

환경규제 대응형 신 화학소재 합성 및 평가기술

조진구 · 김경만 · 나재식 · 정근우 · 이동구

1. 서론

EU를 중심으로 미국, 일본 등 선진국들은 유해물질 사용제한 지침과 규약 등을 통해 환경에 유해한 화합물 사용을 직접적으로 금지하거나 환경 친화적 물질 사용을 권장함으로써 간접적인 무역 규제를 실시하고 있으며, 향후 이런 추세는 점점 강화될 전망이다(표 1).

예를 들어, 전기전자 제품 내 유해물질규제 및 제품에 대한 정보 공

개요구가 강화되고 있고, EU의 RoHS(전기·전자기기의 특정유해물질 사용제한 지침)가 2006년 7월부터 발효되어 납, 수은, 카드뮴, 6가 크롬, PBBs(polybrominated biphenyls), PBDEs(polybrominated diphenyl ethers)와 같이 사용이 제한된 물질이 포함된 새로운 제품은 EU시장내 반입을 금지하고 있으며, 최근에는 REACH(registration, evaluation, authorization and restriction of chemicals, 신화학물질 통합관리 제도)의 시행을 통해 화학물질 등록뿐만 아니라 위

조진구

1994 서울대학교 공업화학(학사)
1996 서울대학교 공업화학(석사)
2001 서울대학교 공업화학(박사)
2001~2005 Combinatorial Centre of Excellence, University of Southampton, 연구원
2005~2008 School of Chemistry, University of Edinburgh, 연구원
2008~ 한국생산기술연구원 선임연구원
현재

김경만

1984 충남대학교 화학(학사)
1986 충남대학교 화학(석사)
1998 런던대학교(University College London) 화학(박사)
1984~ 현재 한국화학연구원 책임연구원

나재식

1985 한양대학교 화학공학과(학사)
1988 (佛) 국립낭시대학(Universit  de NANCY I), 화학공학(석사)
1994 (佛) 국립로렌과학원(Institut National Polytechnique de Lorraine) 화학공학(박사)
1995~1996 KIST, Division of Polymer Research, Post Doc. Fellow
1996~1998 KIST, Environment Research Center, Post Doc. Fellow
1998~ 광운대학교 화학공학과 교수
현재

정근우

1978 고려대학교 화학(학사)
1995 일본 동경공업대학(박사)
1992~1995 일본 동경공업대학 객원연구원
1978~ 현재 한국화학연구원 책임연구원

이동구

1984 한양대학교 화학공학과(학사)
1986 한양대학교 화학공학과(석사)
2003 충북대학교 화학공학과(박사)
1986~ 현재 한국화학연구원 책임연구원
2004~ 현재 대전대학교 응용화학 교수
2007~ 현재 한국화학연구원 울산지원센터장
2008~ 현재 한국화학연구원 울산신화학실용화센터장

조진구



김경만



나재식



정근우



이동구



Development of New Chemicals and Their Evaluation to Cope with Global Environmental Regulations

한국생산기술연구원(Jin Ku Cho, Korea Institute of Industrial Technology, 35-3, Hongcheon-Ri, Ipchang-Myun, Seobuk-gu, Cheonan-Si, Chungnam 331-825, Korea)

한국화학연구원(Kyoung Mahn Kim, Keunwoo Chung, and Dong Koo Lee, Korea Research Institute of Chemical Technology, P.O.Box 107, Yuseong-gu, Daejeon 305-600, Korea) e-mail: dklee@kRICT.re.kr

광운대학교 화학공학과(Jae Sik Na, Department of Chemical Engineering, 447-1, Wolgye-Dong, Nowon-Gu, Seoul 139-701, Korea)

해 화학물질의 허가에 대해서도 광범위하게 규제하고 있다. 유럽연합의 이러한 환경규제를 이용한 무역기술장벽(TBT: Technical Barriers to Trade)에 의해 우리나라 전체 수출에서의 비중이 13.6%를 차지하고 있는 EU에 대한 전자·전기 기기 및 부품 생산 및 수출에 심각한 타격을 입을 경우 관련 업계의 경제적 난항이 예상되어 국내 경제가 매우 큰 어려움을 겪게 될 것으로 예상된다. 더욱이, 앞으로 있을 세계 각국과의 FTA 체결은 선진기술 교류 및 협력기회의 확대, 수직적 해외 직접투자로 인한 정밀화학 산업의 국제 분업화가 촉진될 수 있어 정밀화학 산업에 기회이자 위협요인으로 작용이 예상된다. 특히, 한·미 FTA를 통하여 국내기업의 연구기반 확충 또는 연구개발 활성화를 통한 경쟁력 강화가 예상되나 한편으로 한계기업의 급속한 퇴출 가능성도 있다. 미국기업의 진출이 가속화되고 상품의 교류가 활발해짐에 따라 지적재산권에 대한 분쟁이 발생할 개연성이 높다.

이러한 정밀화학 산업의 대내외 여건 변화 경향에 따른 선진국과의 수직적 국제 분업 구조 고착화를 방지하기 위하여 전후방 산업에 미치는 파급효과 및 성장가능성이 큰 친환경 화학 신소재 분야 등의 생산구조를 선진화하고, 경쟁촉진에 따른 국내 화학산업의 구조개편 가

속화로 산업조직 효율화 및 글로벌 경쟁력 기회 마련이 필요하다. 이를 위해, 중·장기 기술개발전략을 통해 수요기업의 요구를 최우선 반영, 미래시장 선점과 수입 대체형 소재 개발을 위한 원천기술 개발이 시급하다. 또한, 국제수준의 화학물질 유해 안정성 평가, 표준화 등에 산·학·연계 강화를 통한 기반구축·기술혁신 역량 집중하여 대외 신인도 및 국제 공인능력 제고가 필요하다.

2. 정밀화학 제품 수요산업의 메가트렌드

최근 국제적인 각종 환경규제와 FTA에 대응하기 위해 자동차, 전기전자 산업 등 대부분의 산업에서 환경친화형 신 화학소재 원천기술 확보를 통해서 글로벌 경쟁력 강화를 추구하고 있다.

정밀화학산업의 전·후방산업 연관관계를 보면 석유화학산업은 납사, 에탄, LPG 등 석유로부터 생산된 에틸렌 등 기초유분을 가공하여 합성수지, 합성원료, 합성고무 등 석유화학제품을 생산하고(후방산업), 이를 플라스틱, 고무, 화섬, 건축자재 등 다양한 전방산업 분야에서 가

표 1. 국제 환경규제 동향

국가	규제 및 법규	발효시기	주요내용
유럽	WEEE	2005. 8. 13	폐전기전자기기 수거 및 재활용 생산자의무 부담 Pb, Cd, Hg, Cr6+, 브롬계 난연제(PBBs, PBDEs) 사용제한 폐차 재활용 및 유해중금속 사용 제한 유럽연합의 신 화학물질 통합관리 제도 - 생체유해물질(CMR, PBT) 과 같이 위해가 우려되는 물질은 별도의 허가를 받은 후, 제조하거나 수입
	RoHS	2006. 7. 1	
	ELV	2003. 7. 1	
	REACH	2007. 6. 1	
미국	연방법(RCRA)	1976	유해폐기물 사전처리 후 매립 의무화 가정용 제품의 수은 함유 금지 태아에 유해한 물질을 포함하는 제품에 경고표시 의무화(PVC code/wire cable Pb 300 ppm 이하 규제)
	Maine 주법	2005.1. 1	
	California 주법(Proposition 65)	1986	
일본	가전 리사이클법	2001. 4. 1	폐가전 제품회수, 분리처리 의무화 폐PC의 회수, 분리 의무화
	PC 리사이클법	2003. 10. 1	
국제 협약	바젤협약	1992. 5. 5	유해물질의 국가간 이동 금지 오존층 파괴물질의 단계적 삭감, 금지
	몬트리올 의정서	1989. 1. 1	



그림 1. 정밀화학의 전후방 연관관계 및 관련 산업.

공하여 전기전자, 자동차, 건설, 섬유, 생활용품 등으로 최종 사용한다(전방산업).

석유화학산업은 장치산업으로서 노동 투입비는 낮지만 소재산업이어서 최종 소비재보다는 전자, 자동차 등 전방 연관산업에 기초원료로 투입비중이 높아 중간 수요비가 제조업 전체보다 높게 나타난다. 정밀화학산업과 전기전자, 자동차, 건설, 섬유, 생활용품 등의 전방산업과 정유, 석유화학산업 등의 후방산업의 관계와 그 부가가치 창출 효과는 매우 밀접하게 연결되어 있다(그림 1).

한 산업의 전후방 연관관계는 기본적으로 후방연쇄 및 전방연쇄효과를 통해 파악할 수 있는 바, 후방연쇄효과(backward linkage effects)는 다른 산업으로부터 중간재를 구매하는 정도를 나타내는 것으로서, 영향력 계수로 효과의 크기를 판단하고, 전방연쇄효과(forward linkage effects)는 다른 산업에 중간재로 사용되는 정도를 나타내는 것으로서, 감응도 계수로 효과의 크기를 판단한다. 이런 측면에서 정밀화학산업의 전후방 연관효과는 매우 큼을 알 수 있다.

2.1 전기·전자산업 및 반도체 산업

전기·전자 및 반도체 산업은 우리나라의 주력산업으로서 한국의 산업에서 차지하는 비중이 매우 크다. 특히 반도체 산업과 관련한 반도체용 봉지재, 접착제 부분의 난연성에 대한 기술이 많이 요구되고 있고, 섬유, 도료, 접착제 용도의 난연제의 기술개발에 대한 관심이 고조되고 있다. 전기전자 산업에서 삼성전자, LG전자 등과 협력업체들이 RoHS 규제에 준해 제품을 수출 판매하고 있다.

국내의 소방법규가 2006년 5월부터 유럽수준으로 강화되어 난연성 건축자재와 난연성 섬유의 사용을 의무화 및 규제하고 있어서 시장 확대가 예상되고 있다. 전기·전자 및 반도체 산업에서의 환경문제의 고조로 전선 케이블같은 전기·전자 제품에 할로겐 등의 유해한 화합물을 일절 사용하지 않고 화재안전을 보호하기 위한 고도의 난연성의 실현이다.

또한, 유가 상승에 따른 모노머 가격의 상승, 화석 연료의 고갈, 환경 규제, 비환경 공정, 고에너지 소비 공정 등에 의해 폐기물의 안전한 처리와 열 리사이클을 이용하여 재활용이 가능한 기능을 발현하도록 하는 첨가제(난연제)의 연구개발이다.

2.2 자동차 산업

유탄유 첨가제의 수요산업인 자동차산업에서는 에너지 절약차원에서의 연비향상과 지구환경보호 차원에서의 환경친화성을 최우선 과제로 두고 많은 연구노력을 기울이고 있다. 연비향상을 위해 유탄유에 요구되는 사항은 유탄유의 저점도화와 마찰완화제의 적용이다.

유탄유의 저점도화는 엔진오일 자체의 점도를 낮추어 점성에 의한 마찰력을 감소시키므로써 엔진구동에 소요되는 에너지를 절약하는 시도로 이때 발생하는 문제는 오일소비량의 증가와 기계부품의 마모 증가를 들 수 있다. 따라서, 내마모성을 유지하면서 오일을 저점도화시킬 수 있는 고성능의 내마모방지제의 개발과 적절한 기유의 선택 및 첨가제 선정 등 기유와 첨가제의 효과적인 혼련기술이 절대적으로 필요하며 앞으로 이러한 난제를 해결하기 위한 연구가 진행되어야 한다.

한편, 환경보호를 위한 환경친화성 유탄유 개발의 경우는 유탄유의 생분해성이나 첨가제의 독성을 해결해야 할 것으로 판단된다. 유탄유는 생분해성을 갖는 에스테르계 화합물이 현재는 가격면에서 고가이므로 경제적으로 불리하지만 보다 저렴한 가격으로 공급이 가능하게 되면 많은 부분의 유탄유가 바뀔 것으로 예상되며 아울러 첨가제도 생분해성을 갖는 첨가제를 개발해야 할 것이다.

