

Angewandte Makromolekulare Chemie

Nachdem in den vergangenen zehn Jahren die Preise für Kunststoffe um insgesamt 50 Prozent nachgegeben haben, befanden sie sich Ende 1998 auf sehr niedrigem Niveau. Bei einzelnen Typen waren sogar historische Niedrigpreise zu vermelden. Seit Februar 1999 ist eine starke Verteuerung der Vorproduktpreise zu verzeichnen. Daraufhin konnten sich zumindest die Preise für Standard-Kunststoffe wieder etwas erholen, während die Preise für Technische Kunststoffe weiterhin auf historischem Niedrigstniveau liegen. Abbildung 1 zeigt den Zusammenhang zwischen Rohstoffkosten und den Preisen, die am Markt für verschiedene Standard- und technische Kunststoffe erzielt werden können.

Insgesamt stehen die Erträge der Kunststoffhersteller bei einem Gesamtkunststoffverbrauch im Jahr 1999 von ca. 165 Mio. t nach eineinhalb Jahren ständigen Preisverfalls und dem ungebrochenen Preisanstieg auf der Rohstoffseite weiterhin unter Druck (siehe: „Blickpunkt Chemiewirtschaft“ im nächsten Heft der *NCh*). Die folgenden Abschnitte stellen im einzelnen die Marktentwicklung und Trends für ausgewählte, große Polymerklassen dar.

Polyethylen (PE)

Mit einem Jahresverbrauch von 46 Mio. t weltweit ist Polyethylen nach wie vor mengenmäßig der Spitzenreiter unter den Kunststoffen. Die drei PE-Produktklassen PE-HD (incl. PE-MD), PE-LD und PE-LLD weisen jedoch, wie bereits während der letzten Jahre, stark unterschiedliche Wachstumsraten auf. Für PE-HD werden bei einem Verbrauch von 20 Mio. t im Jahr 1999 für die nächsten Jahre ca. 5 Prozent Wachstum vor allem bei Folien und Rohren erwartet.

Den ungebrochenen Trend zu dünnwandigen Verpackungsmaterialien illustriert die Tatsache, daß inzwischen auch PE-Typen mit mittlerer ($0,930$ bis $0,940 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) und hoher Dichte ($0,940$ bis $0,970 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) auf Metallocen-Basis verfügbar sind. Der Hauptanteil der ca. 1 Mio. t Metallocen-PE (mPE), die 1999 weltweit verbraucht wurden, wurde jedoch mit Polyolefin-Plastomeren (POP) bzw. -Elastomeren (POE) (Dichten zwischen $0,860$ und $0,915 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) umgesetzt, anhand derer die Markteinführung von mPE erfolgte, sowie mit mPE-LLD (Dichten zwischen $0,915$ und $0,930 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$).¹⁾ POP und POE dringen aufgrund ihrer sehr niedrigen Dichte in Anwendungsbereiche vor, die Polyethylene und Polyolefine bisher nicht abdecken konnten und konkurrieren unter anderem mit weichen Thermoplasten wie Weich-PVC, vernetzten Elastomeren und Weichschaumstoffen. mPE-LLD besitzt aufgrund seiner Materialeigenschaften wie Steifigkeit und Hitzebeständigkeit, Zähigkeit, Transparenz, Siegelfähigkeit und exzellenter Organoleptik großes Potential, konventionelles PE-LLD in zahlreichen Märkten zu substituieren. Von Nachteil ist jedoch die im Vergleich zu PE-LLD schlechtere Verarbeitbarkeit.

PE-LLD selbst macht wiederum dem PE-LD Anteile streitig. So werden die Wachstumsraten im Zeitraum bis 2005 für PE-LLD ca. 7 Prozent, für PE-LD 1–2 Prozent pro Jahr betragen. Der Verbrauch an PE-LLD belief sich im letzten Jahr auf ca. 11 Mio. t, während 16 Mio. t PE-LD konsumiert wurden. Besonders auf den Sektoren Folien und Spritzguß, wo der Trend zu immer dünneren Schicht- und Wanddicken geht, hat PE-LLD Vorteile, während PE-LD bessere Transparenz und nochmals günstigere Verarbeitbarkeit bietet. Die große Vielfalt an neuen PE-Materialien revolutioniert auch die Blasfolienherstellung im „Non-food“. Während dort bisher noch die „Mono-layer-Folie“ dominiert, setzt sich zunehmend die Option durch, durch Coextrusion von bis zu vier Schichten die Foliendicke bei optimalen mechanischen und Barriereigenschaften zu minimieren.²⁾ Dem starken Wachstum von PE-HD und PE-LLD tragen zahlreiche neue „Swing“-Anlagen Rechnung, die diese beiden PE-Typen produzieren können. Auch die Kapazitäten für PE-LD steigen. So baut Elenac in Frankreich die weltgrößte Produktionsanlage für PE-LD mit einer Jahreskapazität von 320 kt.

Polypropylen (PP)

Der weltweite PP-Verbrauch betrug 1999 26,5 Mio. t. Das jährliche Wachstum wird bis zur Mitte des nächsten Jahrzehnts ca. 6 Prozent betragen. Schwerpunktsegmente sind Verpackung, Automobil, Verbraucherprodukte sowie Textilien und Bau. Den großen, stark wachsenden Markt teilen sich in West-Europa mittlerweile nur noch zehn PP-Produzenten, während 1993 noch 17 gezählt wurden.³⁾

Die Markteinführung von (isotaktischem) Metallocen-PP (mPP) trug in Europa Targor mit Spritzguß-Typen, die sich zunehmend etablieren. Ein Markt, dem man innerhalb des nächsten Jahrzehnts explosionsartiges Wachstum prognostiziert, ist der DVD-Markt (Digital Versatile Disc). mPP ist das Material der Wahl für die in Abbildung 3 gezeigten Schutzhüllen dieser Datenträger. Auch die Kommerzialisierung von Faser- und Folientypen aus mPP wird forciert.

