을 개발하고 있다는 것을 시사하며, 따라서 신규 진입하는 기업이 기존의 선점 기업이 가지고 있는 기술장벽을 극복하기는 쉽지 않을 것이라고 판단된다.

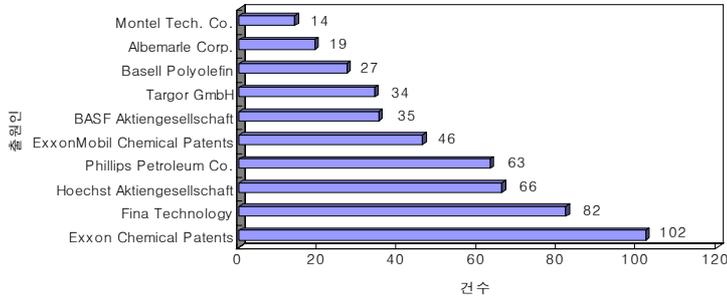
<그림 3-15> 미국특허의 연도별 신규출원인 추이



나. 주요출원인별 출원 동향

<그림 3-16>는 1973년부터 현재까지 미국에서 출원된 총 1,065건의 메탈로센 폴리머 관련 특허를 출원인별로 분류하여 상위 10위까지의 출원인별 출원 건수를 나타낸 것이다. Exxon Chemical Patents가 102건(9.6%)으로 가장 많은 특허를 출원하였으며, 5위인 ExxonMobil Chemical Patents의 46건(4.3%)을 합치면 148건으로 전체 미국특허의 13.9%를 차지하고 있다. 2~4위는 Fina Technology, Hoechst, Phillips Petroleum Company가 각각 82건, 66건, 63건으로 7.7%, 6.2%, 5.9%를 차지하며 그 뒤를 잇고 있다.

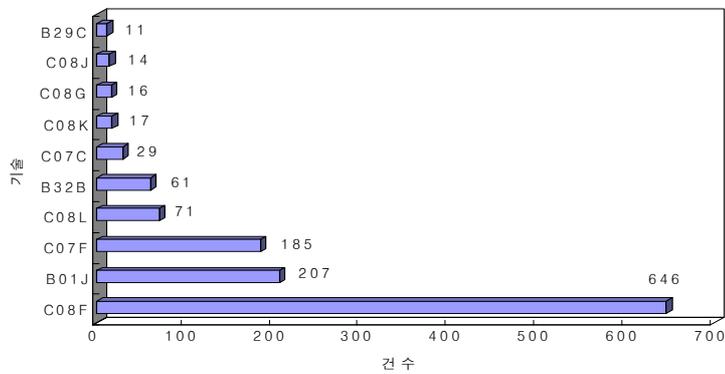
<그림 3-16> 미국특허 주요출원인의 출원건수



다. 분야별 출원동향

본 항에서는 1973년부터 현재까지 미국에서 출원된 메탈로센 폴리머 관련 특허를 분야별로 분류하여 상위 10위까지의 분야별 출원 건수를 나타내었다.

<그림 3-17> 미국특허의 서브클래스 기술분류별 출원건수



<그림 3-17>을 보면, 가장 많은 특허가 출원된 분야는 C08F(탄소-탄소 불포화 결합만이 관여하는 반응으로 얻어지는 고분자 화합물)이고, 2위는 B01J(화학적 또는 물리적 방법, 예. 촉매, 콜로이드 화학; 그들의 관련 장치), 3위는 C07F(탄소, 수소, 할로젠, 산소, 질소, 황, 셀레늄 또는 텔루르 이외의 원소를 함유하는 비환식, 탄소 고리 또는 이종원자 고리 화합물)로 분석되고 있다.

미국특허에서도 역시 C08F가 646건으로 전체의 60.7%를 나타내고 있다.

6. 유럽특허

가. 연도별 특허출원 추이

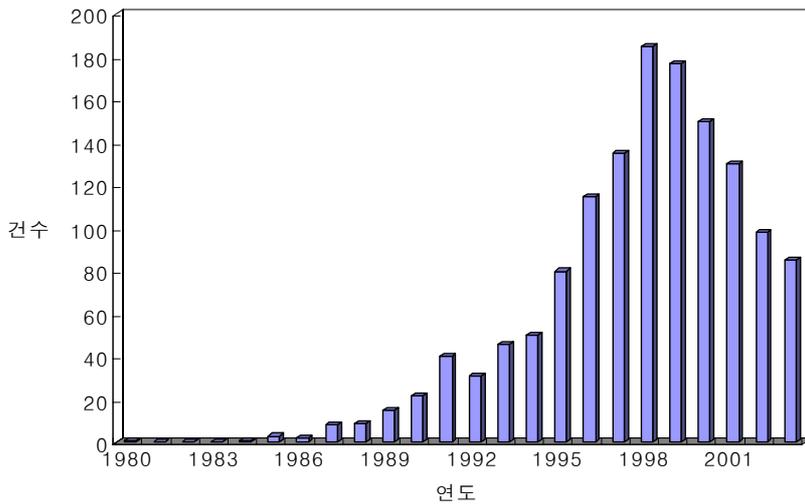
유럽특허의 전반적인 동향을 살펴보기 위하여 우선적으로 특허출원건수를 검토하여 연도별로 도시하였다. 자료의 시간적인 변화를 파악하는 분석으로 시간과 출원건수를 축으로 표현하여, 연도별 출원건수 추이를 살펴보았다.

<그림 3-18>은 1980년부터 현재까지 유럽특허로 출원된 총 1,383건의 메탈로센 폴리머 관련 특허를 출원 연도별로 검토한 결과이다.

유럽특허도 역시 전체적으로 출원 건수가 꾸준히 증가하는 경향을 보이고 있다. 특히, 1980년대 후반부터 본격적으로 증가하고 있고, 1998년에는 185건이 출원되어 가장 많이 출원되었다. 이는 당해연도의 세계 출원특허의 45% 이상을 차지하고 있는 것이며, 미국특허의 연도별 동향보다 약 3년 가량 뒤지는 경향을 나타내고 있다. 이는 유럽이

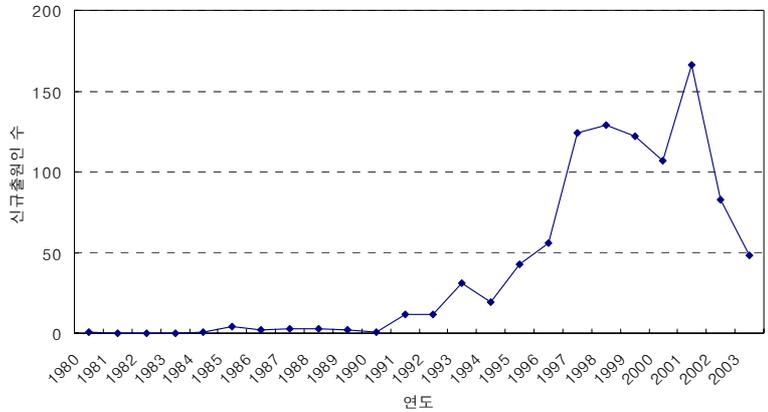
미국, 일본에서 출원된 특허가 유럽특허로 다시 출원되기 때문일 것으로 추정된다.

<그림 3-18> 유럽특허의 연도별 출원건수의 시계열 추이



또한 <그림 3-19>에 1980년부터 현재까지의 연도별 신규출원인 수를 나타내었다. 그림에 나타난 바와 같이, 미국, 일본의 신규출원인은 가장 많을 때가 40~50명 선이었으나, 유럽특허에서는 1997년 이후로 약 150명에 이르는 신규출원인이 등장하여, 미국과 일본의 약 3배를 나타내고 있다. 이는 미국, 일본에서의 경우와 마찬가지로 새로운 기술이 특허로 출원되고 있다고 판단되기보다는 기존의 일본 및 미국의 업체들이 보유한 기술을 특허권리의 확보차원에서 유럽특허로 출원하였기 때문인 것으로 판단된다.

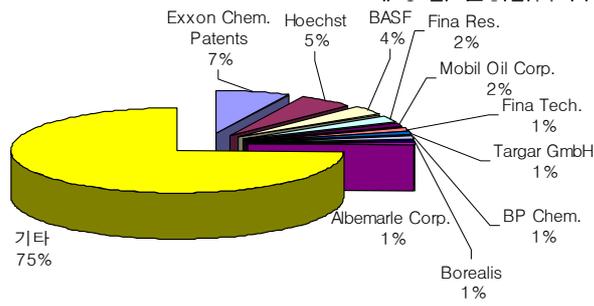
<그림 3-19> 유럽특허의 연도별 신규출원인 추이



나. 주요출원인별 출원 동향

<그림 3-21>은 1980년부터 현재까지 유럽에서 출원된 총 1,383건의 메탈로센 폴리머 관련 특허를 출원인별로 분류하여 상위 10위까지의 출원인별 점유율을 나타낸 것이다. 상위 10위까지의 출원인들에 의해 출원된 출원 건수는 전체의 25%를 차지하고 있다. 또한, 출원건수 1위인 Exxon Chemical Patents가 176건으로 전체의 7%에 불과하고, 2~5위인 Hoechst, BASF, Fina, Mobil 등이 각각 5~2%의 점유율을 나타내고 있다. 이는 유럽특허의 경우, 뚜렷한 특징을 나타내기보다는 세계 전체특허의 동향과 유사한 경향을 나타내고 있다고 볼 수 있다.