기존의 내마모제로 사용되는 ZnDTP는 인화합물을 포함하고 있어 자동차 배기가스 정화용 삼원계 촉매의 피독이 문제로 되고, 따라서 세계적으로 유탄유 중의 인의 함량을 감소시키려는 노력이 이미 진행 중에 있는 것은 주지의 사실이다. 첨가제업체에서는 이를 대체할 수 있는 물질로 non-phosphorus계 마모방지제로 유탄유성 MoDTC에 대한 연구가 일본을 중심으로 활발하게 진행 중에 있다. 또한, 생분해성을 가지는 지방산이나 에스테르화합물을 활용한 첨가제 개발로 천연 지방산에 황을 반응시킨 화합물들에 대한 극압제로서의 적용가능성에 대한 검토가 진행되고 있다.

2.3 정밀화학(접착제, 도료 등) 산업

현재의 접착제분야는 금속, 플라스틱, 섬유, 목재, 세라믹스 등의 접착에는 물론 생체나 치과용, 반도체, 디스플레이, 광학용, 자동차, 선박 등의 재료에 이르기까지 널리 적용되고 있고, 소재의 다변화에 따라 접착제의 기능화·고성능화가 요구되고 있다. 더욱이 접착제 기술은 사용의 편리성, 안전성, 에너지 절약, 접착 성능 향상, 용도 확대 및 특수 기능 강화로 집약되고 있다.

최근 지구 환경의 중요성이 부각됨에 따라 용제형에서 수용성, 무용제형의 환경친화적 재료의 사용과 개발로 바뀌고 있다. 세계적으로 특히 선진국에서 주도적으로 실시되고 있는 VOC의 규제 강화로 인하여 무용제 접착제의 시장이 급속히 커지고 있다.

도료는 어느 한 부분에 집중되어 그 수요가 있는 것이 아니라 한나라의 산업 전반에 광범위하게 사용되는 특성이 있다. 예를 들면 건축용 도료는 완성된 신/구 건축물의 최종 마감재로서 뿐만아니라 제반 기초 건축자재에 있어서 마감재로 주요한 위치를 차지하며, 자동차용 도료 역시 자동차 산업에 있어서 최종 마감을 책임지는 핵심 원재료 중의 하나이다.

2005년도 하반기부터 시작되는 수도권 대기질관리 특별법으로 인해 도료 건축용 도료 시장을 시작으로 친환경화가 요구되고 있다. 따라서 도료 시장의 관심은 친환경으로 집중되고 있다. 누가 먼저 수용성이면서 건조 및 작업성을 우수하게 만들어 선점을 하느냐에 따라 페인트기업으로서의 생존 여부가 결정될 것이다. 그러나, 현재 중방식 용 도료는 환경성보다 기능성이 우선시되어 선풍용 방오 도료를 제외하고는 상대적으로 친환경 붐에 편승하지 못하고 있는 실정이다. PCM용, 플라스틱용 도료 및 자동차보수용 도료 시장에서는 현재 유성도료가 지배하는 구조에서 일정부분에서부터 도료의 수성화가 일어나고 있어 향후 수성 아크릴에멀전도료, 수성 우레탄도료, 수성 UV도료 등의 신장세가 기대된다.

2.4 환경규제 대응을 위한 핵심 정밀화학제품군

환경 문제의 대두에 따라, 고분자 플라스틱의 첨가제는 유해한 화합물을 일절 사용하지 않고 고도의 난연성의 실현과 폐기물의 안전한 처리나 열 리사이클을 이용하여 재활용 기능을 발현하도록 하는 비할로겐 첨가제(난연제)의 연구가 요구되고 있다. 기존의 할로겐계 난연제의 환경유해성에 의해 사용되고 있는 비할로겐계 난연제는 인계를 축으로 실용화되고 있지만 사용 수지의 제한, 안정성 및 가격 측면에서 취급이 어려워 이에 대비한 기술개발이 필요하다. 최근의 인계에 대한 환경유해성에 대한 논란이 있어 왔던 바 새로운 원천 물질에 대한 기술이 요구되고 있다. 또한, 다양한 난소성 고분자 재료를 각 용도로 사용할 때의 실용 평가 기준과의 상관관계가 반드시 명확하지 않고, 재료 설계의 장해가 되고 있으므로, 관능성 변환으로 수지에 대한 유동성 및 상용성을 조절하는 기술 및 평가기술이 필요하다.

윤활유 첨가제는 자동차 및 기계 산업을 중심으로 자동차용 마찰저감제, 바이오디젤용 친환경 청정제, 바이오에탄올용 방청제, 바이오디젤용 산화방지제, 무회형 내마모첨가제에 적용 가능한 친환경 정밀화학소재 제품이다.

3. 환경규제 대응형 정밀화학소재의 시장동향

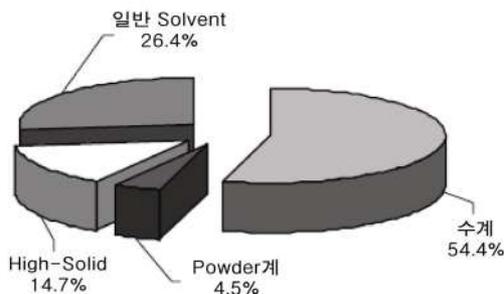
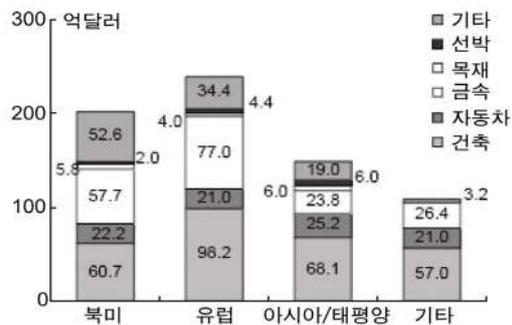
3.1 국내외 접착제 시장의 동향

세계 접착제 시장은 Eco-Label, EU REACH 제도 도입 등 화학제품에 대한 환경규제의 강화에 따라 VOC free화 기술을 기반으로 한 환경친화형 접착제는 수용성형과 에멀전형으로 구성된 수계접착제, 핫멜트형과 반응경화형의 무용제형을 포함하여 65~89% 이상의 점유율을 확보하고 있으며, 앞으로도 환경적 측면을 고려할 때 용제형은 점차 줄어들 것으로 추측된다. 2006년도 세계 접착제 시장규모는 1,090만톤 규모로 금액으로는 334억불 수준이며 지역별로는 북미지역이 약 33%, 유럽과 아시아가 각각 약 26%를 차지하고 있다(표 2). 최대 시장인 미국의 경우 포장용 접착제 시장이 가장 큰 비중을 차지하고 있으며 자동차, 항공, 기계, 전기전자, 의료용 등과 같

표 2. 접착제의 지역별 시장규모 (단위: 억불, %)

지역	금액	비중
북미	119	33.3
서유럽	92	25.8
극동아시아	93	26.0
남미	9	2.5
기타	44	12.5
계	357	100

<출처: Frost & Sullivan사>



<출처: Frost & Sullivan사>

그림 2. 세계 도료시장의 지역/용도별 시장규모.

은 기능성 접착제 시장이 빠른 속도로 성장하고 있다. 한편, 국내 접착제산업의 총생산액은 13,000억원 정도이며(2005년 기준), 포름알데히드 수지계와 수용성 접착제가 약 70%를 차지하고 있으나 포름알데히드의 공해유발문제로 환경친화형인 수용성으로 대체되고 있는 상황이다. 하지만 핵심이 되는 접착제 무용제화 기술은 전무한 실정이며, 접착제 적용장치 기술 등의 개발도 초보적인 단계이어서, 외국에서 대부분을 수입에 의존하고 있는 실정이다.

3.2 국내외 도료시장의 동향

세계 도료시장의 규모는 2005년 292억 달러로, 연평균 3%의 증가율을 보이고 있으며, 2010년에는 338억 달러에 이를 것으로 예상되고 있다. 미국 도료시장의 규모는 2003년도에 180억불(146,100만 갤런)이며 기업체수는 600~650개가 있다. 이 중 대기업 10개사(4~30억불 규모)가 전체시장의 75%를 점하며 나머지 25%를 약 600여개사가 경쟁하고 있는 형태이다. 일본의 도료 산업은 판매금액 기준으로 1997년(8,000억엔)을 정점으로 성숙기에 접어들었으며, 최근 환경문제의 대두로 알키드수지계나 아크릴수지계의 상온경화형 등 휘발성 유기물질(VOC)을 함유한 도료 또는 도막성능이 시장의 요구를 따르지 못하는 제품은 수요가 감소하고 있으며 우레탄수지계나 에폭시수지계 등의 고품질 도료, 수계도료, 분체도료, 독성에 따라 Tin-free, Lead free, Tar-free, Isocyanate-free 등 휘발성 유기물질이 적은 환경대응형 도료가 증가하고 있다. 기타 아시아 지역은 꾸준한 경제 성장으로 도료의 소비량이 증가하고 있으나, 전 세계적인 환경오염 문제로 인해 많은 변형을 요구받고 있다(그림 2).

국내 도료업체는 2005년 430여개사에 이르고 있으나, 노루페인트(DPI), 금강고려화학(KCC), 건설화학(제비표 페인트), 삼화페인트, 조광페인트 등 5개사가 생산량의 60%를 차지하고 있으며, 상위 7개 업체 매출비중이 약 2조 7천억원 규모의 전체 내수시장(2006년)의 약 76%를 차지하고 있다. 또한, 국내시장이 포화상태에 접어들면서 수익성이 저하되고 있고, 도료 원재료 중 70~80% 정도를 차지하는 수지류와 용제류가 석유화학공정으로부터 유도 합성되기 때문에 환율 및 유가변동에 민감하게 작용하고 있다. 최근에는 가격경쟁력이 우수한 중국산 등도 가세하고 있는 실정이며, 특수도료에 사용되는 고기능성 특수원료 대부분은 일본과 유럽 등 해외에서 조달하고 있다.

3.3 국내외 난연제 시장의 동향

난연제 수요는 미국과 유럽이 세계의 60% 이상, 일본을 포함한 아시아 지역이 30%를 차지하고 있으며, 한국은 10% 정도를 점유하고 있다. 2000년도 세계 난연제 시장의 전체 규모는 100만 톤을 넘었으며, 이는 20억 달러에 달하는 규모이었고, 2004년 세계 난연제 수요의 70%를 차지하고 있는 북미 및 유럽시장 규모는 각각 49만 톤과 34.7만 톤이었고, 연평균 성장률은 유럽이 2000년~2007년까지 CAGR 4%, 미국이 2000년~2004년까지 5% 정도를 보여 왔다. 유럽의 난연제 화학시장이 2005년에 7억 1490만 달러의 수입을 얻었으며, 2012년에는 11억 1650만 달러의 수입을 달성할 것으로 예측하고 있다(출처: Forest & Sullivan사, 2001).

환경문제와 관련 논란의 대상이 되고 있는 브롬계 난연제가 대체물질의 미개발로 여전히 전 세계적으로 가장 큰 비율을 차지하고 있으며 Great Lakes, Albemarle, Dead Sea사 등이 시장을 주도하고 있으며, 대체물질 중 대표적인 인계의 경우 Akzo Nobel이 최대의 생산업체이다. 전 세계 인계 난연제의 생산구조는 표 3과 같다.