Neu in den Markt eingeführt hat Fina syndiotaktisches PP (sPP), das in hochstereoregulärer Form nur durch Metallocen-Katalyse erhalten werden kann. sPP besticht durch außergewöhnliche Transparenz, sehr hohe Schlagzähigkeit bei Raumtemperatur, gute Beständigkeit gegen γ -Strahlen und einen sehr niedrigen Schmelzpunkt, besitzt aber eine niedrige Steifigkeit. Hauptanwendungen dieses neuen Werkstoffs sind Spinnvliese, Folien sowie Nischenanwendungen im Spritzguß beispielsweise für Kosmetik-Verpackungen und für medizinische Applikationen.

Trends im Bereich des klassischen Ziegler-PPs ist zum einen PP mit hoher Schmelzfestigkeit (HMS-PP), das für Verfahren wie die PP-Verschäumung, die Blasfolienherstellung, das Thermoformen, die Extrusionsbeschichtung, das Blasformen und das Faserspinnen maßgeschneidert werden kann und das mittlerweile Montell, Chisso und Borealis anbieten. Neben Post-Reaktor-modifizierten HMS-Typen existieren zum anderen auch Direktpolymerisate. Weiter stellten in der ersten Hälfte des vergangenen Jahres Montell, General Motors und Southern Clay die ersten auf Polyolefinen basierenden Nanocomposite vor.

Polyvinylchlorid (PVC)

Der weltweite PVC-Verbrauch stieg im letzten Jahr auf 24,5 Mio. t, für die nächsten Jahre wird ein Wachstum von ca. 4 Prozent erwartet. Zwei Drittel der Anwendungen werden durch Hart-PVC, ein Drittel durch Weich-PVC bestritten. Besonders auf diesem Sektor stand die politische PVC-Diskussion gegenüber der pragmatischen wie in den letzten Jahren im Vordergrund.

Zu den umstrittensten Punkten gehört die potentielle Beeinträchtigung der Gesundheit von Kleinkindern durch Phthalate in Weich-PVC, aus dem Spielzeug und diverse Artikel hergestellt werden. Die entsprechende Debatte wird längst nicht mehr auf der Basis wissenschaftlicher Fakten geführt.

Eine EU-weite gesetzliche Regelung wurde soeben verabschiedet: Unter Anwendung der General Product Safety Directive (92/59/EEC) erließ die EU eine Sofortmaßnahme (EU: 7. 12. 99; Deutschland: 15. 12. 99), die innerhalb von zehn Tagen in allen Mitgliedsländern umzusetzen war. Mit dieser Verordnung hat die EU-Kommission verboten, Spielzeug aus Weich-PVC mit einem Phthalatgehalt von mehr als 0,1 Prozent in Verkehr zu bringen, wenn dieses wie beispielsweise Beißringe bestimmungsgemäß von Kindern mit einem Alter von bis zu 36 Monaten in den Mund genommen werden kann. Die Sofortmaßnahme gilt vorerst für drei Monate bis zum 8. März und soll durch eine Erweiterung der Direktiven für die Vermarktung und den Gebrauch von Chemikalien sowie für Spielwarensicherheit abgelöst werden. Für Deutschland ist eine darüber hinaus gehende Regelung geplant: Im Rahmen der Änderung der Bedarfsgegenständeverordnung sollen hier auch Spielzeuge reglementiert werden, die vorhersehbar (definierter Umfang) in den Mund gesteckt werden.

Insgesamt scheint jedoch die Akzeptanz für PVC zu steigen, wie die Aufhebung von Beschränkungen bei der Verwendung von PVC-Erzeugnissen am Bau in zahlreichen Bundesländern illustriert. Dies liegt zum einen an der Umstellung von Herstellungsverfahren auf umweltfreundlichere Rezepturen. So wurden bei der Herstellung von PVC und seinem monomeren Baustein, dem Vinylchlorid (VCM) bereits Ende 1998 die Vorgaben zu 88 Prozent erfüllt, die sich der Großteil der europäischen PVC-Produzenten (Environmental Charter of the European Council of Vinyl Manufacturers, ECVM) 1995 bezüglich der Minimierung von Emissionen in Wasser und Luft bei der VCM- und S-PVC(in Suspension hergestelltes PVC)-Synthese selbst auferlegt hatte. Bis 2003 will man entsprechende Ziele auch beim E-PVC (in Emulsion hergestelltes PVC) erreicht haben.

Außerdem haben sich inzwischen werkstoffliche Recycling-Verfahren etabliert.⁴⁾ PVC-Rezyklat wird zur Herstellung von Gartenschläuchen, Rohren, Bodenbelägen und Fensterrahmen eingesetzt. Chemische Verwertungsverfahren befinden sich im Pilot-Stadium. Auf der Produktseite wird dem Hart-PVC sowohl im Bereich Bau/Fensterrahmen (gegenüber Holz oder Aluminium) als auch bei Trink- und Abwasserrohren (gegenüber Ton und gegossenem Eisen) Nachhaltigkeit auch für das nächste Jahrhundert attestiert.⁵⁾ Aufgrund seiner Barriereigenschaften und Transparenz ist Weich-PVC bei Frischfleischverpackungen nach wie vor attraktiv, bekommt aber Konkurrenz durch thermoplastische Elastomere, Polyolefine und PET.