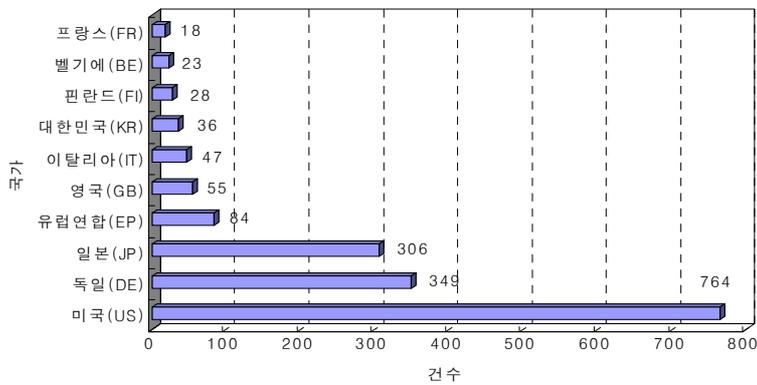
즉, 미국, 일본에서 새로운 기술을 특허로 출원하고, 기존의 기술을 특허권리의 확보차원에서 유럽특허로 출원하였기 때문인 것으로 판단된다.



<그림 3-21>에는 특허 우선권의 각 국가별 랭킹 조사 결과를 나타내었다. 총 1,383건 중에 미국이 764건으로 유럽특허의 55.2%를 차지하고 있고, 독일이 349건, 일본이 306건을 나타내고 있다.

한편, 한국은 36건의 특허에 대하여 우선권을 확보하고 있어, 전체 특허의 2.6%를 차지하고 있다.

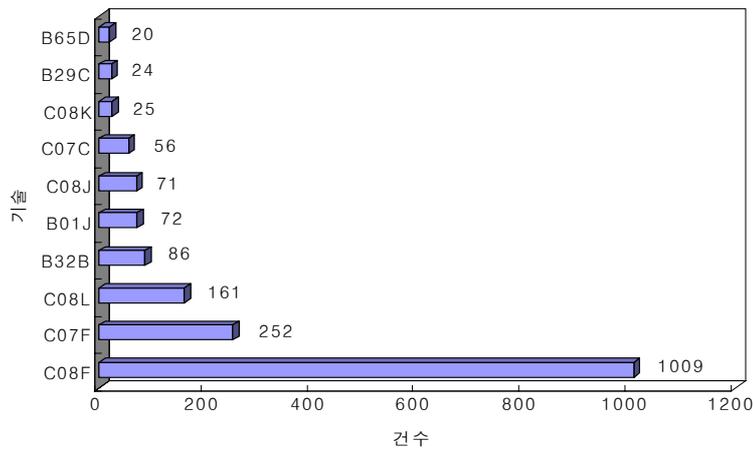
<그림 3-21> 유럽특허의 국가별 특허 우선권 건수



다. 분야별 출원동향

본 항에서는 1980년부터 현재까지 유럽에서 출원된 메탈로센 폴리머 관련 특허를 분야별로 분류하여 상위 10위까지의 분야별 출원 건수를 나타내었다.

<그림 3-22> 유럽특허의 서브클래스 기술분류별 출원건수



<그림 3-9>를 보면, 가장 많은 특허가 출원된 분야는 C08F(탄소-탄소 불포화 결합만이 관여하는 반응으로 얻어지는 고분자 화합물)이고, 2위는 C07F(탄소, 수소, 할로젠, 산소, 질소, 황, 셀레늄 또는 텔루르 이외의 원소를 함유하는 비환식, 탄소 고리 또는 이종원자 고리 화합물), 3위는 C08L(고분자 화합물의 조성물)로 분석되고 있다.

특히 C08F는 1,009건으로 전체 1,383건의 73%를 나타내고 있다. 이는 전술한 바와 같이 메탈로센 폴리머가 비닐계 모노머를 중합한 고분자이므로 당연한 결과라고 할 수 있겠다.


 제4장

시장동향 및 전망

본 장에서는 메탈로센 폴리머 산업의 개요 및 특성을 살펴보고, 이를 둘러싼 외부환경 분석을 통해 기회 및 위협요인을 분석하였다.

또한, 각 부문의 국·내외 시장 및 경쟁업체들의 동향을 분석하고 수요예측을 통하여 향후의 시장규모를 전망하였다.

1. 산업의 개요 및 특성

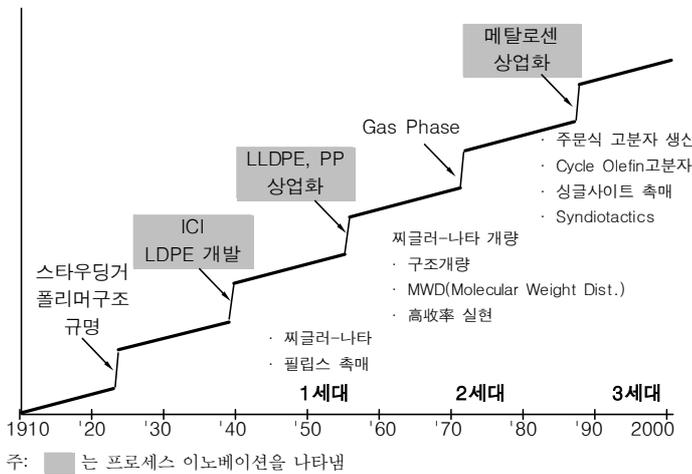
메탈로센 촉매는 1980년 독일의 Kaminsky와 Sinn에 의해 $CpZrCl_2$ (Bicyclopentadienylzirconium dichloride)가 조촉매인 MAO(methylaluminoxane)의 존재 하에서 에틸렌과 프로필렌 중합에 매우 높은 활성을 보이는 것을 확인함으로써 발견되었다. 1990년대 초반부터 세계 주요 화학업체들이 경쟁적으로 연구결과 및 특허를 발표하면서 차세대 촉매에 대한 주도권 쟁탈경쟁을 벌이고 있다.

메탈로센 촉매기술의 개발로 기존 제조공정과 원료를 사용하면서도 수요자가 원하는 품질과 물성을 지닌 고분자구조 설계가 가능한 기술 시대의 도래를 기대할 수 있게 되었다.

가. 산업의 개요

석유화학, 특히 합성수지의 공정 혁신의 과정은 촉매 개발의 역사라 할 정도로 촉매기술은 석유화학 산업과 매우 밀접한 관계에 있다. 합성수지의 역사를 촉매의 개발과정에 따라 크게 3세대로 분류하는데, Ziegler-Natta(ZN)촉매의 발견 및 개량, 메탈로센 촉매의 개발이 그 핵심이다.

<그림 4-1> 합성수지 생산공정 및 촉매 발전과정



자료: 산업기술정보원 "한국산업의 기술전망(전통산업 편)" 2001.

메탈로센 촉매는 20세기를 대표하는 촉매로서 메탈로센 촉매 폴리머는 종래의 촉매 폴리머의 고기능 제품으로서 시장에 등장했다. 특히, m-LLDPE는 이미 시장에 침투하여 고기능 제품뿐만 아니라, 범용 제품으로서 종래의 LLDPE를 대체하는 형태로 시장을 확대하고 있다.

현재, 메탈로센 촉매를 이용한 고분자 시장은 초기단계로 향후 높은 성장이 기대되며 선진업체들은 기술우위를 확보하기 위해 기업간 M&A, 합작사업 추진, 특정기술개발을 위한 전략적 제휴 등을 추진하고 있다.

나. 산업의 특성

메탈로센 폴리머 산업은 산업 라이프사이클 상 초기에 해당되며 초기투자규모에 비해 폴리머시장에서의 점유율은 낮은 편이다. 주요 메탈로센 제조업체들은 신 촉매와 폴리머 개발을 위해 30억달러 정도를 투자했으나 아직까지 막대한 연구비를 투자한 만큼의 효과는 거두지 못하고 있다. 「The Catalyst Group」은 시장침투가 가장 활발한 LLDPE의 경우 10%내외의 시장침투율을 전망한 바 있다. 현재, 제조업체들은 신규시장 창출보다는 기존 ZN폴리머시장의 대체를 목표로 하고 있고, 연구개발에 따른 위험부담을 최소화하기 위하여 업체간의 전략적 제휴가 활발히 추진되고 있다.

시장 내 업체간 경쟁상황을 보면, 미국의 Dow, ExxonMobil에 의해 전량 수입되고 있으며 세계적으로도 2~3개 업체에 의해 지역적 특징을 보이며 독·과점시장의 양상을 보이고 있다.

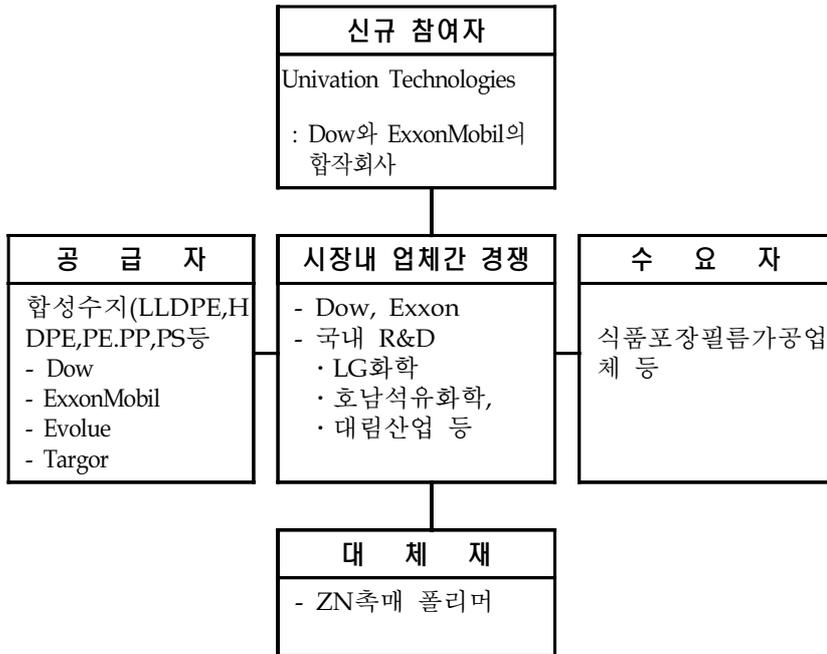
주요 수요자는 필름 특히 식품포장필름 제조 및 가공업체로 전체 수요의 50%이상을 점유하고 있다. 그 밖에 섬유, 고분자 개질, 선재, 산업재 제조업체가 수요자이다.