국내 난연제 사업은 1990년대 년 9%의 고성장으로 2000년 말 시

표 3. 세계 인계 난연제 생산/판매 규모(2003)

지역	생산수량(톤)	비율(%)	판매수량(톤)	비율(%)
일본	14,000	73.7	2,800	14.7
북미	500	2.6	△	-
유럽	2,500	13.2	△	-
아시아	2,000	10.5	16,200	85.3
기타	0.0	0.0	0.0	0.0
합계	19,000	100.0	19,000	100.0

<출처: 후지카메라연구소>

장규모는 100,000톤(2,180억원)이었고, 인계, 무기계의 일부로 총 수요량의 10% 정도가 생산 공급되고 있고, 나머지 90%인 할로겐계, 인계, 멜라민 유도체 등은 전량 수입하고 있다. 국내에서 사용하는 난연제의 55%가 브롬계이고, 멜라민 유도체는 6.7%인(400톤) 정도이지만, 국내 난연제 수요량의 약 90%가 수입되고 있으며, 종류별로 염소계, 브롬계, 멜라민 유도체는 100% 수입되고 있고, 인계는 약 75%, 무기계는 90% 정도가 수입되고 있다(출처: KISTI 심층정보분석보고서, 2002년).

3.4 국내의 석유첨가제 시장의 동향

2005년도를 기준으로 윤활유 시장의 50%는 오일메이저의 계열사가 차지하고 있으며, 주요 윤활유 첨가제 생산 기업은 Lubrizol사와 Edwin Cooper사이다. 그 밖의 대표적 윤활유 첨가제 생산업체로는 미국의 Amoco사와 고분자의 점도지수 향상제를 제조하는 Rohm & Haas사, 슬포네이트를 전문적으로 생산하는 Witco사 등이 있다. Lubrizol사는 전 세계 윤활유 첨가제 생산의 대략 1/3을 차지하고 있으며, 2005년 기준 Lubrizol사의 지역별 판매실적은 미국 37%, 유럽 29%, 라틴아메리카(중미 및 남미) 10%, 아시아 9%, 기타지역 15%으로 조사되었다.

국내 윤활유 시장은 시장진입이 자유로운 완전 경쟁시장으로 20~30개 업체가 난립해 있으며 윤활유 첨가제의 국내 제조업체는 거의 전무한 실정이다. 윤활유 제조업체로는 SK(주), GS-칼텍스, S-oil, 이수화학, 한국셀석유, 모빌코리아 등 주요 6대 업체가 시장의 80% 정도를 차지하고 있다. 또한, 원료의 대부분을 차지하는 윤활기유는 국내 기유와 수입기유를 상황에 따라 적절히 조정하여 구매하며 첨가제는 거의가 수입되고 있는 실정이다. 국내 첨가제 시장은 외국의 첨가제 제조업체가 최종 사용자인 정유회사를 상대로 공개경쟁 입찰을 통해 일정 계약기간 동안 납품하는 방식을 취하고 있으며 국내에서 자체적으로 첨가제를 개발하여 상용화하는 예는 극히 드물며 따라서 기술적으로 선진국에 비해 매우 취약한 상태이다.

4. 환경규제 대응을 위한 정밀화학 소재의 기술 개발 동향

4.1 무용제형 접착제

최근 세계 접착제 기술의 방향은 (가) 사용의 용이성, 안전성 등의 응용면, (나) 단시간 접착 등을 통한 에너지 절약, (다) 접착성능의 향상 및 용도 확대, (라) 특수기능을 부가, 강화한 기능성 등으로 전개되고 있다. 최근 지구환경의 중요성이 크게 부각됨에 따라 접착제의 사용형태도 용제형으로부터 수용성, 무용제형, 핫멜트형으로 바뀌는 추세이며, 국제사회에서 지구를 보호하기 위한 환경규제는 강화되고 있고, 작업자들의 작업환경에 대한 선호도가 높아지고 있으며, 인건비

의 상승, 소비자의 개성이 다양화되고 있기 때문에 접착제의 수요도 무용제형, 고기능성 접착제로 옮겨가고 있다. 또한, VOC 규제로 인해 무용제계의 비율이 증가하고 있으며, 향후 용제계가 차지하는 비중은 10% 미만으로 감소될 것으로 분석된다. Hot-Melt 접착제나 반응형 접착제 수요도 늘고 있는데, 무용제형 접착제인 Hot-Melt 접착제는 최근에 용도가 확대되고 있고, 특히 반응형 접착제 수요성장이 현저한 것으로 알려졌다. 반응형 접착제는 에폭시수지계가 주류를 보이고 있으며, 자동차, 전기·전자분야를 중심으로 성장하고 있다. 자외선(UV)경화형 접착제는 유리나 PC, 금속의 접착에 이용, 전기·전자분야에서 많이 사용되고 있다. 혐기성 접착제와 함께 사용해 정밀부품의 임시 정지용에도 응용이 확산되고 있다.

미국의 접착제에 대한 연구는 이미 수제와 Hot-Melt 분야에 대해 상당한 진척을 이루었으며, 현재 반응 경화형 무용제 분야에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. Elf Atochem North America는 co-polyamides로 이루어진 특수 Hot-Melt 생산라인을 보유하고 있으며, Monsanto에서는 환경친화성 아크릴 접착제기술을 이용해 자동차의 under-the-hood 라벨, pinstrip-ing, side molding 등에 적용되는 접착제를 생산하고 있다. Bostik에서는 higher-solid 폴리에스터 제품을 개발하였으며, Fielco Industries와 Morton은 환경 대응형 신규 아이템에 대한 투자를 강화하고 있다. 무용제형 방사선 경화형 접착제 분야에서는 3M이 의료용 접착제와 기능성 접착테이프 시장을 주도하고 있고, National Starch & Chemical은 팥섬유 및 유리 접착제에 핵심 기술을 보유하고 있다. 유럽은 선진 거대기업간 전략적 제휴, 기술의 아웃소싱, M&A 등을 통해 시장 및 기술의 독점이 가속화되고 있다. Elf Atochem사는 Findley, Laporte의 유럽 접착제 사업부분을 매입하고 Ato Findley를 설립 및 기능성 Hot-Melt 접착제, 기능성 실란트, foam 등을 생산하고 있으며 EVA, 에틸렌아크릴레이트유도체, 폴리부타디엔, 에멀전, 수지, 솔벤트 등의 원자재도 생산하고 있다. 신설 업체인 Ato Findley는 대부분의 접착제-실란트를 생산하고 있으며, Henkel은 접착제부분의 기술적 우위를 확보하기 위해 전자제품, 특수도료, 자외선치료 접착제, 의료기구 관련 접착제 분야에 경험이 풍부한 Loctite를 합병하여 환경대응형 접착제 개발에 박차를 가하고 있으며, 독일에 Unibond, Pritt sticks, Copydex 등의 접착제 생산설비를 보유하고 있는 것으로 조사되었다. 유럽의 접착제에 대한 연구는 방사선 경화형 접착제를 중심으로 무용제형 고기능성 접착제의 개발이 활발히 진행 중에 있다. 현재 20~25개의 방사선 경화형 접착제 생산업체가 있으며, 그 중 독일의 Henkel은 Loctite를 매입한 후 이 분야의 세계 시장을 주도하고 있다. BASF는 라벨과 테이프에 사용되는 감압/타미네이션 접착제 시장의 선두주자로 있으며, huntsman advanced materials은 광전자 및 DVD 분야에서 두각을 나타내고 있다. 일본의 무용제형 접착제의 연구동향은 용제계에서 수계로의 전환이 되고 있으며, 그중 수성접착제는 용제형 접착제를 대체하면서 시장을 넓히고 있다. Hot-Melt 접착제나 반응형 접착제 수요도 늘고 있는데, 특히 반응형 접착제 수요성장이 현저한 것으로 알려졌다. 자외선(UV)경화형 접착제는 유리나 PC, 금속의 접착에 이용, 전기·전자분야에서 많이 사용되고 있으며, Three Bond, Kyoritsu Chemical는 현재 세계 시장의 1/3 이상을 공급하고 있다. 최근 Dainippon Ink & Chemicals(DIC)는 네덜란드의 Eques Coatings(Philips Electronics의 코팅 사업부)를 매입하여 광디스크 접착제 시장에 뛰어들었다(표 4).

표 4. 북미, 일본의 접착제 제품별 생산 현황(2005) (단위: 천톤, %)

종류	북미		일본	
	생산량	비 중	생산량	비 중
천연고분자	145	4.7	-	-
수계 폴리머	50	1.6	26	2.7
포름알데히드계	-	-	285	29.0
용제계	452	14.7	55	5.7
핫멜트	643	20.9	107	10.9
반응형	215	7.0	108	11.0
분산형/에멀전	1,460	47.4	311	31.7
기타	114	3.7	88	9.0
계	3,079	100	980	100

<출처: Cischem. Com Co., Ltd.>

반면, 국내 접착제 제품의 기술수준은 범용제품의 경우 대부분 외산 및 국산 대체 주·부원료를 사용하여 선진국 제품 대비 기능, 접착력, 적용공정 및 품질안정성 등에서 동등하다. 하지만 기능성 특수 용도용 접착제의 기술수준은 선진국 대비 연구개발의 초기수준이다. 이처럼 국산접착제의 품질 및 기술수준이 선진국 수준에 미치지 못하는 주요인으로는 업체가 대부분 영세하여 국산 주·부원료 부재, 독자 신조성 설계능력 부족, 향후 유망 item과 시장수요 예측 능력의 결여 등이 접착제 분야의 신제품 개발연구가 부진하기 때문이다. 접착제는 수지, 촉매, 경화제, 첨가제 등을 배합하여 제조되는데, 국내 제조업체들은 이들 구성요소의 일부 또는 전부를 수입하여 배합·생산하고 있으며, 핵심기술인 수지합성기술 및 경화제, 촉매, 접착제 적용장치 기술 등의 개발은 미흡하기 때문에 배합기술 및 생산기술은 어느 정도 기술축적이 이루어지고 있으나, 기능성 제품의 고부가가치 내수시장이 확대되어도 우리의 기술로 대처하지 못하고 있는 형편이다.

4.2 친환경 도료기술

페인트 시장에서 범용제품으로 승부수를 띄우는 시절은 지난 지 오래로, 페인트 제조 기업들은 저마다 신기술·신제품을 내세우며 Blue Ocean 개척에 열을 올리고 있다. 수도권 대기환경 보호법에 대비해 친환경에 관한 신기술뿐만 아니라 첨단 공업용 도료까지 폭을 넓히고 있는 실정이나 아직 일본, 유럽에 비하면 그 수준이 낮다. 그러나, 국내 maker에서도 최근에 high solid형 상도도료나 수계 BaseCoat를 채용, 검토하고 있다. 지금의 환경보존활동의 추이를 생각하면 가까운 장래 국내에서도 수계 BaseCoat가 주류가 될 것으로 예측된다.

일반적으로 도료의 구성성분이 휘발성 유기 용제에 의해 운반되어 도장되기 때문에 도장 시 휘발성 유기용매가 대기 중 방출로 인한 대기오염의 원인이 되고 있다. 그 결과 매년 전 세계에서 도료에 의한 휘발성 유기용제 방출량은 360,000톤으로 추정된다. 최근 환경보호의 명제 아래 화학물질을 취급해야만 하는 도료 및 도장에 있어서 VOC (Volatile Organic Compound)에 대한 미국과 유럽 각국의 법적 규제, PRTR(Pollutant Release and Transfer Registers, 환경오염물질의 배출 및 이송목록제도)의 법제화 등 환경 대응형 도료 기술의 중요성이 높아지고 있다. 또한, 대기오염 결과 산성비는 기존의 도막 물성에 보다 우수한 내산성의 개선 등이 요구되는 새로운 고분자 가교 시스템 개발 등이 절실하게 요구되고 있다. 따라서, 선진국에서는 도료 기술의 개발방향은 기존 용제형 도료를 하이솔리드(high solid), 수계, UV도료 및 분체화로의 개발이 진행되고 있다. VOC규제 대응을 위해 고안된 기술로서 하이솔리드 도료의 개발이 성행하였으며, 그 중

표 5. 유럽 및 북미의 향후 도료의 기술개발 방향

		2006년	2008년
OEM	ED	Pb Free CED/CED	Pb Free CED
	Primer Surfacer	MS W/B	W/B PD
	Basecoat	W/B	W/B
	Clear	MS, W/B, PD	HS, W/B, PD
REFINISH	Primer Surfacer	HS, W/B(일부채용)	W/B
	Basecoat	HS, W/B(일부채용)	W/B
	Clear	HS(2K)	HS(2K), W/B, UV
비고	Pb: 납, CED: 양이온 전착도료 W/B: Water Borne(수성도료), PD: Powder Coat(분체도료) MS: Middle Solid, HS: High Solid		

PPG는 최근에 수계도료개발을 완료하여 실제 라인에 적용하고 있으며, Du-Pont도 수계도료생산을 완비하고 미국과 일본공장에서 동시에 수계도료를 생산하고 있다. 이미 범규제가 까다로운 독일을 중심으로 활발히 적용되고 있는 실정이다(표 5).