Polystyrol (PS) und Styrolcopolymerere

Der weltweite Verbrauch an PS, schlagzähem PS (HIPS) incl. Styrol-Butadien-Copolymeren (SB) und extrudiertem PS (XPS) wuchs 1999 auf 10 Mio. t. Dazu wurden 2,5 Mio. t expandierbares PS (EPS) konsumiert. Hauptanwendungen für PS sind Kühlgeräte, Elektro und Elektronik sowie CD-Hüllen, Lebensmittelverpackungen und anderer Spritzguß, während EPS im wesentlichen beim Bau und zur thermischen Isolation eingesetzt wird. PS steht bei den längerlebigen Gebrauchsgütern im Wettbewerb vor allem mit ABS. Neue Techniken führen zu HIPS-Typen mit sprunghaft verbesserter Zähigkeit und Steifigkeit sowie exzellenter Verarbeitbarkeit in Spritzguß und Extrusion. Entsprechende Produkte haben beispielsweise BASF und Dow im Markt eingeführt. Damit sind erstmalig Bauteile realisierbar, die aufgrund ihrer Größe, Komplexität oder Dünnwandigkeit und Leichtigkeit bisher dem ABS und seinen Blends vorbehalten waren. Bei den Verpackungen muß sich PS gegen Polyolefine und amorphes PET behaupten. Der Verlust von Marktanteilen sowohl an zähe, als auch an transparente PP-Typen konnte aufgrund der geringer gewordenen Preisdifferenz zwischen dem teureren PS und PP in den letzten Jahren jedoch aufgefangen werden. Ein zentraler Punkt von Forschung und Entwicklung ist weiterhin die Verbesserung des Verhältnisses von Preis und Leistung bei SBS-Blockcopolymeren, die bisher zu 40 bis 60 Prozent in PS eincompoundiert werden mußten, um ein ausgewogenes Verhältnis von Transparenz und Zähigkeit zu gewährleisten. Mit neuen SBS-Typen wird dieses Ziel bereits bei deutlich geringeren SBS-Gehalten erreicht.⁶⁾

Die Trends bei EPS und XPS exemplifizieren den Beitrag, den Polymere zu „sustainable development“ und „responsible care“ zu leisten vermögen. So erhöhen in EPS eingebaute Infrarotabsorber, die den Durchgang von Wärmestrahlung verhindern, drastisch das Wärmedämmvermögen von EPS und sparen damit Energie. Bei der Herstellung von extrudierten PS-Hartschaumstoffplatten führten intensive F+E-Aktivitäten dazu, daß die BASF als erster XPS-Hersteller zugunsten von Kohlendioxid vollständig auf die Verwendung teilhalogener Kohlenwasserstoffe bei Produkten verzichtet, die in Deutschland vermarktet werden.

Mit Spannung erwartet wurde die Markteinführung der Ethylen-Styrol-„Interpolymere“ (ESI).⁷⁾ Es handelt sich um pseudo-statistische Copolymere aus Ethen und Styrol, die mit Hilfe von Ti-Halbsandwichkomplexen hergestellt werden. Kommerziell bietet Dow Typen mit Styrol-Gehalten zwischen 15 und 77 Gew.-Prozent an. ESI mit bis zu 50 Gew.-Prozent Styrol sind semikristallin und zeigen elastisches Verhalten. Bei noch höherem Styrolgehalt sind die Polymere amorph und entweder gummi- (Glastemperatur < Raumtemperatur) oder glasartig (Glastemperatur > Raumtemperatur). Mit ihrem in weiten Grenzen steuerbaren Eigenschaftsprofilen werden ESI unter anderem für Verpackungen, für Kabel und Leitungen, als Spielzeug, im Automobil, für Elastomeranwendungen und Profile eingesetzt werden und in Konkurrenz zu Blockcopolymeren, EVA und Weich-PVC treten.⁸⁾

Der Verbrauch der etablierten Styrolcopolymere⁹⁾ Poly(styrol-co-acrylnitril) (SAN), Acrylnitril/Butadien/Styrol-Copolymerisate (ABS) und Acrylnitril / Styrol / Butylacrylat - Copolymere (ASA) belief sich 1999 auf 4,7 Mio. t. Im Zeitraum bis 2005 wird ein kräftiges Wachstum von ca. 6 Prozent erwartet.

Polyester

Das industrielle Polyestersortiment umfaßt sechs Typen: Polyethylenterephthalat (PET), Polyethylnaphthalat (PEN), Polybutylen-terephthalat (PBT), Polybutylnaphthalat (PBN), Polytrimethylenterephthalat (PTT) und Polycyclohexylterephthalat (PCT).¹⁰⁾

Der weltweite Verbrauch an PET (für Verpackungen) betrug 1999 ca. 5,8 Mio. t. Den Löwenanteil unter den PET-Verpackungen machen Flaschen für Softdrinks aus. Die Wachstumsrate wird im Zeitraum zwischen 2000 und 2010 bei etwa 10 Prozent liegen. Verantwortlich für das noch sehr starke Wachstum ist das generelle Wirtschaftswachstum in Osteuropa, die Substitution von Glas, die besonders in Deutschland bei weitem noch nicht abgeschlossen ist, und hier insbesondere der steigende Anteil an Bierflaschen aus PET. Die Substitution von PVC-Flaschen für Speiseöl und Mineralwasser in Südeuropa ist dagegen schon weit fortgeschritten. Voraussetzung für die zunehmende Durchdringung des Flaschen- und vor allem des Bierflaschenmarktes waren und sind sprunghafte Verbesserungen in den Barriereigenschaften. So bestehen die Wände kürzlich im Markt eingeführter Bierflaschen aus drei Schichten: Innen- und Außenwand sind aus PET, während eine Polyamid-Zwischenschicht für die exzellenten Barriereigenschaften verantwortlich ist.¹¹⁾ Alternative Konzepte zur Verbesserung der Barriereigenschaften sind beispielsweise Blends aus PET und Polyethylnaphthalat (PEN) oder die Plasmabeschichtung der Innenseite konventioneller PET-Flaschen mit amorphem Kohlenstoff.¹²⁾ Im Vergleich zur unbeschichteten PET-Flasche steigt die Barrierewirkung gegenüber Sauerstoff um den Faktor 30 bis 35, gegenüber Kohlendioxid um den Faktor 7.

Der weltweite Verbrauch von Polybutylenterephthalat (PBT) betrug 1999 400 kt. Für die nächsten Jahre wird ein durchschnittliches Wachstum von ca. 8 Prozent erwartet, obwohl die Konkurrenz durch neue Hochtemperaturpolymere wie syndiotaktisches PS oder Polyketone zumindest potentiell groß ist.