공급자는 기존의 폴리머 제조업체들이다. 즉 대표적인 합성수지인 LLDPE, HDPE, PE, PP, PS 등에서 세계적인 메이저인 Dow,

ExxonMobil, Evolue, Targor 등이 기존의 Reactor와 시스템을 이용한 공급자 주도의 생산을 하고 있다.

시장참여를 염두에 두고 연구개발을 진행하고 있는 국내의 신규참여자로 LG화학, 호남석유화학, 대림산업 등이 있으나, 기술 및 경제성 확보에 애로를 겪고 있는 것으로 알려져 있다. 한편 기존의 ZN 촉매를 이용한 폴리머의 고기능, 고품질, 고가공성 실현기술이 발전하여 메탈로센 폴리머의 대체재와 경쟁이 치열할 전망이다. Porter의 산업구조(5P's) 형식에 따른 메탈로센 폴리머의 시장구조는 다음과 같다.

<그림 4-2> 메탈로센 폴리머 시장의 구조



2. 산업환경 분석

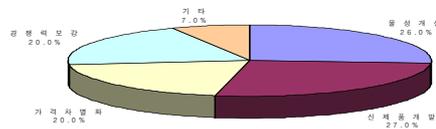
가. 외부환경 분석

① 소비자 태도

국내 범용합성수지 가공업체의 구매담당자들은 메탈로센 폴리머의 사용시 주된 결정 사유는 「제품의 질적 개선」이나 가격문제로 사용에 대해서는 부정적인 의견을 보이고 있다.

즉, 합성수지 수요 만족도 조사¹¹⁾에서 메탈로센 촉매 사용 이유로 「경쟁력보강이나 물성 개선, 신제품 개발」 등 제품의 질적인 측면을 고려한 요인이 전체 응답자의 73.4%를 차지하였다. 그러나, 메탈로센을 사용하거나 사용할 의향이 있는지에 대한 질문에 대해서는 81.8%가 「사용하지 않는다」는 부정적인 의견을 나타내었다.

<그림 4-3> 메탈로센 촉매 사용이유



11) · 화학경제연구원(CMRI)이 국내 PE, PP, PVC 가공기업 77社 구매담당자들을 대상으로 2003년 1월27일 ~ 2003년 2월12일 동안 Fax, E-mail을 통하여 수요만족도 조사

자료: CMRI 2003

이를 통해 보면 메탈로센 폴리머 산업의 본격적인 확대가 진행되기 위해서는 이미 인정받고 있는 물성 이외에 대체재에 대한 경쟁우위를 확보할 수 있는 가격인하가 중요한 요인이라고 할 수 있다.

② 시장주도권

국내 합성수지 시장의 주도권이 필름업체들은 합성수지 제조업체에게 있고 Blow Molding 업체들은 가공업체에게 있다고 판단하고 있다. 즉, 소비자 태도와 동일한 조사에서 필름기업의 85%가 합성수지 메이커 주도형 시장이라고 응답한 반면, Blow Molding의 71%가 가공기업 주도형이라고 응답하였다.

그 이유는 필름업체 중 서통, 울촌, 삼영화학 등 일부업체를 제외하고 대부분 소형 연포장재 가공업체로서 우수한 그레이드의 필름 공급업체가 정해져 있는 반면, Blow Molding은 비교적 원료 공급업체를 자유롭게 선택할 수 있기 때문인 것으로 분석된다.

특히, LD/LLDPE 시장은 한화석유화학이 40%내외의 시장점유율을 보이는 등 소수기업이 주도하는 독과점적 시장지배구조를 가지고 있어 합성수지 제조업체 주도형 시장이라는 인식을 뒷받침하고 있다.

나. 시장의 기회요인 및 위협요인 분석

(1) 기회요인

① 용도 대체 및 다양화

메탈로센 폴리머의 대표적인 종류는 m-LLDPE, m-HDPE, m-PP, m-PS등이 있다. 현재는 필름용이 대표적인 시장이며 특히 m-LLDPE가 주종을 이루고 있다. m-LLDPE는 기계적 특성, 저온실성 등의 특성이 높게 평가되어 LLDPE의 고기능 제품으로서 시장을 확대해 왔다. m-LLDPE는 신규용도개척 보다 LLDPE 대체를 중심으로 수요가 증가되어 갈 것으로 전망된다.

<표 4-1> m-LLDPE용도

분야	현재 및 향후 유망용도
필름	고속충전포장(액체스프 등), 핫 충전(젤리, 면 국물 등), 와사비, 겨자, 된장, 햄·소시지, 입욕제, BIB, 重袋, 突起物이 있는 기계부품, 건축용구, 스트레치 필름 외
기타	압출 라미네이션, 액체용기, 종이 복합용, 사출성형용, 압출 성형용, 타 PO 개질제, 연질시트 외

m-HDPE의 경우 아직 용도개척 단계에 있어 향후 소비자들의 평가에 의해 신규용도가 개척될 가능성이 높고, 가스나 수도용 파이프 등의 가교 파이프가 유망시되고 있다. 내충격성이나 ESCR이 뛰어나고 가교성이 좋아 가교제 사용량 절감에 공헌할 수 있을 것으로 보인다. 또한, ZN 촉매 PE의 성능을 향상시켜, 종래 메타로센 촉매 PE의 성형성을 개량한 제품은 파이프, 中空 등 새로운 용도전개를 기

대할 수 있다.

<표 4-2> m-HDPE용도

분 야	향후 유망용도
성 형 용	식품용기, 의료용 용기 외
파 이 프	가스파이프, 수도파이프 등, 가교 파이프
기 타	필름 외

m-PP는 수요 개척단계에 있으며 필름용을 중심으로 시장이 형성되고 있다. 섬유용으로는 분자량 분포가 좁은 편이 적당하며 랜덤 폴리머 섬유는 많이 상용화되어 있지 않아, 섬유분야에서의 신규용도 개척을 기대할 수 있다. 사출성형용에서도 투명성을 살린 용도가 기대되며, 식품분야나 의료분야 등에서 니즈가 높아지고 있다. 세계의 선도업체인 Exxon사는 사출성형용과 섬유용(부직포)을 중심 라인업으로 하고 있다.

<표 4-3> m-PP용도

분 야	향후 유망 용도
섬 유 용	부직포, 연속섬유 외
필름,시트	히트실재, 쉬링크 필름, CPP의 sealant, OPP의 스킨층 외
사출 성형용	식품용기, 의료용 용기 외

m-PS는 자동차 관련, 음식물 쓰레기 처리기 등 에서의 신규용도

가 기대된다.

<표 4-4> m-PS용도

분	야	향후 유망 용도
전기·전자부품		커넥터, 모터, 고주파부품(안테나, 센서, 커넥터 등), 봉지, 배선기구, 스위치, 파워 릴레이, 코일, 단자대, 파워모듈 등
가	전	전자레인지, 전기밥통, 청소기, 세탁기, 식기세척기, 취사기, IT 기기, 조명기구, 에어컨, 냉동고 부품, 샴시 등
기	타	자동차 전장부품(센서, 커넥터, 모듈케이스 등), 세면화장대, 욕실천장, 각종 pump case, 배관부품 등

② 가격하락추세

지금까지 메탈로센 폴리머의 상업화에 가장 큰 걸림돌은 촉매 가격이 지나치게 높다는 점이었다. 일반적으로 PE 1톤을 생산하는데 ZN 촉매는 20달러 정도의 비용이 필요하나, 메탈로센고분자의 생산을 위해서는 메탈로센 촉매뿐만 아니라 조촉매 비용부담이 매우 크다. 또한, 메탈로센 촉매 자체보다 조촉매인 MAO가 수백 ~ 수천배 더 많이 사용되기 때문에 촉매의 경제성 문제가 심각하게 제기된다.

그러나, 상업화가 진전됨에 따라 현재는 PE 1톤당 촉매 비용이 50달러 수준까지 낮아져 상용화에 가격이라는 장벽이 상당히 낮아지고 있는 상황이다.

(2) 위협요인

① Ziegler-Natta 촉매

메탈로센의 성공은 메탈로센과 비슷한 특성으로 PE를 생산할 수 있는 Advanced ZN 촉매의 개발을 가속화 시키고 있다.