유럽에서는 저고형분의 CAB-polyester형 BaseCoat로부터 단번에 수계 BaseCoat로 이행하였다. 이것은 유럽에서의 법 규제가 독일 TA-LUFT시행에 의해 급격히 진전한 것 및 유럽에서는 종래의 metallic계 BaseCoat가 갖는 silky한 metallic감(感)이 선호되어 하이솔리드형 도료는 미국을 중심으로 개발되고, 수계 BaseCoat는 유럽을 중심으로 개발되었다고 할 수 있다. 또한, 무용제 타입인 분체 PCM도료와 100% 고체 타입 액체 PCM도료 및 수용성 PCM 도료가 검토되고 있다. 이 중 분체 PCM용 도료는 이미 생산이 되고 있으며 수용성 PCM용 도료도 유럽에서 먼저 도입하였으나 기존의 유성도료에 비해 표면의 levelling성, 광택, 색상 제한 등의 문제로 사용량이 극히 저조한 상태지만, 최근에는 100% 고체 타입 액체 PCM 도료의 개발이 진행되고 있는 실정이다. 환경문제와 관련하여 인체에 무해한 무독성 방청 primer개발 뿐만 아니라 국내에서는 사용량이 많지 않지만 일본, 유럽 등에서 많이 사용되고 있는 plastic sol 제품이 환경 문제로 인하여 후막형 polyester도료 타입으로 개발이 진행되고 있다.

일본의 도료 산업은 최근 환경문제의 대두로 알키드수지계나 아크릴수지계의 상온경화형 등 휘발성 유기물질(VOC)을 함유한 도료 또는 도막성능이 시장의 요구를 따르지 못하는 제품은 수요가 감소하고 있으며 우레탄수지계나 에폭시수지계 등의 고품질 도료, 수계도료, 분체도료, 독성에 따라 Tin-Free, Lead free, Tar-free, Isocyanate-free 등 휘발성 유기물질이 적은 환경대응형 도료는 증가하고 있으며, 일본 도료업계에서는 2006년 4월 1일에 개정된 대기오염방지법이 시행됨으로써 휘발성 유기물질 배출이 적은 수계도료, high-solid계 도료, 분체도료 등으로 제품을 바꾸고 있는 중이다. 환경대응형 도료로서 오오타나도료는 종래의 용제 타입 도료와 동등 이상의 마무리감과 표면질감을 실현하면서 PRTR 해당 각종 화학물질을 포함하지 않는 환경대응형의 수성 도료를 개발했다. 이것은 일반적인 2액 우레탄도료와 비교하여 휘발성 유기화합물(VOC)배출량을 1/3 이하로 대폭적으로 저감할 수 있는 환경대응형의 수성도료로서, 신 도료는 수성 우레탄수지를 베이스로 라인도장에 있어서 건조 작업성과 환경 문제를 극복할 수 있는 도료이다. 오리진 전기에서는 자외선 경화형 소프트필도료 개발에 세계최초로 성공하여, 현재 제품을 적극적으로 시장에 투입하고 있다. 이 표면 가공 기술은 고속의 효

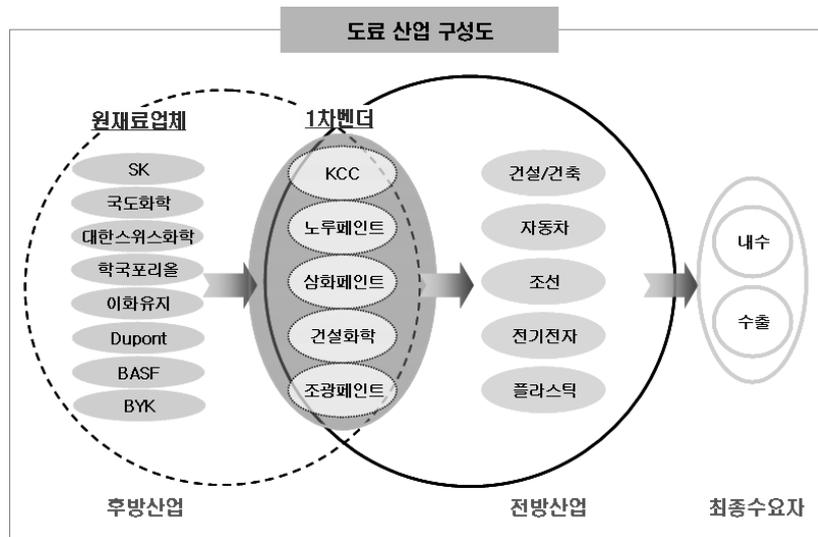


그림 3. 국내 도료산업의 전후방 연관효과.

율이 좋고 제품이 고품질로 환경보전에도 유리하는 등의 특징이 있어 광범위한 분야로 이용할 수 있는 기술이다. 다이산화화에서는 하도에서 상도까지 전 시스템이 수성타입이며, VOC제로의 환경적합성과, 용제계와 동등한 품질을 발휘하는 금속용 상온건조형 도료 개발이 성공하였다. 또한, 대일본도료에서는 VOC 배출규제관련 대기오염방지법 발표에 따라 독일의 자동차 플라스틱용 도료사와 기술 제휴하여 수성도료 기술 도입을 결정하는 등 환경대응형 도료의 개발 및 기술 습득을 하고 있는 것으로 조사되었다.

국내 도료 산업은 전 사회영역에 걸쳐 있고 특히 선박, 자동차, 가전, IT 관련 산업의 호황과 발전과 더불어 성장하고 있으나, 주재료는 외국계 기업으로부터 수입에 의존하고 있는 실정이다. 국내 도료산업의 구성도는 그림 3과 같다.

국내의 도료 기술 수준은 선진국과 비교하여, 환경 친화적인 요소에서 매우 초보적인 단계라 할 수 있으며, 그 원인은 원료의 개발 및 응용 등이 선진 각국에서 이루어지고 있으며 시장성이 국내 현실에는 맞지 않기 때문이라 할 수 있다. 그러나, 점차 국내 도료메이커들도 환경 및 기능성에 초점을 맞추어 연구, 개발에 투자를 열심히 하고 있어 선진 각국과의 격차는 조금씩 줄어든다고 전망한다. 국내의 도료 중 기술 개발이 빠른 분야는 UV 도료 분야로 환경 친화적이면서 국내의 도장 산업 성격에 적합하여 매년 시장 확대를 이루어 왔다. 목공용 UV 도료의 기술 수준은 선진 각국에 근접하고 있으며, 기능성 및 소비자의 요구에 맞는 다양성에 있어서는 선진 각국을 앞서고 있는 것으로 나타났다. 다만, 원료 및 기계 설비적인 문제에 있어서 공급원이 선진 각국이라 최근 기술의 공개 및 이전을 매우 꺼리고 있어 객관적인 비교가 곤란하다고 판단된다.

4.3 비할로겐 난연제

최근 국제적인 환경규제는 브롬 내연제를 포함하는 플라스틱은 사용된 전기전자 장비로부터 제거되어 분리되어 폐기되어야 한다는 WEEE(Waste Electrical and Electronic Equipment)와 전기전자 장비에서 해로운 물질의 사용을 제한하는 RoHS(Restriction of the Use of Certain Hazardous Substances in Electrical and Electronic Equipment) 지침은 전기·전자 제품에 어떠한 브롬화물의 사용도 허용하지 않으며, 베이브렌드 FR(Bayblend FR) 및 Makro-

lon 급의 내연제는 브롬, 염소 및 안티몬이 사용될 수 없다. 유럽연합 전역에서 전기·전자기기를 대상으로 2006년 7월에 시행된, RoHS 지령에 의해서, 플라스틱 난연제로 이용되어 온 polybrominated-biphenyl(PBB), polybrominated diphenyl ether(PBDE)가 규제 대상 물질이 되었고, 가전제품 메이커, 전자부품 메이커에 의한 대체제 탐색이 본격화되고 있다. 유럽 전역에 걸쳐 난연제(flame retardant) 화합물들은 할로겐 제품들과 특성이 유사하고 가격경쟁력이 있는 비할로겐계 신제품과 친환경제품으로 이동해가고 있다.

현재, 상업화되어있는 비할로겐 첨가제(난연제)는 인산 에스테르(TPP), 적인, 축합 인산에스테르(RDP) 등의 인계 난연제로서, 이들은 고분자 소재에 물리적으로 혼합해 사용한다고 하는 점에서 해결해야 할 많은 과제를 안고 있다. 즉, (가) 인계 난연제는 액상 타입이 많기 때문에 제품의 기계적 강도, 내충격성을 저하시킬 가능성이 있으며, (나) 용이하게 가수분해하기 때문에 제품의 내수성에 문제가 있으므로, 절연성이나 내수성이 높게 요구되며, (다) 화재가 발생하기 쉬운 프린트 배선 기판이나 전자재료 등이나, 고내열성이 필요한 가공 조건의 수지들에서의 적용이 어렵고, (라) 장기간에 걸쳐서 인 화합물이 서서히 배어 나와 환경 호르몬 오염의 우려가 있다. 기존의 제 1세대 인계 비할로겐계 난연제인 TPP(트리페닐포스페이트) 등의 모노포스페이트형 개발은 종료되어 기술적 과제는 없지만 내수성, 내열성, 전기특성의 향상이 요구되고 있으며, 수지 자체에 악영향을 주지 않는 제품이 요구된다. 또한, 열경화성 수지인 에폭시수지, 폴리에스테르수지, 우레탄수지의 주체나 경화제에 인계 화합물을 사용하는 2세대 제품인 축합형 RDP(테소시놀디포스페이트) 등이 개발되어 출시되고 있다.