Durch Polykondensation der Monomere 1,3-Propanediol (PDO) und Terephthalsäure entsteht Polytrimethylenterephthalat (PTT), das erst seit 1998 von Shell kommerziell erhältlich ist. Die Voraussetzung hierfür war die Entwicklung einer kostengünstigen Syntheseroute für PDO, das Shell durch Hydroformylierung und Hydrierung von Ethylenoxid gewinnt. Die Degussa-Technik, die inzwischen auch DuPont übernommen hat, geht vom Acrolein aus. Mit großem Interesse geprüft werden biotechnische Routen, von denen sich DuPont und Genencor die Produktion von PDO aus nachwachsenden Rohstoffen wie Glycerin und Glucose im Maßstab von bis zu 50 kt im Jahr erhoffen. Die mechanischen und thermischen Eigenschaften wie Steifigkeit, Zähigkeit und Wärmeformbeständigkeit von PTT liegen zwischen denen von PET und PBT. PTT wird bevorzugt als Faser eingesetzt werden. Der Schwerpunkt liegt hier bei den Teppich-Fasern.

Polycarbonat (PC)

1999 wurden weltweit ca. 1,2 Mio. t Polycarbonat^{15,16)} abgesetzt, wobei die Elektrotechnik mit mehr als einem Drittel den größten Anteil am Verbrauch aufweist. Es folgt der Bau, der PC vor allem als Massiv- und Stegplatten einsetzt, dicht gefolgt von optischen Datenspeichern. Diese drei größten Einsatzgebiete machen ca. 3/4 des gesamten Verbrauchs an Polycarbonat aus. Weitere nennenswerte Absatzmärkte sind der Fahrzeugbau, die Verpackung sowie die Medizintechnik. Auch auf Anbieterseite ist der Markt für Polycarbonat wohlstrukturiert. GE Plastics und Bayer kontrollieren zusammen mehr als 70 Prozent der weltweiten Produktion, gefolgt von Dow Plastics (10 Prozent).

Das jährliche Wachstum des Polycarbonatverbrauchs wird weltweit auf ca. 8 bis 9 Prozent geschätzt.

Einer der großen Wachstumsmotoren für den Polycarbonatabsatz sind die optischen Speichermedien.¹⁷⁾ Schätzungen zufolge bewegt sich die DVD hier auf einen Marktanteil von 10 Prozent zu. Mit einer höheren Speicherdichte wird die DVD zunehmend die herkömmliche CD als Medium für die Datenspeicherung verdrängen, während die nächsten Generationen mit wiederum erhöhten Speicherdichten schon in den Entwicklungslabors existieren. Für die Abbildung immer feinerer Strukturen werden spezielle Polycarbonattypen mit hervorragenden Fließseigenschaften benötigt, die zudem eine niedrige Doppelbrechung aufweisen sollen.

Ein hohes Absatzvolumen verspricht auch der Einsatz von Polycarbonat im Automobilbau, wo Glas als Scheibenmaterial verdrängt werden soll. Für die Automobilverschiebung haben Bayer und GE nahe Detroit und in Bergisch-Gladbach das Joint Venture „Exatec“ gegründet, das bis 2002 den Durchbruch für das Polycarbonat als bevorzugtes Material für Autofenster schaffen will. Die Vorteile des Polycarbonats, wie die in Abbildung 5 gezeigte Unzerbrechlichkeit, hohe Transparenz, geringes Gewicht und leichte Verarbeit- und Formbarkeit hat bisher die gegenüber Glas geringe Kratzfestigkeit des Materials zunichte gemacht. Diesen Mangel wollen die Entwickler von Exatec durch neue Verfahren mit Plasma- und Nanomertechnik beheben und gleichzeitig auch weitere positive Eigenschaften wie die Wärmereflektion erreichen. Polycarbonat sollte gegenüber Glas etwa 40 Prozent Gewicht einsparen. Das entspricht bei einem Durchschnitts-Pkw für die Scheiben von Seiten und Heck etwa 8 bis 15 kg.¹⁸⁾

Ein weiteres wachstumsstarkes Einsatzfeld für Polycarbonat sind Verpackungen und hier vor allem großvolumige Behälter für Trinkwasser. Das Wachstum ergibt sich hier hauptsächlich durch Substitution. So hat Istanbul die Trinkwasserversorgung von Tankwagen auf 5-Gallonen-Mehrweg-Wasserflaschen aus Polycarbonat umgestellt.

Polyurethane (PUR)

Polyurethane haben heute einen Anteil von etwa 6 Prozent am Markt der polymeren Werkstoffe; 1999 wurden ca. 8 Mio. t Polyurethane weltweit verbraucht. Die Wachstumserwartungen für die Zukunft liegen bei 4 bis 5 Prozent jährlich. Klassische Nutzer sind die Automobil- und Baubranche sowie die Möbel- und Matratzenindustrie. Auf diese Anwendungen entfallen zusammen mit den technischen Isolierungen von Fernwärmerohren und Hausdämmungen etwa 70 Prozent des Weltverbrauchs.

Innerhalb der polymeren Werkstoffe nehmen die Polyurethane eine Sonderstellung ein, da die chemische Industrie die Ausgangsprodukte Polyol (hauptsächlich Polyetherole und Polyesterole), Isocyanate (MDI und TDI) und Additive (z. B. Treibmittel, Stabilisatoren) herstellt und dann als Grundprodukte oder Systemkomponenten vertreibt. Einige große Konzerne spielen im globalen Rohstoffmarkt eine herausragende Rolle: BASF/Elastogran, Bayer, Dow, EniChem, Huntsman (vormals ICI) und Shell teilen sich einen Marktanteil von zusammen etwa 75 Prozent.

Schwerpunkte bei Forschung und Entwicklung von PUR-Schäumen liegen bei

- neuen Treibmittelgenerationen (Kohlenwasserstoffe, neue Treibmittel für Integralschäume)
- rezyklierfähigen Kompletmodulen für Automobile
- der Verbesserung der Produkteigenschaften (Flammschutz, Dauergebrauchseigenschaften, Temperatur- und UV-Beständigkeit).