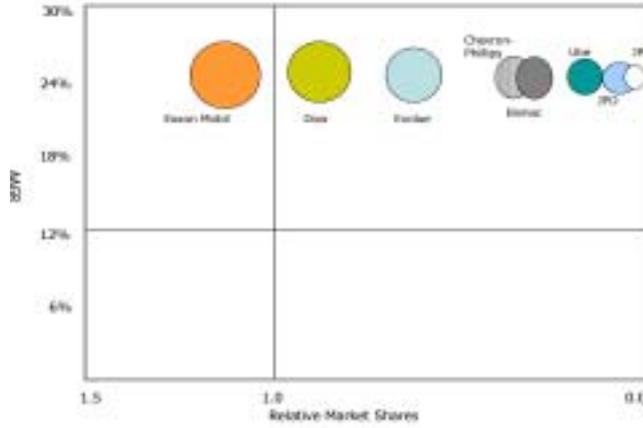
ZN촉매에 대한 최근의 연구 방향은 ① 형태구조(Morphology)가 우수한 담체개발 및 중합활성 향상을 통한 코스트 절감 및 생산성 향상 실현 ② 활성점이 Multi site에서 Single site로 발전함으로써, Comonomer의 분포가 균일하고 고품질인 중합 유도 ③ 촉매 및 조촉매 시스템을 개량 → 입체규칙도 제어, 분자량분포 제어 → 입체선택성 (Stereoselectivity), 고기능·고품질, 고가공성 실현 등이다. Advanced ZN 촉매는 PP 사업부문에서 보다 확실하게 위치하여 메탈로센 기술이 시장에 보급되는 속도를 지연시켜 왔다. 메탈로센은 전체 PP 시장에서 12% 정도 점유하며 바셀과 엑슨모빌이 독점하고 있는 상황에서 독자적인 촉매 개발에 전력하는 회사도 많지 않고, 라이선스를 얻으려는 움직임도 그리 활발하지 않은 실정이다. 향후에는 폴리올레핀의 다양화, 고기능화의 요구가 증대되어 ZN촉매, 비메탈로센촉매 등 각각의 촉매 특징을 나타내는 신규고분자의 합성이 매우 중요할 것으로 보인다.

② Major사 시장주도

메탈로센 폴리머 시장은 2~3개의 업체에 의해 주도되며 지역적 독점 또는 과점시장의 양상을 보이고 있다. ExxonMobil과 Dow사가 세계 m-PE생산의 선도업체이며, 그 뒤를 Evolve가 따르고 있고

Evolve는 일본시장을 독점하고 있다.

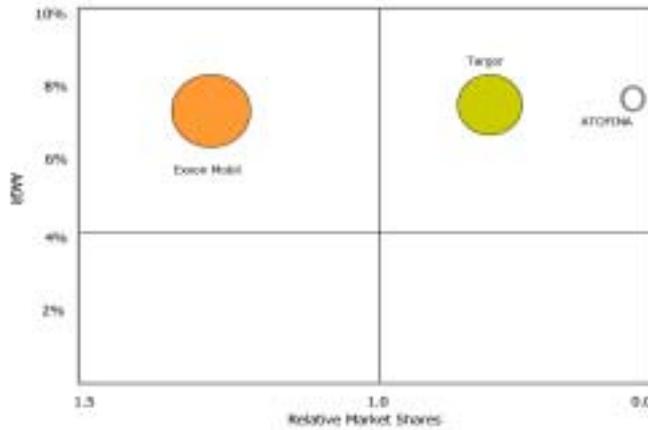
<그림 4-4> 세계 m-LLDPE 수지 공급업체 포트폴리오



자료: Chemical Market Resources, Inc.,based on industry information

m-PP시장에서는 ExxonMobil, Targor, ATOFINA등 3개 업체가 시장을 석권하고 있다 그 중 ExxonMobil이 세계시장의 50%이상을 점유하고 있다.

<그림 4-5> 세계 m-PP 수지 공급업체 포트폴리오



자료: Chemical Market Resources, Inc., based on industry information

3. 국내의 시장동향 분석

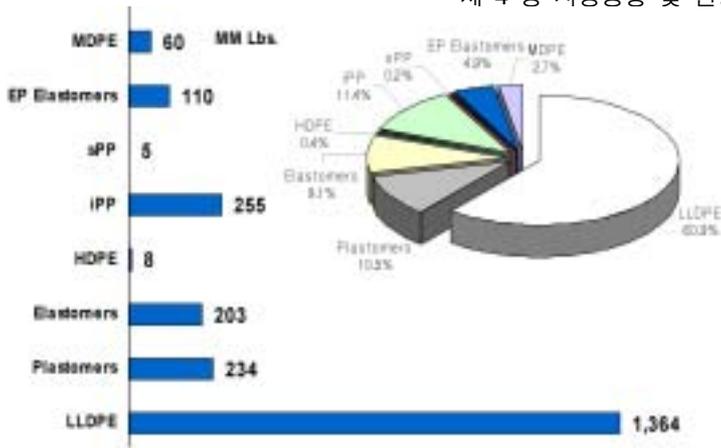
가. 세계시장 동향 분석

(1) 시장규모

세계 메탈로센 폴리머의 시장규모는 2000년 기준 1.015백만톤 (2,239백만 파운드) 1조 3천억원 규모였으며, 그 중 LLDPE가 전체 수요의 60%를 차지하였다.

SRI은 2000년의 메탈로센 합성수지의 45%는 LDPE, 35%는 PP가 차지할 것으로 전망한 바 있으나, PP부문의 성장이 예상보다 부진한 가운데 m-LLDPE 중심의 시장확대가 이루어졌다.

<그림 4-6> 세계 메탈로센 폴리머 시장



자료:Chemical Market Resources Inc에 근거 KISTI재구성

국가별로는 미국이 세계 수요의 48%를 차지하며 EU, 일본의 순으로 20%대의 수요를 보여 세 지역의 수요가 전체 수요의 90%이상을 차지하고 있다.

<표 4-5> 세계 메탈로센 폴리머 시장

(단위: MM lbs)

구분	미국	EU	일본	기타	합계
LLDPE	590	295	389	90	1,364
Plastomers	113	72	25	24	234
Elastomers	104	52	21	26	203
HDPE	8	-	-	-	8
iPP	195	60	-	-	255
sPP	5	-	-	-	5
EP Elastomers	60	40	10	-	110
MDPE	-	60	-	-	60
합계	1,075	579	445	140	2,239

자료:Chemical Market Resources Inc

지금까지 미국이 시장확대가 가장 두드러진 지역이었고 그 뒤를 유

럽과 일본이 뒤따르는 추세를 보여왔다. 이러한 모습은 수요주도의 시장전개보다는 공급주도의 시장전개에 의한 결과라는 분석¹²⁾이 있다. 즉, 몇몇 업체들이 실제 자신들의 reactors와 시스템을 통해 mLLPDE를 밀어넣는 식의 생산이 주도했다고 한다.

① 미국 시장

미국은 세계 메탈로센 수요의 약 50%를 차지하는 시장으로 미국 전체 수요 중 m-LLDPE가 차지하는 비중은 55%대이다.

m-LLDPE의 중요한 최종 용도는 필름, 섬유, 고분자 개질(Polymer modification), 線類(Wire & Cable), 산업용, 사출성형(injection molding), 발포체(foams), 의료용(medical), 신발류(footwear) 등의 순으로 수요가 형성되어 있다. 가장 수요가 큰 필름 분야내에서 식품포장용(food packaging), 비식품 포장용(non-food packaging), 스트레치 및 수축(Shrink)필름, 비 포장용 등의 수요가 있다.

<표 4-6> 미국 메탈로센 폴리머 시장

(단위: MM lbs)

12) Chem System's Consultants Roger Green

구 분		m-LLDPE	Plastomers	Elastomers	m-HDPE	m-iPP	sPP	EP Elastomers	합계
Film	Food Packageing	197	88	-	-	5	-	-	290
	Non-Food Packaging	185	7	-	4	10	-	-	206
	Stretch & Shrink Films	110	8	-	-	-	-	-	118
	Non-Packaging	50		-	4	-	-	-	54
	소 계	542	103	-	8	15	-	-	668
Non Woven Fibers		-	-	-	-	145	-	-	145
Polymer Modification		12	5	56	-	5	5	10	93
Wire & Cable		14	2	14	-	-	-	15	45
Industrial & Construction		8	-	5	-	-	-	30	43
Injection Molded Products		-	-	-	-	15	-	-	15
Foams		-	-	14	-	-	-	-	14
Medical		4	1	4	-	-	-	-	9
Footwear		-	-	4	-	-	-	-	4
Others		10	2	7	-	15	-	5	39
합계		590	113	104	8	195	5	60	1075

자료:Chemical Market Resources Inc

② EU

EU의 경우, 전체 수요는 479백만 파운드, 2,800억원 규모(2000년 기준)이며 EU 전체 수요 중 m-LLDPE가 차지하는 비중은 62%대이다. 최종 용도별 비중에서 필름부문이 75%대를 차지하였다.

<표 4-7> EU 메탈로센 폴리머 시장 (1)

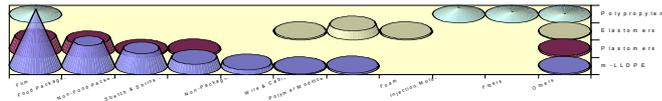
(단위: MM lbs)

74 Metallocene Polymers

종 류		m-LLDPE	Plastomers	Elastomers	m-PP	합계
Film	Food Packaging	125	54	-	-	179
	Non-Food Packaging	90	5	-	-	95
	Stretch & Shrink Films	45	6	-	-	51
	Non-Packaging	20	-	-	-	20
	소 계	280	65	-	15	360
Wire & Cable		3	-	5	-	8
Polymer Modification		7	-	39	-	46
Foam		-	-	5	-	5
Injection Molding		-	-	-	31	31
Fibers		-	-	-	12	12
Others		5	7	3	2	17
합 계		295	72	52	60	479

자료:Chemical Market Resources Inc

<그림 4-7> EU 메탈로센 폴리머 시장 (2)



자료:Chemical Market Resources Inc

③ 일본

일본에서는 경제침체가 PE 소비에 영향을 주었음에도 불구하고 mPE에 대한 수요성장은 강세를 유지하고 있다. mLLDPE가 최초로 침투한 주요 부분은 필름과 연성 포장 시장이었다. 전체 수요는 435백만 파운드, 1,970억원 규모(2000년 기준)이고, 그중 m-LLDPE가 차

지하는 비중은 89%대이며 최종 용도별 비중에서는 필름부문이 85.5%를 차지하였다.