유럽 전역에 걸쳐 내연제(flame retardant) 화합물들은 할로겐이 없는 제품으로서 할로겐화 제품들과 비교해서 특성이 유사하고 가격 경쟁력이 있는 신제품과 친환경제품을 사용하려고 한다. 그러나, 인을 기반으로 하는 내연제(phosphorous-based flame retardant)는 가격이 비싼 대체제이기 때문에 가격 효율적인 대체 재료를 개발하기 위한 연구개발에 어려운 점이 있다. 유럽과 미국에서 시장 참여자들은 엄격한 법률제정을 지키면서 이들 수요를 만족할 수 있는 수단을 발견하기 위한 노력을 계속하고 있다. 2007년 유럽 FLARETPOL

(할로젠이 첨가되지 않은 고성능 내연 폴리프로필렌의 혁신적이고 경제적인 생산기술 개발) 프로젝트에서는 유럽연합으로부터 지원을 받으며 자동차, 항공기 및 선박의 내장재 재료인 폴리염화비닐(PVC)을 새로운 재료로 대체하기 위해 수산화마그네슘 입자가 충전된 폴리프로필렌 기반 내연 플라스틱의 문제를 해결하기 위한 연구를 수행하고 있다. 또한 환경 문제에 따른 내연 제품의 비할로겐화와 더불어 재활용 문제가 크게 대두되고 있으며, 최근 인계 난연제의 포스핀 가스 발생 등의 유해성도 논란의 대상이 되고 있어 비할로겐계의 연구는 계속 진행 중이다. 일본에서 사용되는 인계 난연제는 TCPP, CR-530이 주종이고 연간 수요는 4,000-5,000톤 가량이며, TCEP는 사용치 않는다. 난연제 최대 생산국이며, 최대 관련 특허를 출원하고 있는 일본의 비할로겐 난연제의 기술 개발은 인-질소계 난연제(폴리포스파젠류의 고분자형, 트리아진계 고분자형의 난연제) 학계, 산업계의 관심을 집중하고 있으며, 일본공업화학 P-C 결합형 난연제에 큰 관심을 보이고 있다.¹ 미국에서는 비할로겐계 난연제에 많은 연구 개발을 하지는 않고 있으나, 질소-인-할로젠 난연제,² 1,3,5-triazine의 polyphosphate salt,³ 질소-인 phosphazene의 개량형⁴ 관련 기술 개발을 하고 있다. 또한, 무기계 난연제의 개발을 위한 노력이 많이 보이고 있는데, 무기입자를 고분자형 난연제로 코팅한 초소형 입자,⁵ 파우더형 난연제의 제조방법,⁶ 미립자 타입⁷ 등의 기술들이 출원되었다. 일본의 산업기술종합연구소는 플라스틱 골격 내에 비닐 인(P)류를 직접 첨가하여, 안정도가 높은 결합을 실현시킴으로써, 인(P)류의 첨가량을 줄이면서 난연화 효율을 향상시키는데 성공하여, 종래의 인계 난연제가 안고 있었던 문제를 극복하였고, 이 방법을 이용한 반응성 인계 난연제에 대한 연구들이 진행되고 있다. 비할로겐계 난연제의 주류인 인계 난연제는 고분자 수지에 첨가형 및 반응형으로 복합화되어 연소시 수지의 표면에 탄소막을 생성시켜 화염의 진전과 착화를 막는 기술이다. 그러나, 인을 기반으로 하는 난연제는 가격이 비싼 대체재이기 때문에 가격 효율적인 대체 재료를 개발하기 위한 연구개발에 어려운 점이 있다. 유럽과 미국에서 시장 참여자들은 엄격한 법률제정을 지키면서 원재료와 에너지 가격인상의 위험도 직면하면서 이들 수요를 만족할 수 있는 수단을 발견하기 위한 노력을 계속하고 있다.

고분자 수지에 난연성을 발현시키는 난연제별 용도는 표 6과 같다.

표 6. 난연제별 적용 수지 및 용도

구분	염소계	브롬계	인계	안티몬계	Al(OH) ₃	멜라민	비고
ABS		○		○			(전기전자) 기기장치
Engineering plastics	○	○	○	○			건축, 수송용, 전기전자산업
Epoxy resin		○			○	○	PCB
Polyester	○	○			○		건축, 해양, 전자
Polyolefin	○	○		○	○	○	전기전자, 필름, 와이어, 케이블
Polystyren		○		○	○		절연물, 하우징
Polyurethane		○	○		○	○	수송, 가구, 냉장고, 절연물
PVC	○	○	○	○	○		수송, 가구, 건축, 케이블

<출처: SRI, Chemical Economics Handbook>

표에서 볼 수 있듯이 인계 난연제의 용도는 폴리우레탄, PVC, 일부 엔지니어링 플라스틱으로서 사용에 한계가 있어서, 염소계, 브롬계 및 안티몬계 난연제를 대체할 수 있는 난연제의 기술 개발이 필요하다. 일본에서는 비할로겐 난연제를 위한 반응성 인계, 올리고머형 인산 에스테르계, 질소-인계, 실리콘계, 보론계, 무기계 등의 연구를 진행하고 있다. 일본국내업체는 일본국내에서 생산하고 주요 용도인 OA 정보기기 생산량이 많은 지역(중국, 대만)으로 수출한다. 아시아에서 수요가 확대되고 있기 때문에 현지 생산을 개시한다. 유럽위원회는 화기안전 및 관련된 안전에 대한 수요를 확고히 하므로, 다양한 최종 응용제품들에 난연제를 첨가하는 RoHS 규제 및 난연규제에 의해 환경친화 특성을 가진 내연 첨가제의 개발 분야가 미래에는 더욱 강화될 것이다.

국내는 전기, 전자 산업용 비할로겐계 난연제에 대한 기술이 가장 많은 관심을 가지고 있다. 국내의 기술개발은 주로 무기계, 유기-무기 복합화 및 수입 인계 난연제를 가공하여 난연수지 조성물을 제조하여 전기 및 전자기기용의 수지, 도료, 접착 수지에 난연화를 구현하여 제조 공급하는 방법을 중심으로 이루어져 왔다. 2006년의 RoHS 환경규제의 발효를 전후로 친환경 반도체 봉지재(EMC) 수요가 크게 늘면서 제일모직 KCC 동진제미캠 등 국내 EMC 업체들도 부가가치가 높은 '그린' 제품 비중을 높여가고 있다. 친환경 EMC 수요의 증가로 EMC 가격이 증가하는 현상도 빚어지고 있으며, 첨단 반도체의 경우 친환경 공정 도입 비율이 이미 100%에 달하고 있다. 국내 사용되는 인계 난연제는 TCEP, TCPP, CR-530, FM-642 등이고, 인계의 난연제의 국내수요는 2006년 연간 2,200톤 가량으로 연질 폼, PU에 주로 사용하고, 수출용 자동차에 난연제를 사용하고 내수용에는 사용치 않는다. 성보화학이 TCEP, TCPP를 1,700톤 생산하고, 수입되는 CR-530(일본), FM-642 등이 500톤이다. 성보화학이 SFR-300을 생산하여 수입 CR-530(일본)을 일부 대체하고 있다. 국내의 전기, 전자, 반도체 산업에 난연소재를 공급하고 있는 대표적인 회사인 제일모직의 경우 비할로겐 난연제의 개발보다는 주로 인계 또는 인-질소계 난연제를 수입하여 난연 조성물 특허를 많이 출원하고 있다. 국내에서 2001~2006도에 수행된 난연소재 관련 차세대핵심환경 수평과제를 분석하면 무기계(나노입자, 나노 유기 복합소재) 난연제를 위주로 연구개발되어 왔음을 알 수 있다. 최근 들어, 코오롱 및 송원산업 등과 같이 유기인계 반응형의 난연물질 자체를 개발하여 특허를 출원하여 시장에 진출하는 등 적극적으로 대처해 나가는 방향으로 진행되고 있다.

그러나, 2002년 분석(KISTI 심층정보 분석보고서)에 의한 국내에서 사용하는 난연제의 55%가 브롬계이고, 멜라민 유도체는 6.7%인(400톤) 정도 이지만, 국내 난연제 수요량의 약 90%가 수입되고 있으며, 종류별로 염소계, 브롬계, 멜라민 유도체는 100% 수입되고 있고, 인계는 약 75%, 무기계는 90% 정도가 수입되고 있다. 한국의 산업에서 가전제품 및 전자부품 분야의 산업 비중이 크고, 특히 반도체 산업과 관련한 반도체용 봉지재 부분의 난연성에 대한 기술이 많이 요구되고 있고, 섬유, 도료, 접착제 용도의 난연제의 기술개발에 대한 관심이 고조되고 있다. 전기전자 산업에서는 삼성전자, LG전자 등과 협력업체들이 RoHS 규제에 준해 제품을 수출 판매하고 있다. 또한 국내의 소방법규가 2006년 5월부터 유럽수준으로 강화되어 난연성 건축자재와 난연성 섬유의 사용을 의무화 및 규제하고 있어서 시장 확대가 예상되고 있다. 국내의 비할로겐 난연제는 인산 에스테르 및

테트라브로모비스페놀-A 등의 원료를 수입 가공하여 판매하는 경우가 가장 많고, 또한 제일모직에서 반도체, 디스플레이, 전기전자 기구용 난연 수지 개발을 가장 많이 시도하여 많은 특허 출원을 하고 있으나, 특허 경향은 난연제 자체의 개발보다는 난연수지 조성물의 가공, 표면처리, 기존 복합제의 복합적인 사용으로 상승효과의 극대화를 시도하는데 관심이 많다. 또한, 인계 난연제의 난연 특성 및 경제적 측면으로 기존 브롬계 난연제 대체가 어려워 고분자 올리고머형 인계 난연제가 개발되고 있다. 기존의 제 1세대 비할로겐 난연제인 인산 모노포스페이트형은 내수성, 내열성, 전기특성의 향상이 요구되고 있으며, 산업적으로 다양한 고분자 재료의 용도에 따라 첨가제의 이동 및 추출에 의한 제품의 불량, 기계적 물성의 저하 및 독성 유발 등이 발생되어 수지 자체에 악영향을 주지 않는 제품이 요구되고 있다. 또한, 열경화성 수지인 에폭시수지, 폴리에스테르수지, 우레탄수지의 주재나 경화제에 인계 화합물을 사용하는 2세대 제품인 축합 올리고머형 RDP(레소시놀디포스페이트) 등이 개발되고 있다. 최근의 전기 전자 산업용 내열성 엔지니어링 수지의 고온 조건에서의 가공성, 내열성과 난연성을 만족시키는 난연제가 급속히 요구되고 있으며, 환경문제에 따른 고분자 재료의 회수 및 재활용 때문에 고도의 독성 가공조건에 적합한 비할로겐 난연제의 원천 개발이 요구된다.

국내에서 사용되고 있는 제 1세대 비할로겐 난연제인 인산 모노포스페이트형은 수입되거나 해외의 기술을 도입하여 일부 생산되고 있다. 인산 모노포스페이트 난연제는 내수성, 내열성, 전기특성의 향상이 요구되고 있으며, 산업적으로 다양한 고분자 재료의 용도에 따라 첨가제의 이동 및 추출에 의한 제품의 불량, 기계적 물성의 저하 및 독성 유발 등이 발생되어 수지 자체에 악영향을 주지 않는 제품이 요구되고 있다. 또한, 열경화성 수지인 에폭시수지, 폴리에스테르수지, 우레탄수지의 주재나 경화제에 인계 화합물을 사용하는 2세대 제품인 축합 올리고머형 RDP(레소시놀디포스페이트) 등이 해외에서 개발되어 국내에서 수입하여 수지 조성물로 개발되어 특허 출원되고 있다. 최근의 전기 전자 산업용 내열성 엔지니어링 수지의 고온 조건에서의 가공성, 내열성과 난연성을 만족시키는 난연제가 급속히 요구되고 있으며, 환경문제에 따른 고분자 재료의 회수 및 재활용 때문에 고도의 독성 가공조건에 적합한 비할로겐 난연제의 원천 개발이 요구되지만, 국내에서 유통되고 있는 난연제는 일부 국내에서 제조되고 있지만 대부분이 수입에 의존하고 있는 실정이며 특히, 현재 시장제품에 적용되고 있는 비할로겐계 난연제는 신뢰성 문제로 대부분이 수입품을 사용하고 있다. 비할로겐계 인계 난연제는 인산에스테르계로서 주로 중국에서 저가로 국내 도입되고 있으나 내열성이 부족하여 적용범위가 적으나, 고내열성 올리고머형 축합 인계 합성 및 적용기술은 현재 동종 및 유사기술이 소수 존재하지만 국가적 차원의 지원이 필요한 분야이다. RoHS 등 환경 규제가 현실화되면서, 첨단 반도체의 경우 친환경 공정 도입 비율이 이미 100%에 도달하면서, 친환경 제품은 공정 기술 및 소재 등의 문제로 기존 제품에 비해 가격이 높아지면서 친환경 EMC 수요는 늘어나고 있다. RoHS 발효를 앞둔 2006년 경부터 국내의 친환경 반도체 봉지재(EMC) 수요가 크게 늘면서 제일모직·KCC·동진세미켐 등 국내 EMC 업체들도 부가가치가 높은 '그린' 제품 비중을 높여가기 위해 시장 진입하였다. 제일모직·KCC·동진세미켐 등 국내 EMC 업체들도 부가가치가 높은 '그린' 제품 비중을 높여가고 있다. 제일모직은 무연 제품과 브롬-안티몬 등을 함유하지 않은 난연 제품을 개발, 2005년 부터 매출이 발생하기 시작했으며, 동