Bei thermoplastischen Polyurethanen (TPU) zeichnet sich eine verstärkte Nachfrage nach transparenten, licht- und wärmebeständigeren Produkten ab. Diesem Trend trägt die Entwicklung von Produkten auf Basis aliphatischer Isocyanate wie HDI (Hexamethyldiisocyanat) Rechnung; spezielle Isocyanate sollen höhere Wärmebeständigkeiten erzielen. Maßgeschneiderte TPU-Matrices erschließen bei den Fasern neue Bereiche. Hauptaugenmerk liegt hier auf lösungsmittelfreien Spinnverfahren.

Bei den mikrozellulären PUR-Elastomeren erweiterte sich im vergangenen Jahr die Palette der Anwendungen. Der Einsatz dieser Produkte aus speziellen Hochleistungsisocyanaten und Polyesterolen wird in zunehmendem Maße in der allgemeinen Schwingungstechnik beobachtet: Aufgrund der dynamischen Eigenschaften dieser Werkstoffe werden aus ihnen Bauteile für die Geräuschdämmung von Fahrzeugen und die Schwingungsentkoppelung von Fahrwerk und Karosserie oder Antriebsaggregaten konstruiert. Neue Copolymere können bei verbesserter Wirtschaftlichkeit zu neuen, maßgeschneiderten Materialeigenschaften führen, die für PUR-Elastomere bisher unerreichbar waren.

Duroplaste

Duroplaste, hoch vernetzte Polymere, die in ihrer endgültigen Form auspolymerisiert werden, lassen sich wiederum in mehrere Gruppen unterteilen, von denen die zwei wichtigsten hier kurz besprochen werden sollen.¹⁹⁾

Reaktionsharze, hauptsächlich Epoxidharze (EP) und ungesättigte Polyesterharze (UP) werden vorwiegend von der Bau- und Elektroindustrie eingesetzt und für Beschichtungen verwendet. Für 1999 geht man in Westeuropa von einem gegenüber 1998 unverändertem Verbrauch von ca. 500 kt UP und 250 kt EP aus. Epoxidharze gehen mit fast 2/3 der Gesamtmenge in Beschichtungen, wobei besonders der hervorragende Korrosionsschutz wasserbasierender Beschichtungen zum Erfolg dieser Systeme beiträgt. 80 Prozent der abgesetzten Menge an UP-Harzen entfallen auf faserverstärkte

Kunststoffe. Bedeutende Märkte sind vor allem Tanks und Rohre sowie Nutzfahrzeuge.²⁰⁾ Aktuelle Entwicklungen führen zu emissionsärmeren Materialien sowie zu weiter verbessertem halogenfreien Flammenschutz.

Für duroplastische Formmassen auf Basis von Phenol-Formaldehyd (PF), Harnstoff-Formaldehyd (UF) und Melaminharzen (MF/MP) wird 1999 mit einem weiteren Volumenrückgang von ca. 140 kt 1998 auf ca. 130 kt gerechnet, wobei vor allem die PF-Harze mit einem Verbrauchsrückgang von ca. 10 Prozent betroffen sind. Dies liegt hauptsächlich an der verminderten Nachfrage aus der Bau- und Elektroindustrie. Die Mengenentwicklung der Formmassen wird weiterhin den Konjunkturzyklen der wichtigsten Abnehmerbranchen folgen, da neue Anwendungen eher in Marktnischen zu finden sind, sich also bedeutend weniger auf die Absatzmengen auswirken. Ein weiterer bedeutender Markt für obige Duroplaste liegt im Bereich der Faserbindung wie bei der Spanplattenherstellung oder der Herstellung von Textilvliesen als Träger- und Isolierteile im Automobil. Hier hält die Tendenz zur Entwicklung umweltfreundlicher Produkte an, so daß inzwischen emissionsarme Produkte zur Verfügung stehen, die die strengen Anforderungen der Industrie an Emissions- und Geruchsverhalten erfüllen.

In ökologisch sensiblen Anwendungen wie der Bindung von Holz- und Naturfasern für Kfz-Teile wurden emissionsfreie Produkte auf Acrylatbasis vorgestellt, die eine auf vorhandenen Anlagen verarbeitbare Alternative zu den klassischen Reaktionsharzen darstellen. So vermarktet die BASF Bindemittel zur Herstellung von Holzfaserverformteilen für Autoinnenverkleidungen. Hierbei handelt es sich um lagerstabile wässrige Lösungen aus modifizierten Polyacrylsäuren und einer hydroxylgruppenhaltigen Vernetzungskomponente. Das thermisch vernetzbare Acrylatharz wird auf das zu bindenden Substrat aufgebracht und getrocknet. Das so hergestellte Halbzeug ist lagerfähig und thermoplastisch verformbar. Die Formgebung erfolgt in beheizten Presswerkzeugen bei ca. 200 °C, wobei die duroplastische Vernetzung des Acrylatharzes erfolgt.²¹⁾

Polymerdispersionen

Dispersionen sind als funktionelle Polymere zu sehen, die nach ihren Anwendungen unterteilt werden können. Dabei konkurrieren in vielen Fällen Dispersionen unterschiedlicher Zusammensetzung auf einem Anwendungsgebiet. Gemeinsam ist all diesen in Tonnage und Preis oft stark unterschiedlichen Produkten prinzipiell die Lieferform als Polymerkügelchen in wässriger Phase.

Der Gesamtmarkt für Polymerdispersionen wird für 1999 weltweit auf ca. 9 Mio. t (tel quel, wie geliefert) geschätzt, woran Europa und Nordamerika mit je einem Drittel oder mehr die deutlich größten Anteile aufweisen. Mitinigem Abstand folgt Asien, wo der Verbrauch am deutlichsten zunehmen und im Laufe der nächsten Dekade zu den führenden Regionen aufschließen wird. Der Verbrauch in Südamerika und dem Rest der Welt liegt auf einem deutlich geringeren Niveau. Die größten Produktklassen sind Butadien-Styrol-Copolymere (ca. 35 Prozent, vorwiegend für die Papierstreicherei und Teppichböden) sowie Polyvinylacetat- und Polyacrylatdispersionen, die sich auf den Märkten Bauchemie, Klebstoffe, Anstrich und textile Anwendungen in ihren Eigenschaftsspektren häufig ähneln. Bei all diesen Anwendungen liegt in der Emissionsarmut eine der Stärken der Dispersionen, mit der sie die klassischen lösemittelbasierenden Systeme verdrängen. Dies entspricht auch gleichzeitig der am deutlichsten ausgeprägten Entwicklung in Richtung der weiteren Emissionsverminderung. So vergibt die Gemeinschaft umweltfreundlicher Teppichböden (GuT) ein Umweltsignet, das unter anderem bescheinigt, daß im Teppich Pentachlorphenol, Formaldehyd, Pestizide, Butadien und Vinylchlorid nicht nachweisbar sind und die kumulierten Emissionen von flüchtigen organischen Verbindungen $0,5 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ nicht übersteigen. Zu den niedrigen Emissionen haben unter anderem freiwillige Vereinbarungen zwischen GuT und EPDLA (European Polymer Dispersions and Latex Association) über den Höchstgehalt an restflüchtigen Anteilen in Polymerdispersionen geführt.