<표 4-8> 일본 메탈로센 폴리머 시장

(단위: MM lbs)

구 분		m-LLDPE	Plastomers	Elastomers	합계
Film	Food Packageing	160	17	-	177
	Non-Food Packaging	120	2	-	122
	Stretch & Shrink Films	45	2	-	47
	Non-Packaging	26	-	-	26
	소 계	351	21	-	372
Wire & Cable		8	-	4	12
Polymer Modification		15	-	7	22
Footwear		-	-	4	4
Foam		-	-	2	2
Others		15	4	4	23
합 계		389	25	21	435

자료:Chemical Market Resources Inc

④ 기타 지역

미국, EU, 일본을 제외한 나머지 지역의 메탈로센 폴리머 수요는 140백만 파운드, 635억원 규모(2000년 기준)이며, 그중 m-LLDPE가 차지하는 비중은 64%대이고, 최종 용도별 비중에서는 필름부문이 75%를 나타내었다.

<표 4-9> 기타 지역 메탈로센 폴리머 시장

76 Metallocene Polymers

구 분		m-LLDPE	Plastomers	Elastomers	합 계
Film	Food Packageing	60	22	-	82
	Non-Food Packaging	15	-	-	15
	Stretch & Shrink Films	5	-	-	5
	Non-Packaging	3	-	-	3
	소 계	83	22	-	105
Wire & Cable		2	-	-	2
Polymer Modification		2	-	-	2
Footwear		-	-	21	21
Others		3	2	5	10
합 계		90	24	26	140

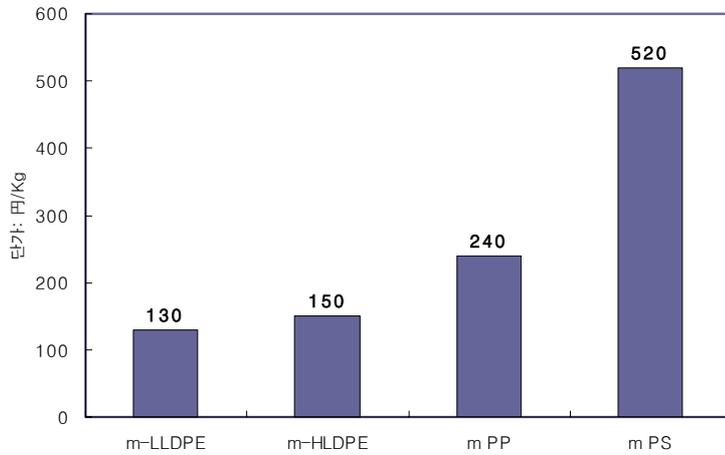
자료:Chemical Market Resources Inc

(2) 가격동향

m-LLDPE는 시장의 확대에 따라 가격하락 경향을 나타내고 있다. 일본의 경우 130円/kg이 일반적인 기준가격이며, 190~200円/kg이라고 하는 고가격대 제품도 있다. 일본의 경우, H-LLDPE는 150円/kg의 가격대가 중심 가격대인데 종래 제품의 20% 정도 높은 가격대가 일반적인 기준이다. m-PP는 아직 수요량이 적어 종래 PP의 수배의 가격대이나, 향후 가격하락을 예상할 수 있다.

m-PS는 시장개척단계에 있어 520円/kg의 높은 가격을 형성하고 있다.

<그림 4-8> 메탈로센 폴리머 가격동향

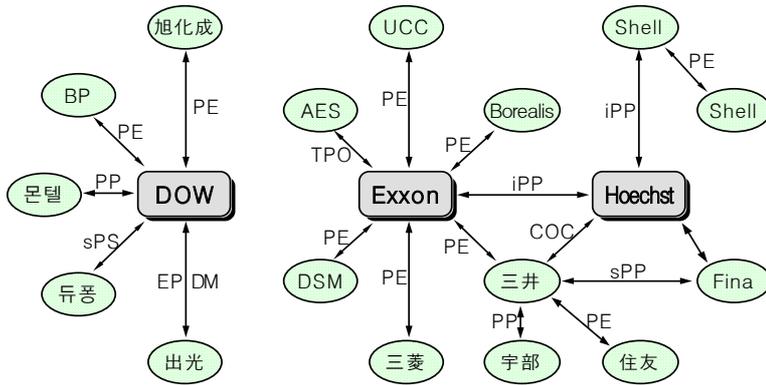


자료: Fuji Chimera Research Institute, Inc 2002

(3) 업체동향

메탈로센 폴리머 제조업체들이 기술우위를 확보하기 위해 기업간 M&A와 합작사업 추진, 특정기술개발을 위한 전략적 제휴 등이 활발하다. 메탈로센 촉매 개발의 선도업체는 Dow, Shell, Hoechst 등이며, 이들 업체들을 중심으로 미국, EU, 일본 업체들이 다양한 형태의 제휴가 이루어지고 있다.

<그림 4-9> 메탈로센 폴리머생산업체 기술제휴 네트워크



주: 소문자 s, i는 각각 Syndiotactic, Isotactic, COC는 Cycle Olefin Copolymer
 자료: SRI

Dow와 ExxonMobil 의 합작기업인 Univation Technologies는 범용 PE 사업의 이익률 악화로 사업의 차별화를 위해 메탈로센 기술로 전향하였다. 그러나, m-PE시장 성장성이 부진하여 예상보다 저조한 실적을 보이고 있다. 미국의 경우, The Dow Chemical과 ExxonMobil 이 전체 생산능력의 81.7%를 점유하여 두 업체에 의해 과점시장을 이루고 있다.

<표 4-10> 미국 메탈로센 Polyolefins 생산업체

2000년 기준(단위: million of pounds)

업체명	공장 위치	생산능력 (MM Lbs.)	Polyolefin	상표명
A T O F I N A Petrochemicals, Inc.	LaPorte, TX	40	PP	Finacene
Chevron Phillips Chemical Co.	Pasadena, TX	350	LLDPE	mPact

(계속)

업체명	공장 위치	생산능력 (MM Lbs).	Polyoefin	상표명
The Dow Chemical Co.	Plaquemine, LA	450	LLDPE	Elite
	Fort Saskatchewan, AB	500	LLDPE	Elite
	Freeport, TX	100	Plastomers	Affinity
Du Pont DowElastomers, LLC	Freeport, TX	200	Elastomers	Engage
	Plaquemine, LA	198	EP Plastomers	Nordel IP
ExxonMobil Chemical Co	Mont Belvieu, TX	2000	LLDPE	Exceed
	Baton Rouge, LA	33	Elast./Plast.	Exact
	Baton Rouge, LA	30	Elast./Plast.	Exact
	Mont Belvieu, TX	400	PP	Achieve
합계		4,301		

자료:Chemical Market Resources Inc

EU는 ATOFINA ,Borealis, Dow Chemical ,Elenac GmbH, Exxon Mobil 이 전체 생산능력의 88.2%를 차지하고 있어 비교적 다수 기업에 의해 시장이 분할 점유되고 있다.

<표 4-10> EU 메탈로센 Polyolefins 생산업체

(단위:million of pounds)

업체명	공장 위치	생산능력 (MM Lbs).	Polyoefin	상표명
A T O F I N A Petrochemicals, Inc.	Feluy, Belgium	550	PP	Finacene
Borealis A/S	Ronningen, Norway	350	MDPE	Borecene
DEX-Plastomers	Geleen, Netherlands	132	Plast./Elast.	Exact
The Dow Chemical Co.	Schkopau, Germany	460	LLDPE	Elite
	Tarragona, Spain	120	Plastomers	Affinity
Du Pont DowElastomers, LLC	Tarragona, Spain	120	Elastomers	Engage
Elenac GmbH	Notre Dame de Gravenchon, France	460	LLDPE	Luflexen
E x x o n M o b i l Chemical Co	ND de Gravenchon	460	LLDPE	Exceed
Targor GmbH	Wesseling, Germany	70	PP	Metocene
합계		2,722		

자료:Chemical Market Resources Inc

일본의 경우는 Evolue Japan, Mitsui Chemicals이 전체 생산능력의 97.8%를 점유하여 가장 기업집중도가 높은 시장이다.