진세미켐은 국내 대형 후공정 업체 및 중국·대만 등 해외 시장에 공급하고 있으며 국내 주요 반도체 업체에도 승인을 받고 공급을 진행하고 있다. KCC도 비할로겐 제품의 수출에 주력하고 있으며, 다른 기업들도 이에 참여하기 위한 움직임을 보이고 있다. 국내의 비할로겐 난연제의 개발은 코오롱에서 반응형 유기인계 난연제를 개발후 특허를 취득하여 ABS, PS, PP 등의 수지에 변색방지, PP 등의 내열안정제, 에폭시, 페놀수지의 담색화제 및 난연제의 용도로 판매하고 있다. 최근, LS전선은 2007년 11월 무연(Lead Free) PP 레진에 변성수지, 인계 난연제 및 가공 활성제 등을 사용한 복합재료로 난연·비할로겐 특성을 지닌 난연 및 내마모 특성이 우수한 폴리프로필렌(PP) 절연소재를 개발하여 전선 케이블에 사용할 수 있게 되었다. 삼성전기는 2006년 5월 인(P)계열의 난연제를 사용한 친환경 PCB 양산에 돌입했으며, FCCL 업체인 한화종합화학은 RoHS가 제시한 할로겐 함량 900 ppm 이하 수치를 준수하면서 3층 FCCL에 사용되는 접착제 제품을 개발 생산하고 있다. 도레이 새한은 할로겐프리 3층 FCCL 개발을 마쳤으나, 3층 FCCL보다 고가이나 접착제를 사용하지 않는 친환경적인 칩온필름(CoF)용 2층 FCCL 시장에 진출하였으며, 송원산업은 2007년 10월 비할로겐 인계 난연제 3종을 출시하였다. 최근의 고내열성 비극성의 질소-인 복합 난연제는 일본에서 활발히 연구되고 있으나 국내에서는 (주)두본에서 멜라민포스페이트 유도체에 대한 기술 개발외에는 이에 대한 연구가 거의 이루어지지 않고 있어 이에 대한 원천기술의 개발 및 범용 PP, ABS, PC, PA 및 엔지니어링 플라스틱에 대한 적용기술이 시급한 상황이다. 반도체, 전기·전자 재료의 비할로겐-비인계 난연제로서의 친환경 고내열 3차원 고집적 패키지 신소재 및 친환경적 자기 소화성 반도체 소자 봉지재의 개발은 일본, 미국 등지에서 연구가 되고 있고 일부 상용화되어 국내에 도입되고 있는 실정으로 차세대형 원천 물질 제품개발이 시급하다.

4.4 환경유해물질 저감형 석유첨가제

최근 지구온난화, 대기오염, 에너지자원의 보존에 대한 관심이 증가되면서 국가차원의 규제도 강화됨에 따라 대체에너지 개발기술, 오염물 배출 저감기술 및 연비향상 기술개발 등이 더욱 절실히 요구되고 있다. 자동차의 연비향상과 유해물질 배출저감을 위해서는 자동차의 경량화 및 엔진개발 기술과 함께 윤활유의 성능개선이 매우 중요하며, 윤활유의 성능은 기유의 선택과 첨가제 배합기술에 의해 개선될 수 있으나 첨가제를 사용하는 것이 가격적으로 저렴한 방법이다. 국내의 자동차 오염물질 배출규제는 선진국과 거의 동등한 수준으로 강화되고 있으며 자동차기술도 연비향상 및 오염물 배출 저감기술의 측면에서 거의 동등한 수준을 유지하고 있다. 이러한 규제에 대응하면서 자동차의 주행성능, 안전성, maintenance 등 소비자가 요구하는 사항에 대해 고성능화가 지속적으로 진행되고 있으며 윤활유 및 연료유의 성능도 지속적으로 개선되고 있다. 향후에도 자동차용 윤활유의 가장 큰 목표는 자원 활용과 환경 보호, 고객 만족이 될 것이다. 이들을 가지 목표는 윤활유에 의한 자동차의 연비향상, 배기가스 정화장치에 미치는 영향의 최소화, 고온 사용한계의 확대, 윤활유의 유효 사용기간 연장 등으로 표출된다. 이를 위해서는 기유의 고급화와 함께 윤활유첨가제의 기술적 진보가 필수적이며 특히 엄격한 배기가스 규제를 만족하기 위해서 인(P) 화합물과 황(S) 화합물을 대체하는 것이 중요하다. 첨가제 대체를 통해 마찰저감에 의한 연비향상과 윤활유의 수명연장을 동시에 달성하기 위해 바이오 오일자원을 활용한 친환경적인 윤활유첨가제 개발기술은 매우 중요하다. 첨가제의 종류

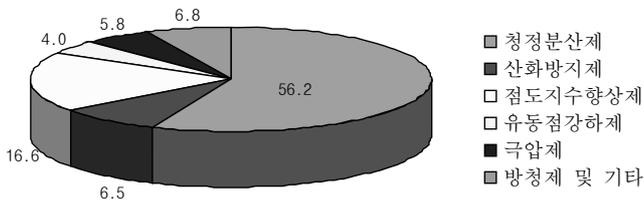


그림 4. 첨가제의 종류 및 소비량(%).

및 소비량은 그림 4와 같다.

윤활유에 의한 성능개선으로는 주로 연비향상을 위해 저점도화 및 마찰저감 효과가 강조되고 있으며 엔진의 가혹한 사용조건에 견딜 수 있는 열 및 산화안정성이 강조되고 있다. 특히 첨가제에는 배기가스 저감을 위한 삼원촉매 피독물질로 인화합물의 함량을 줄이는 노력과 디젤엔진의 DPF 막힘현상을 초래하는 회분의 생성을 줄이고자 노력이 크게 요구되고 있다. 대부분의 자동차에는 배기가스 저감을 위해 삼원 촉매장치가 부착되어 있으며 촉매의 성능저하는 배기가스 배출로 직결되므로 자동차 업계나 윤활유 업계에서는 촉매성능유지를 위해 많은 노력을 기울이고 있다. 한 예로 윤활유에 마모방지제 겸 산화방지제로 사용하는 ZDDP(zinc dialkyldithiophosphate)는 엔진 내부에서 분해되면서 인화합물이 발생되며 이는 촉매의 피독현상을 일으켜 촉매의 수명을 단축시킨다. 따라서 윤활유에 인 함량을 ILSAC GF-1에서는 0.12%, GF-2, GF-3에서는 0.10%로 억제하였으며 2004년 적용한 ILSAC GF-4에서는 인의 함량을 0.05%로 대폭 줄이고자 하였으나, 촉매의 열화는 ZDDP의 양 뿐 아니라 금속계 청정제(황산화물)의 함량에도 영향을 받으며 또 열이나 산화에 의한 영향도 있으므로 단순히 인의 농도만 규제하는 것으로 해결할 수 없다는 의견도 있어 최종적으로 0.08%로 결정되었다. ZDDP는 마모방지제 및 산화방지제로서 매우 우수한 성능을 지닌 첨가제이므로 이를 대체할 첨가제의 개발이 세계적인 연구개발의 관심사이다.

외국에서는 윤활유의 성능을 향상시키기 위해 적절한 기유의 선택과 첨가제 배합기술을 개발하여 서로 병행시켜 연구를 진행 중이며 그 중에서도 첨가제를 사용하는 것이 가격적으로 저렴한 방법이므로 주로 첨가제 개선에 많은 노력을 기울이고 있다. 윤활유에 의한 성능개선으로는 주로 연비향상을 위해 저점도화 및 마찰저감 효과가 강조되고 있으며 엔진의 가혹한 사용조건에 견딜 수 있는 열 및 산화안정성이 강조되고 있다. 특히 첨가제에는 배기가스 저감을 위한 삼원촉매 피독물질로 인화합물의 함량을 줄이는 노력과 디젤엔진의 DPF 막힘현상을 초래하는 회분의 생성을 줄이고자 노력이 크게 요구되고 있다. 실제적으로 자동차 제작업체에서는 새로운 윤활유 규격을 제정하거나 기존규격의 개정을 통해 이러한 요구사항들이 반영되도록 유도하고 있다. 구체적인 예를 들면 일본과 미국이 공동으로 제정하는 ILSAC GF3 규격개발을 들 수 있다(그림 5, 6). ILSAC GF3 규격의 개발은 1996년 미국 자동차공업회(AAMA) 측에서 2000년 이후에 개발되는 엔진에 적합한 가솔린 윤활유를 요구함으로써 시작되었으며 SAE(미국 자동차 기술학회)에서 검토한 결과 윤활유의 신유와 사용유 모두에서의 연비 개선이라든가 고온피복물 방지성, 기포방지성의 향상, 오일소모의 억제 등이 향후 엔진성능 발휘에 도움이 될 것이라는 결론을 내림으로써 개발의 본 궤도에 오르게 되었다. ILSAC GF3 규격은 기존의 ILSAC GF2에 비해 연비개선 효과가 크고 배기가스 정화시스템의 보호측면에서 유리하며 전반적인 윤활유의 성능이 많이 향상되는 특징이 있다. 특

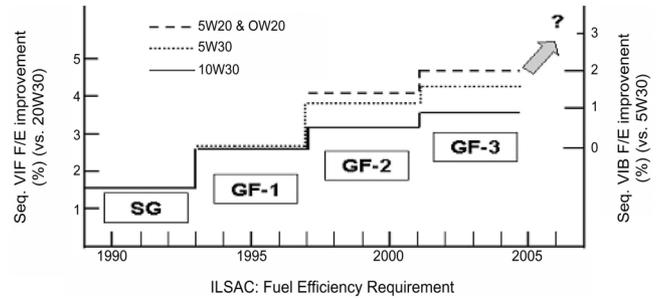


그림 5. ILSAC의 Fuel Efficiency Requirement.

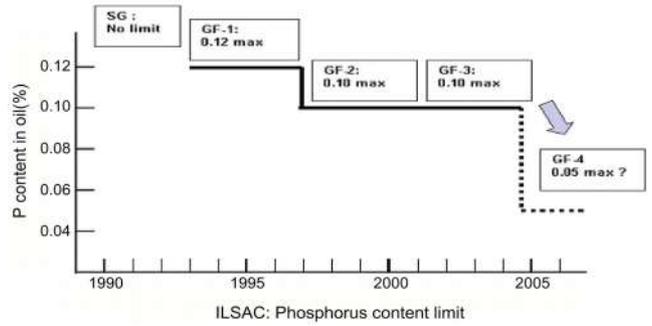


그림 6. ILSAC의 Phosphorus Content Limit.

히 연비 지속성을 규격항목에 포함시켜 신유상태에서 뿐 아니라 일정 시간 사용한 후에도 연비개선 효과를 지니도록 하였다. 당초에는 2000년 초에 시장에 도입될 계획이었지만 자동차사와 윤활유제조사 사이에 시험법 개발과 항목별 합격기준(limit) 설정 등에 의견차이가 있어 도입시기가 1년반 지연되었다. 그 중에서 가장 큰 이유는 연비성능에 대한 합격기준이었다. 즉, 자동차업계는 환경문제에 대응하고 연비향상을 유도하는 것이 중요과제이므로 엄격한 연비성능을 요구하였지만 윤활유 업계는 연비규격이 과도하게 설정되면 엔진유 처방이 어려워지고 가격상승을 유발하는 점을 들어 기준 완화를 요구하였다. 또한, 선진국의 첨가제 전문제조업체에서는 후발업체의 시장진입을 원천적으로 봉쇄하고 시장을 지키기 위해 첨가제를 혼합한 패키지 형태로 판매하고 있으며 사용자도 이를 선호하여 콤포넨트형으로는 시장진입이 매우 어려운 형태를 가지고 있다.