Für emissionsarme Dispersionsfarben für Innenräume wird ein weiter verschärftes Umweltzeichen diskutiert.²³⁾ Ansatzpunkte für eine weitere Reduktion der schon niedrigen Schadstoffemission aus Dispersionsfarben bieten sich vor allem bei den zugesetzten Filmbildehilfsmitteln. Bei den konventionellen Dispersionsfarben sind heute schon in vielen Bereichen moderne Dispersionen, die diese Zusätze nicht mehr benötigen, Stand der Technik. Strukturierte oder mehrphasige Latexteilchen lassen neuerdings auch Dispersionslackfarben ohne die erwähnten Hilfsmittel zu. Diese Technik ermöglicht es, harte und weiche Polymere in einem Dispersionsteilchen zu kombinieren (Abbildung 6) und so im fertigen Film eine Eigenschaftskombination aus beiden Komponenten zu erhalten.

Polymere Elektrolyte

Polymere Elektrolyte sind auf wasserlöslichen Monomeren basierende Polymerisate, die aufgrund ihrer spezifischen Eigenschaften in teilweise geringen Mengen in vielen Formulierungen enthalten sind. So dienen sie in Waschmitteln in Verbindung mit Zeolithen als Phosphatersatz der Wasserenthärtung sowie als Inkrustationsinhibitoren, die Ablagerungen von Kalk auf die Textilien verhindern. In diesem Markt wurden weltweit 1999 ca. 140 kt Polymere verbraucht. Auch in Anlagen zur Meerwasserentsalzung werden diese Polymerisate basierend auf Acryl- und Maleinsäure eingesetzt.

Das mengenmäßig bedeutendste Einsatzgebiet für Acrylsäurepolymere sind die Superabsorber (SAP), überwiegend in Baby- und Erwachsenenwindeln. Der Weltmarkt im Jahr 1999 betrug ca. 900 kt Polymer, wovon ca. 300 kt auf den europäischen Markt entfallen. Obwohl in den Industrienationen nur noch mit einem Wachstum von ca. 2,5 bis 3 Prozent gerechnet wird, kann die Menge weltweit in den nächsten Jahren um mehr als 5 Prozent im Jahr steigen, da in Südostasien, Osteuropa und auch Südamerika die Marktdurchdringung noch gering ist und die Wachstumschancen somit hervorragend sind. Geprägt wird der Markt durch die annähernde Monopolstellung der beiden Hauptabnehmer Procter&Gamble und Kimberly-Clark, die ca. 2/3 des Weltabsatzes auf sich vereinigen. Dies hat zur Folge, daß sich die Lebenszyklen der Produkte im Markt an den jeweiligen Windelgenerationen dieser beiden Hersteller ausrichten. Für ein Produkt, das in Hinblick auf die abgesetzte Menge eine „commodity“ zu sein scheint, bedeutet dies, daß ein ständiger Forschungsaufwand notwendig ist, um auf die sich sehr rasch ändernden Produktanforderungen reagieren zu können. Zusammengenommen mit dem immer weiter fortschreitenden Preisverfall aufgrund von Überkapazitäten führt dies dazu, daß sich nur noch große, kostengünstig produzierende SAP-Hersteller, die zudem in die Acrylsäure rückwärtsintegriert sind, im Wettbewerb behaupten können. Vor diesem Hintergrund sind auch die Übernahme der Superabsorbergeschäfte der Clariant und der Chemdal International durch die BASF sowie die Kooperation von Rohm and Haas mit Stockhausen zu verstehen.

Ein weiteres großes Einsatzgebiet der Funktionspolymeren sind die Kosmetikpolymere. Hier wurden 1999 weltweit Polymere für ca. 1,2 Mrd. DM abgesetzt, wobei die Polymere für den Bereich Haarpflege (Festiger und Conditioner) den größten Anteil ausmachen. Dieser Markt ist jedoch zugleich stark von den vorherrschenden Modetrends abhängig. Das hat in den letzten Jahren zu einer Stagnation geführt, da die momentan favorisierten Frisuren deutlich weniger Festiger benötigen. Die Produktionsmenge wird in Westeuropa auf ca. 8 bis 9 kt geschätzt. Chemisch handelt es sich bei den zur Haarfestigung eingesetzten Makromolekülen um Polymerisate, die hauptsächlich aus den (Co-)monomeren Acrylat und Acrylamid, Methylvinylether, Vinylacetat, Crotonsäure oder Vinylpyrrolidon aufgebaut sind. Der Großteil dieser Polymere (> 50 Prozent) wird in Haarsprays eingesetzt, Mousses und Gele folgen mit deutlichem Abstand. Bei den Conditionerpolymeren handelt es sich zumeist um Polymerisate aus quaternisierten Ammoniumsalzen, das Marktvolumen in Westeuropa betrug hier ca. 2,1 kt. Neben weiteren Anwendungen wie Haut- und Zahnpflege sowie der dekorativen Kosmetik existiert bei der Körperpflege ein Markt in der Größenordnung von ca. 300 bis 350 Mio. DM für Verdicker, wovon ca. 25 Prozent auf Polyacrylsäure entfallen, während sich der Rest des Marktes auf Celluloseether, Stärke und Gums, pyrogene Kieselsäure etc. verteilt.