<표 4-11> 일본 메탈로센 Polyolefins 생산업체

(단위: million of pounds)

업체명	공장 위치	생산능력 (MM Lbs).	Polyolefin	상표명
Asahi Chemical Company	Mizushima	150	HDPE	Creolex
Evolue Japan Company	Ichihara	440	LLDPE	Evolue
Grand Polymer Company	Iwakuni		PP	
Japan Polychem Corporation	Mizushima	90	LLDPE	KN
Japan Polyolefins	Kawasaki	110	LLDPE	Harmorex
Mitsui Chemicals	Iwakuni-Ohtaki	100	LLDPE	various
	Ichihara	440	LLDPE	Evolue
	Ichihara	66	elast.&plast.	Tafmer
Ube Industries Ltd.	Chiba	110	LLDPE	
합 계		1,070		

자료:Chemical Market Resources Inc

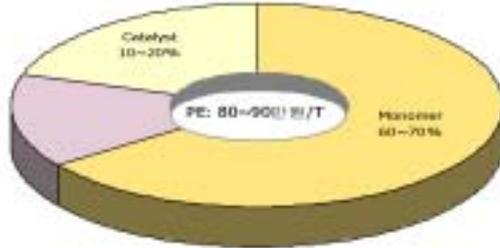
나. 국내시장 동향 분석

(1) 시장규모

국내의 메탈로센 폴리머 시장은 2002년 기준 2만톤 260억원 규모이다. 폴리머 가공업체들은 메탈로센 폴리머의 물성 우수성을 인지하고 있으나 가격문제로 구매를 망설이는 상황이다. 한편, 국내의 폴리머 생산업체들은 메탈로센촉매를 사용시 수익성에 대한 부담으로 본격적인 생산을 꺼리고 있는 실정이다. 현재 국내의 수요는 일본업

체보다 가격우위가 있는 Dow, Exxon으로 부터 전량 수입하고 있다.

<그림 4-10> 메탈로센 폴리머의 원가 비중



자료: L社 담당자 인터뷰

(2) 업체동향

현재 메탈로센 폴리머에 대한 R&D를 진행하고 있는 업체로는 LG화학, 호남석유화학, 대림산업 등이 있으나, 제품출하 단계에는 이르지 못하고 있다. 아직까지 Dow, Exxon의 특허를 피해 생산할 수 있는 기술적 수준에 이르지 못한 것으로 업계에서는 평가하고 있다.

LG화학은 지난 93년부터 200억원 이상을 투자해 메탈로센 촉매 기술의 독자개발을 진행하였는데, 국내 업체 중 기술수준에서 상업화에 가장 근접한 것으로 평가되고 있다. 한화석유화학은 여천에 35만 톤 규모의 Unipol LLDPE 공장에서 Univation의 Exxpol 기술을 라이선스 받아 제조하는 것에 대한 검토를 하고 있다. 그러나, 국내의 m-LLDPE에 대한 수요가 아직 부족하다는 판단으로 적극적으로 추진하지 못하고 있다.

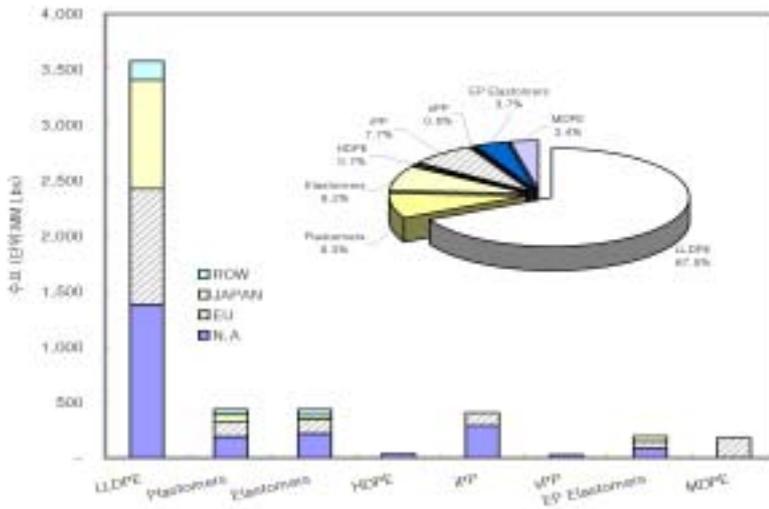
다. 수요 예측

1) 세계 시장

세계 메탈로센 폴리머 시장은 2005년 기준 5,292백만 파운드, 3조 1천억원의 시장규모에 달할 전망이다.

그중 LLDPE이 67.5%로 2000년 비중(60.9%) 보다 다소 확대되는 등 폴리에틸렌 계열의 수요가 전체의 80%이상을 차지하는 추세는 지속될 것으로 보인다.

<그림 4-11> 메탈로센 폴리머 시장예측(2005)



자료: Chemical Market Resources, KISTI재구성

가장 수요가 큰 필름류의 경우 식품포장용(food packaging), 비식품 포장용(non-food packaging), 스트레치 및 수축(Shrink)필름, 비포장용 등의 수요가 있다.

① 미국

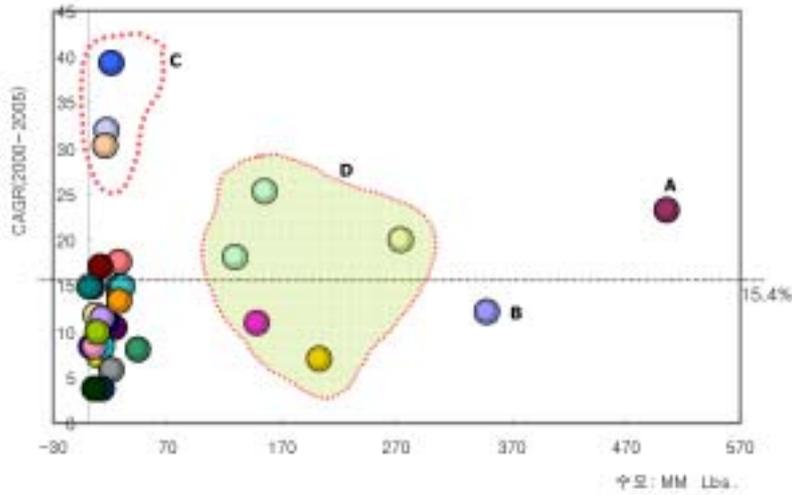
미국 메탈로센 폴리머 시장은 시장규모와 성장성면에서 A그룹~E 그룹으로 구분할 수 있다.

A그룹은 시장규모에서 가장 크고 성장성은 평균(CAGR 15.4%)을 상회하여 시장을 선도하는 분야로 m-LLDPE 비식품용 포장필름이 해당한다. B그룹은 시장규모에서는 2위권에 해당하나 성장성면에서는 다소 떨어지는 분야로 m-LLDPE 식품용 포장필름이다.

C그룹은 시장규모나 성장성면에서 중위권에 해당되는 분야로 m-LLDPE 비식품용 필름, 스크레치 및 쉬링크 필름이 포함될 것으로 보인다. D그룹은 시장규모는 작으나 성장성 면에서 가장 높은 그룹으로 m-LLDPE의 의료용과 HDPE 비포장용 필름 및 비 식품용 필름이 해당된다. E그룹은 시장규모와 성장성 면에서 아직 미미한 수준에 있을 분야이다. 따라서 미국의 메탈로센 폴리머시장은 m-LLDPE 식품용 포장필름에서 비식품용 포장필름으로 시장전개가 진행되고 기타 m-LLDPE의 타용도 확대에 따라 시장확대 여부에 큰 영향을 끼칠 것으로 예상된다. m-LLDPE이외의 분야는 m-HDPE분야의 신장이 기대되지만 본격적인 수요확대는 시기상조로 보인다.

84 Metallocene Polymers

<그림 4-12> 미국 메탈로센 폴리머 시장 규모 성장 전망 포트폴리오



자료: Chemical Market Resources Inc 등을 기초로 KISTI 분석

<표 4-12> 미국 메탈로센 폴리머 시장규모 전망

(단위: million of pounds)

구분(2005년)	m-LLDPE	Plastomers	Elastomers	HDPE	iPP	EP Elastomers
Film	Food Packageing	348	148	-	-	-
	Non-Food Packaging	506	10	-	15	-
	Stretch & Shrink Films	274	12	-	-	-
	Non-Packaging	155	-	-	21	-
	Cast Films	-	-	-	-	30
소 계	1,283	170	-	36	30	-
Wire & Cable	23	4	28	-	-	20
Polymer Modification	27	11	129	-	8	12
Industrial & Construction	12	-	8	-	-	44
Medical	16	2	7	-	-	-
Foam	-	-	27	-	-	-
Footwear	-	-	6	-	-	-
Non woven Fiber	-	-	-	-	203	-
Injection molded Product	-	-	-	-	28	-
Others	17	3	12	-	20	6
합 계	1,378	190	217	36	289	82

자료: Chemical Market Resources Inc

<표 4-13> 미국 메탈로센 폴리머 시장성장 전망

(단위: CAGR)

구분(2005년)		m-LLDPE	Plastomers	Elastomers	HDPE	iPP	EP Elastomers	합계
Film	Food Packageing	12.1%	11.0%	-	-	-	-	11.7%
	Non-Food Packaging	22.3%	7.4%	-	30.3%	-	-	22.1%
	Stretch & Shrink Films	20.0%	8.4%	-	-	-	-	19.4%
	Non-Packaging	25.4%	-	-	39.3%	-	-	26.7%
	Cast Films	-	-	-	-	14.9%	-	14.9%
소 계		18.8%	10.5%	-	35.1%	14.9%	-	17.9%
Wire & Cable		10.4%	14.9%	14.9%	-	-	5.9%	10.8%
Polymer Modification		17.6%	17.1%	18.2%	-	9.9%	3.7%	16.3%
Industrial & Construction		8.4%	-	9.9%	-	-	8.0%	8.3%
Medical		32.0%	14.9%	11.8%	-	-	-	22.7%
Foam		-	-	14.0%	-	-	-	14.0%
Footwear		-	-	8.4%	-	-	-	8.4%
Non woven Fiber		-	-	-	-	7.0%	-	7.0%
Injection molded Product		-	-	-	-	13.3%	-	13.3%
Others		11.2%	8.4%	11.4%	-	5.9%	3.7%	8.3%
합 계		18.5%	11.0%	15.8%	35.1%	50.9%	6.4%	15.4%