한편, 식물자원인 바이오매스를 원료로 하여 유용한 화학제품으로의 전환기술이 효율성이나 규모면에서 기존의 석유자원 체계에 경쟁 가능한 수준으로 진입하고 있어, 석유와 같은 화석원료에 전적으로 의존하여 오던 화학산업계가 전략적 차원에서 바이오 기술과의 융합 화학산업 기술을 개발하고 있다. 바이오매스를 원료로 생물공학기술, 열화학기술을 이용하여 정밀화학 제품인 윤활유 첨가제를 제조하는 기술을 개발하여 에너지, 화학, 플라스틱, 종이, 섬유, 식품, 제약 등 매우 다양한 산업 분야에 적용되는 기술이 개발됨으로써 미래 화학물질 공급체계에 파급효과가 매우 클 것이다. 바이오매스 자원인 식물유는 1920년대 자동차가 개발된 초기에는 엔진오일로 사용된 바 있으며 앞으로 석유자원의 고갈에 따라 다시 엔진오일로 사용될 가능성이 있다. 제 225회 미화학회 전국학술대회에서 미국 농무부(USDA)의 아타누 애드바리는 식물유를 화학적으로 개질하여 석유계 엔진오일을 대체할 수 있는 청정하고 재생가능하며 엔진보호능력 또한 개선된 엔진오일을 제조하였다고 발표하였다. 그들은 대두유를 원료로 하여 대두유에 포함된 이중결합을 포화시켜 보다 안정한 화합물로 제조하는 방

법을 개발하였으며 지방산을 화학적으로 개질하여 저온에서도 안정한 오일을 제조하기 위한 연구를 진행중에 있다. 그 결과 고온이나 저온에서 모두 안정한 식물유가 얻어지면 엔진오일로 사용할 수 있으며 대두유 이외에도 옥수수, 카놀라, 해바라기, 홍화 등 다른 식물유에도 적용이 가능할 것으로 예상하고 있다.

내마모능을 향상시키는 윤활유 첨가제로는 유기금속계 화합물인 몰리브덴계 디티오카바메이트(Mo-DTC)와 디알킬티오인산염(Zn-DTP)이 있는데 이들을 첨가하면 2~5%의 연료절약효과가 있다는 보고가 있으나 몰리브덴계와 아연 등의 중금속화합물을 포함하고 있고, Zn-DTP는 인 화합물을 함유하고 있어 자동차 배기가스 정화용 삼원 촉매의 피독이 문제가 되고 폐기물 발생 시에 인체 및 환경에 좋지 못한 영향을 주는 것으로 알려져 있다. 이에 따라 유럽을 중심으로 환경친화형 생분해성 첨가제의 개발이 이루어지고 있다. 생분해성 첨가제를 개발하기 위하여 자연계로부터 생산 가능한 식물유를 사용하여 식물유 말단에 지방산 에스테르의 변환에 초점을 두고 개발이 진행되고 있으며 최근에는 독일을 중심으로 알킬 시슬 자체의 변환을 통하여 첨가제에 대한 개발이 이루어지고 있다.

윤활유 첨가제 중 산화방지제는 윤활유가 고온에서 산화되어 고분자 수지상의 화합물을 생성하는 것을 방지하는 역할을 한다. 산화가 일어나면 윤활유의 수명을 단축시키는 한편 발생된 슬러지는 엔진내부에 퇴적하여 오일의 정상적인 흐름을 방해하는 등 기계의 정상적인 작동을 저해하게 된다. 산화방지제는 사용온도에 따라 저온용과 고온용으로 구분되며 저온용으로는 연쇄반응정지제로 hindered 페놀계, 방향족 아민계가 사용되며 고온용으로는 과산화물분해제로 디알킬디티오인산 아연염(Zn-DTP)이 개발되어 널리 사용 중에 있다. 산화방지제의 연구개발 동향은 고성능화와 환경에 대한 독성감소로 구분할 수 있다(그림 7). 고성능화의 연구는 주로 플라스틱용 산화방지제에 대한 요구사항으로 고분자수지 내에서의 휘발성(volatility)을 줄이고 수지와와의 상용성 및 분산성을 유지시키기 위해 고분자화시키는 연구로 수지와와의 화학결합을 형성할 수 있는 고분자반응형 산화방지제들이 개발되고 있다. 또 다른 첨가제와 병용하는 경우 상승효과를 나타내는 산화방지제나 한 분자에 다기능성을 부여하는 연구도 진행되고 있다. 최근 상품화된 예를 보면, Ciba-Geigy사의 TINUVIN622, CHIMASSORB 944 등은 유기고분자 HALS로서 휘발성을 최소화시키고 기능성을 향상시킨 제품이고, Great Lakes사의 HALS 5 LM은 실리콘계 고분자에 HALS의 기능을 결합시킨 무기고분자 HALS로 주로 PP 필름이나 테이프첨가용으로 개발되었다. 고분자결합형 자외선 흡수제인 미국 Noramco사의 NORBLOC 7966은 PMMA에 적용되며, Enichem사의 SILANOX 제품들은 주로 HDPE, LDPE, LLDPE 등에 적용을 위한 silicon polymer hindered phenolic이다. 다기능성 제품으로 Sandoz사의 VP Sandouvor PR 31은 HALS와 자외선흡수성 및 고분자결합성을 한 분자에 집약시켰고, Sankyo사의

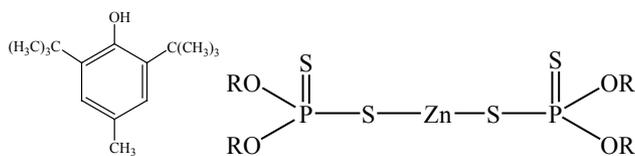


그림 7. 페놀계 산화방지제인 2,6-di-t-butyl-4-methyl phenol(왼쪽)과 과산화물분해제 Zinc dialkyldithiophosphate(오른쪽)의 화학구조.

SANOL, LS540은 HALS와 phosphite의 기능을 갖도록 고안되었다. 현재 윤활유분야에서의 산화방지제 개발동향은 Zn-DTP, 금속 함유 청정분산제, SP계 마모방지제를 저감하는 대신 이들의 기능을 함유한 무회형(ashless-type) 첨가제를 개발하는 방향으로 연구가 진행되고 있다.

Ciba Specialties Chemicals사가 2003년에 차세대 산화방지제로 개발한 Irganox L93 및 L94라는 제품은 Group III의 저유황 윤활기유나 PAO와 같은 합성유에 저 유황, 저 인, 저 회분 처방을 가능케 하는 산화방지제로 새로운 엔진유 규격을 만족하게 하는 산화방지제로서 종래의 디페닐아민계 산화방지제와 비교하여 라디칼 억제능력이 상대적으로 높고 NOx 가스에 의한 니트로화를 방지할 수 있는 첨가제이다. 특히 고온에서 퇴적물 생성억제력이 우수하고 첨가제가 유황을 함유하고 있어(IRGANOX L93의 유황 함유량 1.5%) Zn-DTP를 저감하는 윤활유에 사용하여 물성을 유지하게 하는 첨가제이다.

한편, 마찰저감효과를 겸비한 다기능 산화방지제 IRGALUBE F10A는 무회형 산화방지제로 환경 안전성을 고려한 윤활유에 사용가능한 첨가제로 청정분산제나 몰리브덴계 마찰조정제의 사용량을 감소할 수 있고 저 회분 윤활유를 제조할 수 있을 뿐만 아니라 엔진유에 요구되는 연료효율 및 피스톤 청정성을 충분히 향상시킬 수 있는 첨가제로 알려져 있다.

부식방지제는 엔진 부품에 사용되는 금속 및 비철금속의 부식을 방지할 목적으로 첨가되는 첨가제이다. 부식방지제는 비철금속과 반응하여 내식성 보호막을 형성하여 녹을 방지한다. 부식방지제에 관한 논문으로는 tetrazole 유도체,⁸ triazole 유도체,⁹ carboxybenzotriazole의 alkyl esters에 관한 연구,¹⁰ metal deactivators에 관한 리뷰가 발표되었다.¹¹ 대표적인 metal deactivators의 화학 구조는 schiff's base(imines),¹² hydrazides,¹³ oxalyl amides(oxamides),¹⁴ oxalo-hydrazides,¹⁵ heterocycles,¹⁶ mannich bases¹⁷ 등이 있다. 상용화되어 있는 부식방지제로는 Ethyl사의 *N,N*-di-allylidene-1,2-diaminopropane, Ciba-Geigy사의 triazole 유도체, toluotriazole 유도체, RT Vanderbilt사의 블렌드물 등이다. 절삭유, 압연유 및 불연성 작동유 등 유화유를 사용하는 경우에는 유화제가 필수적으로 사용된다. 유화제로는 석유 sulfon산염, 지방산 양이온 계면활성제, 트리에탄올아민 계면활성제, 폴리옥시에틸렌페닐에테르 등의 비이온계 계면활성제가 대표적인 첨가제이며 재생가능한 자원을 활용하여 여러 가지 다양한 유화제를 개발하고 있으며 슈가에스테르계 유화제가 대표적인 예이다. 각종 유화제의 HLB value는 그림 8과 같다.

또한, 오존을 사용하지 않는 불포화지방산의 에폭시화 반응, 산화분

product	[HLB value]															
	1	2	3	5	7	9	11	15	16							
FOODS	sucrose laurate			chocolate				powdered milk				detergent				
	sucrose palmitate			fats & oils		tablet		milk beverage				ice cream				
	sucrose stearate			W/O emulsion		confectionery				wheat products		dough				
				chewing gum				frozen dough								
	sucrose oleate			shortening chocolate				O/W emulsion				cake batter				
	sucrose erucate											ice cream				
											sauce, dressing					
NONFOODS	Pharmaceutical								Cosmetics				Industrial use			

그림 8. 각종 유화제의 HLB value 비교.

해 반응, 전이금속을 촉매로 한 방향족화 반응, 링 형성 반응 등이 많이 연구되어 있으며 지방산의 골격을 변환시킬 수 있는 효소와 미생물의 탐구도 활발히 진행되고 있다. 아직 산업적으로 이용하기에는 문제점이 있으나 특정 효소들의 단백질 구조가 밝혀지면 복제를 통한 대량 생산으로 공업적 이용이 가능해질 것으로 예상된다. 또한 빠르게 발전하고 있는 유전공학 분야의 연구결과를 이용하여 특정 종들이 생산하는 오일로부터 각종 화합물들의 기초원료로 사용될 오일을 원하는 구조로 만들어 공급할 수 있을 것이다. 식물유 중에 포함된 지방산에스테르를 지방알콜로 변환하여 유용한 윤활유 첨가제를 개발할 수 있으며 Lurgi사는 methyl ester route와 wax ester route를 사용하여 제조하고 있다. 첫 번째 반응공정은 fixed bed reactor를 사용하여 메틸 에스테르를 수소화 반응시켜 지방알콜을 제조하는 공정이며, 두 번째 반응공정은 지방산으로부터 왁스에스테르를 합성한 후 수소화 반응시켜 지방알콜을 제조하는 공정이다. 지방 알콜을 원료로 사용하는 메이커로는 Shell Chemicals, Akzo Nobel(cationic surfactants), Degussa, P & G Chemicals, Ecogreen Oleochemicals(싱가폴), Kao Corp(일본), Sasol 등이 있다.¹⁸ Chalmers University of Technology(스웨덴)의 Sander van den Hark 등은 초임계 상태에서 지방산에스테르를 수소화 반응하여 지방알콜을 제조하는 기술을 발표하였다.¹⁹ 최근의 연료유첨가제 개발동향은 휘발유의 저장-운송과정에서 품질노화방지를 위해 사용해 왔던 산화방지제 등이 노즐 선단에 침적물을 생성하는 문제점들이 발생하고 있다. 최근 개발된 첨가제는 분자량이 1,000에 가까운 고분자의 말단에 질소를 주원자로 하는 극성기를 가지고 있어 단순한 산화방지제로 막지 못했던 침적물이나 침적물 선구체의 점착성물질까지도 걸러내는 기능을 가지고 있다. 이들 고분자 화합물의 분자량을 조정하여 카부레터의 빙결현상이나 흡기밸브의 침적물 억제도 가능한데 최근 구미에서는 프리미엄 휘발유에 이 고기능 첨가제를 사용하기 시작하였다. 또한, 오랫동안 저온 유동성향상제로 사용해 왔던 에틸렌초산비닐 공중합체는 저비점에서 왁스석출률이 높거나, 고 온점에서 왁스함유량이 높은 경우, 또한 처음부터 유분중 다량의 왁스를 포함하고 있는 경우 등에는 운송이나 저장중에 왁스의 석출에 의한 문제점들이 발생되고 있다. 고왁스용으로서 다가알코올에 탄소수 20정도의 고급지방산을 에스테르화하여 유동점 강화와 결정세분화의 기능을 높인 첨가제가 개발되어 상품화되고 있다. 왁스의 분산과 초미립자화에 의해 온점을 가화시키는 첨가제가 미국에서 개발되었고 유럽에서도 온점의 유지와 CFPP 및 유동점의 강화를 동시에 겨냥한 다가첨가제가 개발되고 있다. 이 외에도 착화·연소성을 개선해주는 첨가제, 분사노즐의 침적물을 관리해주는 첨가제, 제품저장 등의 노화방지를 위한 첨가제 등의 우수한 첨가제들이 계속 개발되고 있다.