Neben den Flockungshilfsmitteln, die hauptsächlich in der Abwasserbehandlung eingesetzt werden, stellen die Retentionsmittel für die Papierherstellung einen weiteren großen Markt für Spezialpolymere dar. Hier werden bevorzugt kationische Polyelektrolyte eingesetzt. Retentionsmittel für die Papierherstellung setzten 1999 weltweit ca. 1 Mrd. DM um. Bei den verwendeten Makromolekülen handelt es sich um auf Polyacrylamid und Polyethylenimin basierenden Polymeren in Form von Pulvern, Lösungen und Emulsionen.

Verwertung, ökologische Trends

1997 wurden in Europa 4,4 Mio. t der 17,5 Mio. t Kunststoffabfall wiederverwertet, mehr als die Hälfte davon energetisch, ein Drittel werkstofflich und der Rest rohstofflich.²⁴⁾ In Deutschland betrug der Anteil der in 1997 so verwerteten Altkunststoffe 57 Prozent. Mehr als 2/3 hiervon ließen sich stofflich verwerten.

Wichtig ist eine ökologisch und ökonomisch sinnvolle Verwertungsstrategie, die vom jeweiligen Kunststoff abhängt. So haben eine Reihe von Ökobilanzen zur Verwertung von Kunststoffverpackungen gezeigt, daß unter den Verwertungsverfahren das Werkstoff-Recycling, bei dem Altkunststoffe zu neuen Formteilen umgeschmolzen werden, nur eine Teillösung darstellt. Für kleinteilige, vermischt und verunreinigt anfallende Altkunststoffe ist das Rohstoff-Recycling eine sinnvolle Option. Geeignete Verfahren können sowohl Standardkunststoffe wie PE, PP, PS und PVC als auch technische Kunststoffe wie PA und PET sowie PUR in chemische und petrochemische Rohstoffe überführen.

Zwei Beispiele für Fortschritte beim Rohstoff-Recycling:

- Bei einem von Eastman entwickelten Solvolyse-Verfahren, bei dem PET durch Spaltung in die Monomere und nachfolgende Polymerisation rezykliert wird, beeinträchtigen weder PE- und PVC-Anteile das Verfahren, noch PET-Flaschen der neuen Generation, die Sperrschichten aus PA enthalten.²⁵⁾
- Die ECVM (European Council of Vinyl Manufacturers) investiert in die Entwicklung eines rohstofflichen Verwertungsverfahrens für PVC. Die von der Solvay am Standort Tavaux / Frankreich betriebene Pilotanlage, die ab Mitte 2000 betriebsbereit sein wird, spaltet PVC in die Grundprodukte Chlorwasserstoff und Synthesegas, die weiterverarbeitet werden können.

Ausblick / Prognose

Für das Jahr 2000 wird eine allgemeine Erholung der Weltwirtschaft prognostiziert, so daß ein verstärktes Wirtschaftswachstum zu erwarten ist. Die Erfahrungen der letzten Jahren deuten darauf hin, daß die Kunststoffe überdurchschnittlich an diesem Wachstum partizipieren werden. Wie bereits diskutiert, wird dies sowohl auf die Substitution existierender Produktlinien als auch auf die Entwicklung völlig neuer Materialien und Anwendungsgebiete zurückzuführen sein.

Besonders großes Wachstumspotential haben z. B. die mit Metallocen-Katalyse hergestellten Kunststoffe, die sich gerade im Markt etablieren. So stieg der weltweite Verbrauch an mPP in 1999 auf 70 kt an und wird weiter stark wachsen. Im Vergleich zu mPP ist der Markt für Metallocen-PE noch wesentlich stärker entwickelt. Er belief sich 1999 weltweit bereits auf 1 Mio. t. Die Zahl der Anbieter wird sich bei den Metallocen-Polyolefinen von momentan drei (mPP) bzw. acht (mPE) in den nächsten Jahren noch deutlich erhöhen, da fast alle großen Produzenten dabei sind, mPE und mPP in ihr Sortiment aufzunehmen.

Mit der Metallocen-Katalyse können auch völlig neue Polymere erhalten werden. Dazu gehören neben den ESI, POP und POE z. B. die Cyclo-olefinocopolymere (COC), die Ticona in einer neu errichteten 30 kt Anlage in Oberhausen herstellt. Herausragende Eigenschaften dieser technischen Kunststoffe sind: hohe Transparenz, geringe Doppelbrechung, hervorragende Barriere Wirkung gegen Wasserdampf, hohe Steifigkeit, Festigkeit und Härte bei abgestufter Wärmeformbeständigkeit, gute Blutverträglichkeit und Biokompatibilität, Beständigkeit gegen Säuren und Laugen und sehr gute Isolationseigenschaften. Hauptanwendungen liegen in Medizin und Pharma und bei optischen Bauteilen.

Neue Anwendungsfelder werden auch die Polymer-Nanocomposite erschließen. Im Nanometer-Maßstab interkalierte oder exfolierte (vollständig delaminierte) Schichtsilikate (Abbildung 7) verbessern im Vergleich zu konventionellen Compositen deutlich die mechanischen und thermischen Eigenschaften einer Vielzahl von Polymermatrices. So sollen Polyamid-Nanocomposite, aufgrund der sehr hohen Steifigkeit bei guter Zähigkeit als Formteile im japanischen Automobilbau¹⁴⁾ sowie wegen der sehr guten Barriereigenschaften als Folienmaterial für Lebensmittelverpackungen eingesetzt werden.

Forschung und Entwicklung arbeiten intensiv an Polyolefin-Nanocompositen. Trotz erheblicher Herausforderungen bei der Exfolierung der Silikatschichten aufgrund des unpolaren Charakters der Polyolefine konnten erste erfolgversprechende Ansätze in Form von TPO-Nanocompositen vorgestellt werden. Im Entwicklungsstadium befinden sich auch PET-Nanocomposite mit ihrem großen Potential als Barrierschicht in PET-Flaschen. Nanocomposite auf Basis von EVOH (Ethylen/Vinylalkohol)-Copolymeren bestechen durch die sehr hohe Barriere Wirkung sowohl gegen Sauerstoff als auch gegen Kohlenwasserstoffe und sind deshalb nicht nur als Verpackungsmaterialien, sondern auch als Sperrschicht in Benzintanks interessant.