자료:Chemical Market Resources Inc

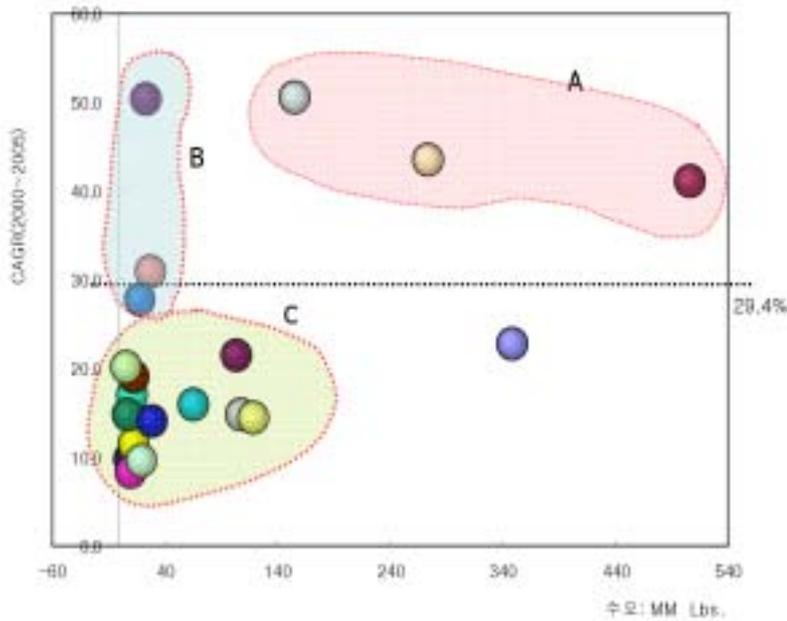
② EU

EU 메탈로센 폴리머 시장은 시장규모와 성장성 면에서 A그룹~D 그룹으로 구분될 전망이다.

A그룹은 시장규모와 성장성 부문에서 시장을 주도할 분야로 m-LLDPE 비식품용 포장필름이 가장 두드러지며, m-LLDPE 스크레치 및 쉬링크 필름과 비포장용 필름이 그 뒤를 이을 것으로 보인다.

전반적으로 미국시장에 비해 성장성을 높게 보고 있다. m-LLDPE가 시장을 선도하는 모습은 미국과 유사한 추세이나, HDPE분야의 성장성이 두드러지지 않고 선재나 케이블의 성장성이 높다는 특징을 보일 것으로 전망된다.

<그림 4-13> EU 메탈로센 폴리머 시장 규모 성장 전망 포트폴리오



자료: Chemical Market Resources Inc 등을 기초로 KISTI 분석

<표 4-14> EU 메탈로센 폴리머 시장 규모 전망

(단위: million of pounds)

구분(2005년)		m-LLDPE	Plastomers	Elastomers	Polypropylene	합계
Film	Food Packageing	348	108	-	-	456
	Non-Food Packaging	506	8	-	-	514
	Stretch & Shrink Films	274	9	-	-	283
	Non-Packaging	155	-	-	-	155
	Wire & Cable	23	-	11	-	34
	소계	1,283	125	-	29	1,437
Polymer Modification		27	-	103	-	130
Foam		-	-	12	-	12
Injection Molding		-	-	-	65	65
Fibers		-	-	-	19	19
Others		17	12	6	5	40
합계		1350	137	132	118	1,737

자료:Chemical Market Resources Inc

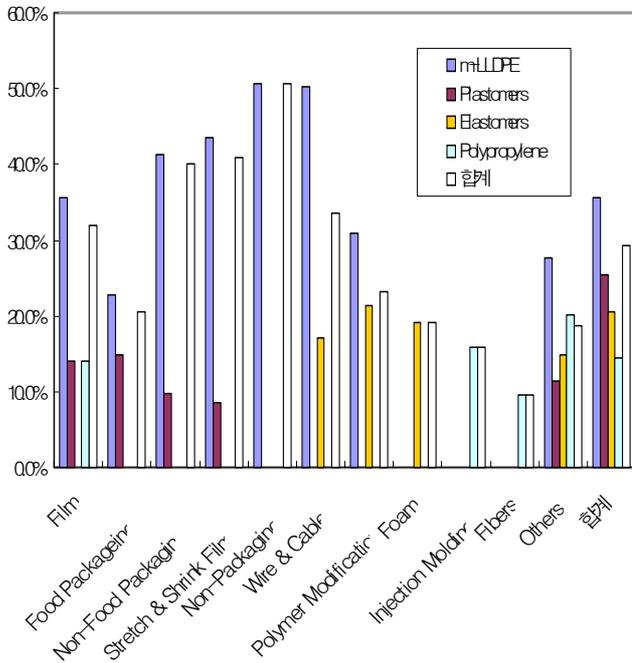
<표 4-15> EU 메탈로센 폴리머 시장 성장 전망

(단위: CAGR)

구분(2005년)		m-LLDPE	Plastomers	Elastomers	Polypropylene	합계
Film	Food Packageing	22.7%	14.9%	-	-	20.6%
	Non-Food Packaging	41.2%	9.9%	-	-	40.2%
	Stretch & Shrink Films	43.5%	8.4%	-	-	40.9%
	Non-Packaging	50.6%	-	-	-	50.6%
	Wire & Cable	50.3%	-	17.1%	-	33.6%
	소계	35.6%	14.0%	-	14.1%	31.9%
Polymer Modification		31.0%	-	21.4%	-	23.1%
Foam		-	-	19.1%	-	19.1%
Injection Molding		-	-	-	16.0%	16.0%
Fibers		-	-	-	9.6%	9.6%
Others		27.7%	11.4%	14.9%	20.1%	18.7%
합계		35.6%	25.4%	20.5%	14.5%	29.4%

자료:Chemical Market Resources Inc

<그림 4-14> EU 메탈로센 폴리머 시장 규모전망



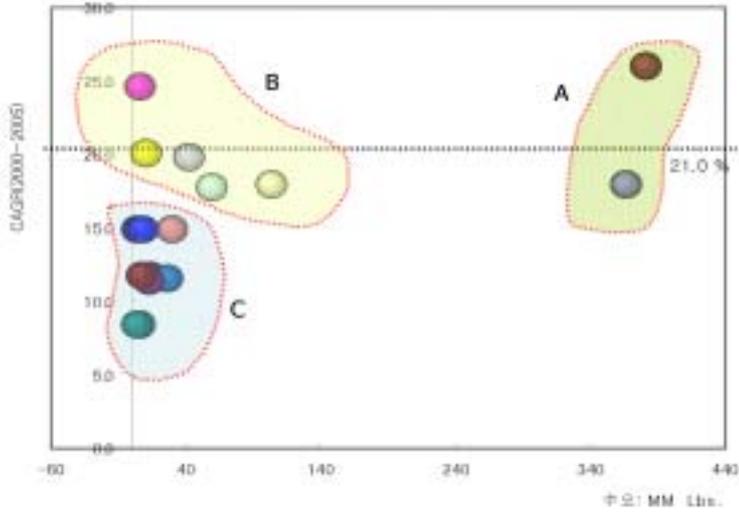
자료:Chemical Market Resources Inc에 근거하여 KISTI작성

③ 일본

일본 메탈로센 폴리머 시장은 시장규모와 성장성면에서 A그룹~C 그룹으로 구분될 전망이다.

A그룹은 시장규모와 성장성 면에서 시장을 주도할 분야로 역시 m-LLDPE 비식품용과 식품용필름이 해당된다. 그외 스크레치 및 쉬 링크 필름이외에는 두드러진 시장은 눈에 띄지 않을 것으로 보인다.

<그림 4-15> 일본 메탈로센 폴리머 시장 규모 성장전망 포트폴리오



자료: Chemical Market Resources Inc 등을 기초로 KISTI 분석

<표 4-16> 일본 메탈로센 폴리머 시장 규모

(단위: million of pounds)

구 분(2005년)		m-LLDPE	Plastomers	Elastomers	합계
Film	Food Packageing	366	42		408
	Non-Food Packaging	381	4		385
	Stretch & Shrink Films	103	6		109
	Non-Packaging	59			59
	소 계	910	52		962
Wire & Cable		14		6	20
Polymer Modification		30		12	42
Footwear				7	7
Foam				3	3
Others		26	10	8	44
합 계		980	114	36	1130

90 Metallocene Polymers

자료:Chemical Market Resources Inc

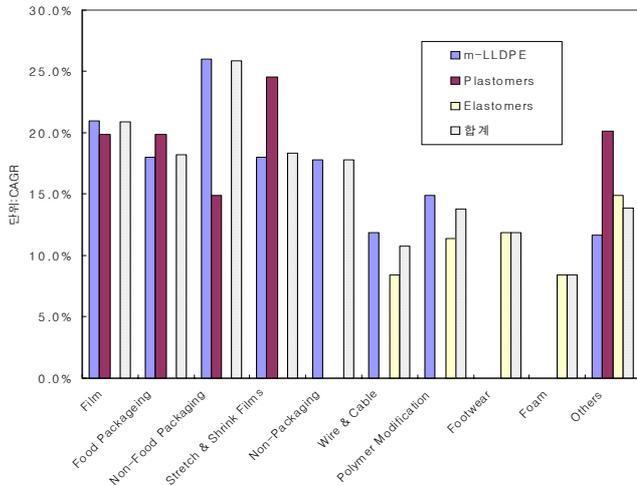
<표 4-17> 일본 메탈로센 폴리머 시장 성장 전망

(단위: CAGR)