한편, 현재 첨가제에 대한 국내 기술개발 동향을 보면 이맥솔루션이라는 중소기업이 현대오일뱅크(주)와 화학연 공동으로 에너지관리공단의 석유청정사업의 일환으로 연구비 지원을 받아 경유용 청정분산제를 개발하였다. 또 화학연의 연구팀은 1980년대 중반부터 윤활유 첨가제 개발 연구를 수행하고 있으며 분자설계나 첨가제 합성 등에 대한 축적된 연구경험을 보유하고 있다. 정유회사에서는 내부적으로 바이오디젤 사용 시 대책을 확립해 두고 있는 것으로 파악되고 있으나 업계의 영업 비밀에 해당되므로 전혀 외부로 노출이 되고 있지 않다. 현재 국내의 첨가제 개발방향은 외국사의 특허를 피해 새로운 구조를 갖는 첨가제에 대한 분자설계를 통해 신규 고분자 화합물을 합성하고

이를 평가하고 있다. 산화방지제의 개발은 송원산업(주)을 필두로 국산화가 활발히 진행되고 있다. 90년초부터 최근까지 산화방지제 시장에서 국내기업들의 신규참여 및 시장확보로 그동안 시장에서 막강한 위세를 떨쳤던 Ciba-Geigy의 입지가 약화되는 등 산화방지제 시장 재편이 본격적으로 이루어지고 있다. 이는 유화학업체에서 사용되고 있는 1010 및 1076이 특허만료로 국산화되고 신규 참여한 유화학업체들의 수입품 사용이 국산으로 선회됨에 따른 것으로 풀이되고 있다. 현재 국내 생산업체는 송원산업을 비롯, 미원상사, 한농아테카, 코오롱유화 등이 있으며 주로 1차 산화방지제인 페놀계를 위주로 생산하고 있다. 송원산업은 시바사이키의 특허만료 후 1010 및 1076을 생산해 상당부분의 시장을 현재 확보하고 있으며 기존 AO에서 SONGNOX로 브랜드명을 전환했으며, 미원상사는 thio계와 phosphite계를 90년부터 일부 판매해 오다 93년 하반기 90억원을 투자, 반월공장에서 평택공장으로 이전하면서 연간 4,600톤 규모의 산화방지제 생산설비를 건설했다. 한농아테카는 91년말 한농 35%, 한정화학 25%, 아사히덴가 30%, 니쇼이와이 10%로 합작 설립됐으며 전주공장에서 93년 6월부터 생산에 들어갔다. 코오롱유화는 현재 KP1420이라는 포스파이트계 제품을 한화중합화학 등 일부 공급하고 있다. 부식방지제의 연구개발 동향은 (주)범우화학과 화학연구원에서 공동으로 금속가공용 알케닐숙신산 에스테르 및 아마이드계 방청제를 공동으로 연구 개발하였다. 실제적으로 해외에서는 여러 종류의 방청제가 개발되고 있는데 비해 현재 국내에서 이용되고 있는 방청제는 약 90% 정도가 환경부 기준 1종 1호 규격인 인산염계인 것으로 보고되고 있다. 이와 같은 문제점들이 나타나고 있음에도 불구하고 국내의 방청제 실용화 연구는 실제적으로 거의 전무한 상태로 국내의 수질조건에 맞는 체계적인 연구가 절실히 필요한 상황이다. 또한, 바이오에탄올 연료가 실용화되면 에탄올의 흡습성으로 인하여 방청제의 사용량은 증가할 것으로 추측된다. (주)네오택은 경유의 대체 연료 및 연료 황산화 장치를 개발하는 기업으로 경유의 대체연료로 식물유 100%를 그대로 사용할 수 있는 장치 및 연료를 개발하였다. 윤활유 시장은 시장진입이 자유로운 완전 경쟁 시장으로 20-30개 업체가 난립해 있고, 특히 윤활유 첨가제의 국내 제조업체는 거의 전무한 실정이다. 윤활유 제조업체로는 SK, GS-칼텍스, S-oil, 이수화학, 한국셀서유, 모빌코리아등 주요 6대 업체가 시장의 80%정도를 차지하고 있다. 또한, 원료의 대부분을 차지하는 윤활기유는 국내 기유와 수입 기유를 상황에 따라 적의 조정 구매하며 첨가제는 거의가 수입되고 있는 실정이다.

윤활유 첨가제의 개발이 가장 활발하게 이루어지고 있는 미국의 Lubrizol사는 엔진오일용 윤활유첨가제, 기술린과 디젤 등 수송용 연료유 첨가제, 고분자첨가제, 특수 고분자수지, 코팅제, 식품첨가제, 개인 위생용품, 의약품과 같은 specialty 화학제품 등 매우 다양한 분야의 화학제품을 생산하여 전 세계로 판매하고 있다. 일반적으로 연료유첨가제는 석유회사에서 직접 생산하기보다는 중견 화학제품 제조업체에서 생산하여 판매하는 형태를 가지고 있다. 이는 석유화학회사와 같은 bulk 케미칼 제조업체에서는 첨가제와 같은 소량 다품종의 제품개발을 기피하고 있기 때문이다. 세계시장을 선도하는 윤활유 첨가제 제조회사를 정리하면 表 7과 같다.

윤활유 산업은 전반적인 시장 경기변동과 밀접하며, 경제성장 및 기계공업의 발전에 따라 소비의 증감이 유동적이다. 국내 2002년 경제성장률은 5%에 달하였으나, 윤활유 수수는 2.0% 상승에 그쳤다. 이는 IMF 이후 윤활유를 절약하는 심리가 커진 요인과 자동차회사 및 윤

표 7. 세계시장을 선도하는 윤활유 첨가제 제조회사

업체명(국적)	생산품목과 주요 특징
Lubrizol(미국)	연료유 및 윤활유첨가제, 코팅제, 모노머
Infinium(미국)	연료유 및 윤활유첨가제
BASF(독일)	점도지수향상제
Lubrizol(일본)	청정분산제
Rohm GmbH	윤활유첨가제
Witco Corp	윤활유 및 그리스용 극압첨가제
Octel America Inc	청정분산제, 산화방지제, 유동점강하제 등
아테카 파인케미칼(일본)	점도지수향상제, 유동점강하제, 산화방지제 연료유첨가제 등
Texaco Additive Com(미국)	산화방지제, 금속불활성화제 등
Ciba Geigy	산화방지제, 극압제
Vanderilt Chemical Corp	점도지수향상제, 유동점강하제, 연료유첨가제 등
Shell Chemical	저온유동성 향상제, 산화방지제, 부식방지제 등
Ethyl Japan	저온유동성향상제
RohMax Additives GmbH(독일)	저온유동성향상제
Sanyo Chemicals Industries	산화방지제(페놀계), 부식방지제

활유 제조사의 품질향상으로 윤활유 사용량이 줄어든 요인으로 보인다. 윤활유 원료의 대부분을 차지하는 base oil은 국내 기유와 수입 기유를 상황에 따라 적절히 조정하여 구매하며 첨가제는 거의가 수입 되고 있다. 윤활유첨가제 제품은 크게 대형 정유회사의 계열사에 의해 생산되는 경우와 첨가제 전문회사에서 생산되는 두 부류로 나눌 수 있으며 첨가제는 전형적인 고부가가치의 specialty chemicals에 해당되어 제조공정에 대한 정보가 공개되지 않고 일부 회사에서 독점하고 있다. 국내 첨가제 시장은 외국의 첨가제 제조업체가 최종 사용자인 정유회사를 상대로 공개경쟁 입찰을 통해 일정 계약기간 동안 납품하는 방식을 취하고 있으며 국내에서 자체적으로 첨가제를 개발하여 상용화하는 예는 극히 드물며 따라서 기술적으로 선진국에 비해 매우 취약한 상태이다. 선진국의 첨가제 제조업체는 정유산업의 발전에 따라 1950년대부터 기술개발을 통해 축적된 노하우를 갖고 있으며 전 세계를 상대로 이익을 창출하고 있으나 국내에서는 이러한 첨가제 업체가 거의 없다. 그 원인은 첨가제 산업이 정밀화학산업의 한 분야로 기업규모나 기업구조적인 측면에서 볼 때 중소기업 규모에 해당되고 있으나 사용자는 대기업인 정유회사이므로 사용자 입장에서 기술적으로 불안한 중소기업의 국내 개발품 대신에 외국 첨가제 업체 제품을 선호하는 경향이 크기 때문이다.

5. 결론

최근 서구 선진국이 주도가 되어 환경에 유해한 화합물 사용을 직접적으로 금지하거나 환경친화적 물질 사용을 권장함으로써 간접적인 무역 규제를 실시하고 있으며, 향후 이런 추세는 점점 강화될 전망이다. 더욱이 앞으로 진행될 세계 각국과의 FTA 체결에 대비하고, 정밀화학 산업의 글로벌 경쟁력 확보 및 고부가가치화를 위해서, 친환경 화학 소재개발, 화학물질 유해 안정성 평가기술은 매우 중요한 의미를 가지게 되었다. 이에 산·학·연 간의 연계 강화를 통한 기술혁신 역량을 집중하여 미래시장 선점과 수입대체형 소재개발을 위한 원천기술 개발의 노력이 절실한 시점으로 여겨진다.

감사의 글: 본 연구는 지식경제부 소재원천기술개발사업의 연구비 지원으로 수행되었습니다.

참고문헌

1. 미국특허, US 5,047,458 & US 5,198,483 (인-질소계 난연제), 일본특허 JP 2004-018475 & JP 2001-002685(Cyclo-phosphazene 제조법).
2. 미국특허, US 4,373,103 & US 4,714,724.
3. 미국특허, US 6,653,474.
4. 미국특허, US 6,482,910(Cyclotriphosphazene의 pendant group을 지니는 polynorbonene 화합물에 대한 기술).
5. 일본특허, JP 4249550(고무 엘라스토머 첨가형).
6. 일본특허, JP 7,331,244 & JP ,60164.
7. 미국특허, US 4,849,134
8. *Corrosion Science*, **38**, 2019 (1996); *Applied Surface Science*, **93**, 59 (1996); *Tetrahedron Letters*, **36**, 7337 (1995).
9. *Journal of Applied Electrochemistry*, **29**, 1073 (1999).
10. *Corrosion Science*, **44**, 1257 (2002); *Corrosion Science*, **45**, 81 (2003).
11. *Energy & Fuels*, **15**, 1325 (2001).
12. 미국특허, US 2,181,122.
13. 미국특허, US 4,043,976.
14. 미국특허, US 4,154,723.
15. 미국특허, US 3,440,210.
16. 미국특허, US 3,367,907.
17. 미국특허, US 4,883,580.
18. *Chemical & Engineering News*, **83**, 21 (2005).
19. *Engineering and Chemical Research*. **40**, 5052-5057, <http://www.harrold-research.se/foh/pos-foh.html>.