Auch die im letzten Jahr stark vorangetriebene Ausdehnung der kombinatorischen Chemie auf die Werkstoff- und Katalysatorforschung wird sich positiv auf die Entwicklung neuer Materialien auswirken. Herausforderungen für das erfolgreiche Betreiben des High Throughput Screening sind neben der Technik vor allem die schnelle Analytik sowie das Datenmanagement. Führend auf diesen Gebieten ist Symyx, die bei der kombinatorischen Polymerisationskatalysator- und Polymerforschung mit Bayer, Dow, Celanese, BASF und Unilever kooperiert. Daneben beginnen sich weitere Firmen wie die Heidelberger HTE oder die Cambridge Combinatorial zu etablieren.²⁶⁾

Martin Balsam, Christian Lach, Ralph-Dieter Maier, BASF, Ludwigshafen

Dank

Wir danken Bärbel Prokop und Peter Orth (Exatec), Thomas Engelhardt (Süd-Chemie), Rolf Mühlaupt, Hans-Jörg Nitz, Peter Reichert (alle Freiburger Materialforschungszentrum) sowie den Kolleginnen und Kollegen Thomas Anstock, Gerd Beer, Hans Buschmann, Wolfgang Druschke, Alexander Glück, Udo-Werner Götz, John R. Grasmeyer, Susanne Hahn, Dieter Keller, Robert Märkl, Rainer Otter, Jürgen Pfister, Sigberg Pfohl, Thomas Plesnivý, Bettina Porsch, Michael Portugall, Stefan Quaiser, Bernd Reck, Christopher Rieker, Wolfgang Sauerer, Walter Schunter, Michael Seufert, Wilfried Seyfert, Petra Sobottka, Ferdinand Speidel.

- 1) S. Bahl, K. Smith, *Europ. Plast. News* 1999 (3), 27.
- 2) R. D. Leaversuch, *Mod. Plast. Int.* 1999 (3), 52.
- 3) L. Tattum, *Chem. Week* 1999, (11. August), *Custom Publication*.
- 4) *Europ. Plast. News* 1999 (1), 10.
- 5) *Europ. Plast. News* 1999, (7/8), 12.
- 6) P. Mapleston, *Mod. Plast. Int.* 1999 (5), 56.
- 7) *Europ. Plast. News* 1999 (6), 20.
- 8) R.-D. Maier, *Kunststoffe* 1999, 89 (3), 120.
- 9) H. Läsche, R. van Roessel, *Kunststoffe* 1999, 89 (10), 89.
- 10) *Europ. Plast. News* 1998 (12), 26.
- 11) *Europ. Plast. News* 1999 (6), 35.
- 12) *Eurp. Plast. News* 1999 (6), 19.
- 13) H.-P. Weiß, W. Sauerer, *Kunststoffe* 1999, 89 (10), 68.
- 14) *Plast. Techn.* 1999 (6), 52.

- 15) J. Harder, H.-D. Reifenrath, *Kunststoffe* 1999, 89 (10), 80.
- 16) *Europ. Plast. News* 1998 (10), 91.
- 17) W. Ng, *Mod. Plast. Int.* 1999, (3), 60.
- 18) Firmenschrift Exatec.
- 19) *Kunststoffe* 1999, 89 (10), 24; E. Bittmann, *Kunststoffe*, 1999, 89 (10), 170.
- 20) *Kunststoffe* 1999, 89 (8), 118.
- 21) B. Reck, J. Türk, *Angew. Makromol. Chem. im Druck*.
- 22) Datenquelle: IVC, Frankfurt/M.
- 23) W. Plehn, U. Kürzdörfer, *Farbe&Lack* 1999, 105 (7), 42; D. Eichstädt, *Farbe&Lack*, 1999, 105 (11), 157.
- 24) *Europ. Plast. News* 1999, 9, 13.
- 25) *Europ. Plast. News* 1999, 4, 10.
- 26) P. Fairley, A. Scott, *Chem. Week* 1999 (11. August), 27.

Abb. 1. **Marktpreisentwicklung 1991 bis 1999 für a) Petrochemische Vorprodukte Westeuropa, Spotpreise in Euro-t⁻¹ ; b) Standard-Thermoplaste Westeuropa in Euro-kg⁻¹; c) Technische Thermoplaste Westeuropäische Typware in Euro-kg⁻¹ (1 Euro = 1,95583 DM) (Quelle: Kunststoff Information).**

Abb. 2. **Ursachen des Verbrauchswachstums 1993 bis 1998 von Polypropylen in Westeuropa (Gesamt 1,95 Mio. t) (Quelle: Targor).**

Abb. 3. **Metallocen-Polypropylen ist aufgrund der einzigartigen Kombination von Steifigkeit, Zähigkeit und Transparenz das Material der Wahl für DVD-Hüllen (Hersteller: Amaray International) (Quelle: Targor).**

Abb. 4. **Polyamide finden zunehmend Anwendung in Motoren-Bauteilen wie der Sauganlage der neuen BMW-Dieselmotoren (Quelle: BASF).**

Abb. 5. **Testauto mit PC-Verschiebungen nach Crash-Test (Quelle: Exatec).**

Abb. 6. **Dispersionspartikel mit harter (hell) Schale und weichem (dunkel) Kern (Quelle: BASF).**

Abb. 7. **Organoschichtsilikate, hergestellt durch Kationenaustausch, werden in konventionellen, gefüllten Kunststoffen entweder als kompaktes Füllstoffpartikel oder bei Nanocompositen als durch Interkalation oder Exfolierung erzeugte Nanofüllstoffe dispergiert (Quelle: Süd-Chemie und Freiburger Materialforschungszentrum).**

Tab. 1. **Polycarbonat-Hersteller in Europa.¹⁶⁾**