구분(2005년)		m-LLDPE	Plastomers	Elastomers	합계
Film	Food Packageing	18.0%	19.8%	-	18.2%
	Non-Food Packaging	26.0%	14.9%	-	25.8%
	Stretch & Shrink Films	18.0%	24.6%	-	18.3%
	Non-Packaging	17.8%		-	17.8%
	소 계	21.0%	19.9%	-	20.9%
Wire & Cable		11.8%	-	8.4%	10.8%
Polymer Modification		14.9%	-	11.4%	13.8%
Footwear		-	-	11.8%	11.8%
Foam		-	-	8.4%	8.4%
Others		11.6%	20.1%	14.9%	13.9%
합 계		20.3%	35.5%	11.4%	21.0%

자료:Chemical Market Resources Inc

<그림 4-16> 일본 메탈로센 폴리머 시장 성장 전망

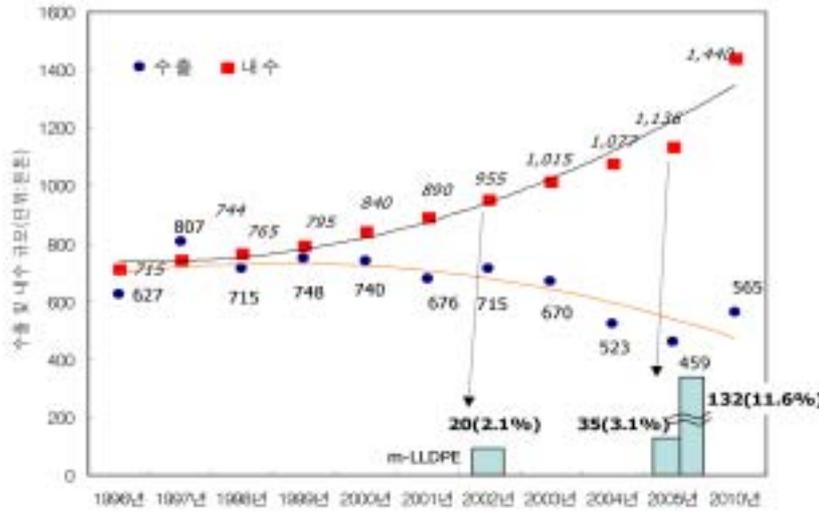


자료:Chemical Market Resources Inc에 근거하여 KISTI작성

2) 국내 시장

메탈로센 폴리머의 국내시장 규모에 대한 전망은 다소 유동적이다. 국내의 경우, 도입기에 불과한 메탈로센 폴리머 시장의 성장전망은 보수적으로 보더라도 일본의 연평균 성장률 21%(2000~2005)은 달성될 수 있을 것으로 보인다. 이런 전제하에서의 국내 시장은 2005년 기준 3만 5천톤으로 470억원 규모의 시장을 형성할 전망이다. Chem Systems(London)의 보고서에 의하면 2005년도의 메탈로센 폴리머의 세계시장규모가 LLDPE의 11.6%에 이를 것이라고 전망하고 있다. (Metallocene 2,262천톤/ LLDPE 19,422천톤) 이 경우, 국내 시장은 괄목할만한 성장으로 132천톤 규모로 1,700억원 규모로 확대될 수도 있다.

<그림 4-17> 우리나라 메탈로센 폴리머 시장 규모 전망



자료: KISTI 추정

제5장

결론

석유화학 산업은 촉매기술의 개발과 함께 발전되었다고 할 수 있을 만큼 밀접한 연관성을 갖는다. 촉매는 고분자의 분자 구조를 결정하는 가장 중요한 인자로서, 촉매기술의 발전에 따라 더욱 정교한 고분자 분자구조의 조절을 가능하게 한다.

최근, Polyolefin 산업은 기술집약적으로 바뀌면서 기술력이 떨어지는 기업들이 퇴출되며 기술개발 및 특허의 부담을 크게 느끼고 있는 상황이다. 업체들은 메탈로센 폴리머 수요의 확대는 산업트렌드의

대세로 인정하며, 고급제품을 생산하여 메탈로센 폴리머 시장의 교두보를 마련해야 할 필요성을 느끼고 있다. 세계적인 메이저 업체인 Dow와 ExxonMobil이 합작하여 설립한 Univation Technologies가 범용 PE 산업의 마진악화로 메탈로센 기술로 전향한 바 있다.

현재, 메탈로센 촉매기술은 충분히 성숙된 것은 아니지만 걸음마 단계는 벗어나, 부분적으로 ZN촉매와 필립스 촉매에 의해 지배되어 온 올레핀폴리머 시장의 일각을 잠식하고 있다. 초기에 mPE의 수요 확대가 예상보다는 저조한 편이나 신기술 도입초기에 있는 현상으로 이해할 수 있다. 메탈로센 폴리머의 사용업체들은 가격부담으로 제한적으로 사용하고 있으며, 다양한 물성의 제품을 만들기 위해서 보다 개선된 품질을 기존의 제품에 부여하려는 특수한 목적으로 메탈로센 촉매를 선호한다.

그러나, m-PE와 m-PP 수지의 품질 개선이 지속적으로 이뤄져 향후 성장의 새로운 기회가 주어질 것으로 보인다. 따라서, 2000년대 중반까지는 메탈로센 촉매를 통하여 향상된 물성을 갖는 수지가 세계적으로 광범위하게 사용될 것으로 전망되며, 국내업체들의 적극적인 연구개발과 용도개척이 필요한 시점이다.

참고문헌

1. "Metallocenes: What Will They Replace?", Business Communications Company, Inc., 2003.
2. J.-N. Peduto, K. Radhakrishnan, H. Cramail, and A. Deffieux, *Macromol. Rapid. Commun.*, 2001, 22, 1095.
3. 오재승, 고분자 과학과 기술, 2000, 11권 23호.
4. B. Y. Lee and J. S. Oh, *Macromolecules*, 2000, 33, 3194.
5. 小松公榮, 小野進, 今泉文武, 『メタロセン觸媒でつくる新ポリマー』, 工業調査會 (K Book Series 142), 1999.

6. S. Liu, F. Meng, G. Yu and B. Huang, *J. Appl. Polym. Sci.*, 1999, 71, 2253.
7. K. Kageyama, J. Tamazawa, and T. Aida, *Science*, 1999, 285, 2113.
8. S. Liu, F. Meng, G. Yu and B. Huang, *J. Appl. Polym. Sci.*, 1999, 71, 2253.
9. 오재승, *화학세계*, 1998, 38, 17.
10. 이동호, *화학세계*, 1998, 38, 27.
11. B. Y. Lee and J. S. Oh, *J. Organomet. Chem.*, 1998, 552, 3132.
12. C. H. Lee, S. J. Lee, J. W. Park, K. H. Kim, B. Y. Lee and J. S. Lee, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 1998, 132, 231.
13. B. Y. Lee and J. S. Oh, *J. Organomet. Chem.*, 1998, 552, 3132.
14. S. B. Roscoe, J. M. J. Frechet, J. F. Walzer and A. J. Dias, *Science*, 1998, 280, 270.
15. M. Michelotti, A. Altomare, F. Ciardelli and E. Roland, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 1998, 129, 241.
16. S. B. Roscoe, J. M. J. Frechet, J. F. Walzer and A. J. Dias, *Science*, 1998, 280, 270.
17. M. Michelotti, A. Altomare, F. Ciardelli and E. Roland, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 1998, 129, 241.
18. M. R. Ribeiro, A. Deffieux and M. F. Portela, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1997, 36, 1224
19. N. Ishihara, M. Kuranotom, and M. Uoi, *Macromolecules*, 1988, 21, 3356.

20. K. Soga, T. Arai, B. Huang, and T. Uozomi, *Macromol. Rapid Commun.*, 1995, 16, 905.
21. D. Hedden and T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, 1988, 110, 1647.
22. J. A. Ewen, *J. Am. Chem. Soc.*, 1984, 106, 6355.
23. F. R. W. P. Wild, L. Zsolnai, G. Huttner and H. H. Brintzinger, *J. Organomet. Chem.*, 1982, 232, 233.
24. H. Sinn, W. Kaminsky, H. J. Vollmer and R. Woldt, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1980, 19(5), 390.
25. G. Wilkinson and I. M. Birmingham, *J. Am. Chem. Soc.*, 1954, 76, 4281.
26. 산업기술정보원, "한국산업의기술전망(전통산업)", 2001
27. Chemical Market Resources, Inc."Industry Information" ,2002
28. The Freedonia Group, Inc.,"Metallocece & Single-Site Polymers", 2003.1
29. Fuji Chimera Research Institute, 「2002년 기능성 고분자의 현상과 미래전망」, 2003

저자 소개

박 창 곽

- 산업기술정보원 책임연구원
- 현, 한국과학기술정보연구원 선임연구원
- 현, 한국 기업·기술가치평가사(KCVA)
- 저서 : “산업시장분석 및 경제적타당성 분석” 특허청 등 다수

이 준 우

- 공학박사
- 현, 한국과학기술정보연구원 선임연구원

고 병 열

- 공학박사
- 산업기술정보원 책임연구원
- 현, 한국과학기술정보연구원 선임연구원
- 저서 : "벤처기업의 기술력 평가 및 제고방안, KISTT",
"기술분석과 특허정보분석, 특허청" 등 다수