Mit Blends cholesterischer Butyroester der Hydroxypropylcellulose unterschiedlicher Substitutionsgrade gelang die Einstellung unterschiedlicher Helix-Ganghöhen, was zu unterschiedlichen Reflexionsfarben führte.[50] Es wurden Reflexionsmaxima von 453–938 nm gemessen, die Ganghöhen von 308–640 nm entsprechen.

Die hoch regioselektive 6-O-Silylierung von Stärke gelang mit Thexyldimethylchlorsilan in *N*-Methylpyrrolidon/NH_3.[51] Die eingeführten Substituenten können als Schutzgruppe für die primäre Hydroxygruppe von Stärke dienen.

Eine weitgehend homogene Tosylierung von Stärke mit *p*-Chlortoluolsufonsäurechlorid ist in Dimethylacetamid/LiCl möglich,[52] wobei sich der Substitutionsgrad zwischen 0,4 und 2,0 einstellen ließ. Die Lösungsviskosität dieser Stärkederivate konnte durch die Menge an LiCl kontrolliert werden.

Im Hinblick auf medizinische Anwendungen von Cellulosen ist der Einsatz von Bakteriencellulose für Blutgefäßimplantate besonders erwähnenswert.[53] Durch tubulares Wachstum der Bakteriencellulose konnten künstliche Blutgefäße mit Durchmessern von ca. 1 mm hergestellt werden. Diese Blutgefäße zeigten im Tierexperiment ausgesprochen gute Blutverträglichkeit.

Sabine Mayer, Rudolf Zentel
Institut für Organische Chemie der Universität Mainz
Manfred Wilhelm
Max-Planck-Institut für Polymerforschung, Mainz
Andreas Greiner
Institut für Physikalische Chemie, Kernchemie und Makromolekulare Chemie
FB Chemie der Universität Marburg

Das Literaturverzeichnis finden Sie im Internet (www.gdch.de/nch/index.htm). Es ist in gedruckter Form auch über die Redaktion erhältlich.

Industrielle Makromolekulare Chemie

◆ In den letzten Jahren waren alle Berichte zur wirtschaftlichen Lage der Kunststoffe durch satte Zuwachsraten und geradezu euphorische Prognosen für die Zukunft bestimmt. Nach dem „Super-Jahr“ 2000 (Abbildung 1) scheint die industrielle Polymerchemie nun auf dem harten Boden der konjunkturellen Tatsachen gelandet zu sein. Bei den Standardkunststoffen werden in einigen Ländern für 2001 Verbrauchsrückgänge festzustellen sein und bei den Spezialitäten liegen die Einschätzungen zwischen „Stagnation“ und „deutlich unter den Erwartungen“.[1,2] Umso schwieriger ist es, zum jetzigen Zeitpunkt Marktdaten für die einzelnen Polymerklassen zu präsentieren. Einig sind sich jedoch die Experten, dass spätestens im Sommer 2002 mit einem wirtschaftlichen Aufschwung und mit zunehmenden Absatzmengen für Kunststoffe zu rechnen ist. Mittelfristig werden für die Polymere wieder Zuwachsraten von etwa 5 % erwartet.

Damit ist aber der zweite wichtige Wirtschaftsfaktor für die Kunststoffhersteller noch nicht berücksichtigt: Das Verhältnis von Rohstoff- zu Verkaufspreisen hat die Gewinnspannen bis an die Schmerzgrenze dahinschmelzen lassen. Da Preiserhöhungen bei den Kunden nur bedingt durchsetzbar waren, musste weiter die interne Kostenstruktur optimiert werden. Dies geschieht durch Konzentration auf kleinere Produktpaletten, Firmenzusammenschlüsse aller Art (von Akquisitionen bis Joint Ventures), Anlagenoptimierung hin zum World-Scale-Maßstab und nicht zuletzt durch Personaleinsparungen.

Vom technischen Standpunkt aus betrachtet besteht weiterhin ein doppelter Substitutionsdruck. Einerseits ersetzen Polymere in immer mehr Anwendungen andere Werkstoffe wie Metall und Glas; andererseits breiten sich viele Polymere über ihren angestammten Platz hinaus in andere Anwendungen aus. Dabei greifen nicht nur die spezialisierten Produkte Standardmaterialien an, sondern auch umgekehrt (vgl. Abbildung 2).

Neben der klassischen Materialforschung gewinnt die Entwicklung komplexer und integrierter Systeme zunehmende Bedeutung. Klar im Trend liegen die Optimierung und das Fine Tuning bekannter Materialien z. B. durch neue Blends, Verbundwerkstoffe oder Compoundierung mit Additiven. Zusätzlich gehören neue Copolymerstrukturen aus bekannten Monomeren und neue Polymerisationskatalysatoren für die Synthese von maßgeschneiderten Polymeren zum Repertoire der industriellen F+E-Labors. Eine ebenso wichtige Rolle spielt die Verfahrensentwicklung, die immer wieder neue, kostengünstigere Wege zu bekannten Produkten findet.

Die wirtschaftliche und technische Kunststoffszene insgesamt lässt sich mit der ketzerischen Feststellung beschreiben, dass in den letzten Jahren mehr neue Firmen- als Produktnamen entstanden sind. Dieser Eindruck entstand auch auf der Kunststoffmesse in Düsseldorf (K 2001), der weltweit bedeutendsten Informationsplattform für die Kunststoffindustrie.

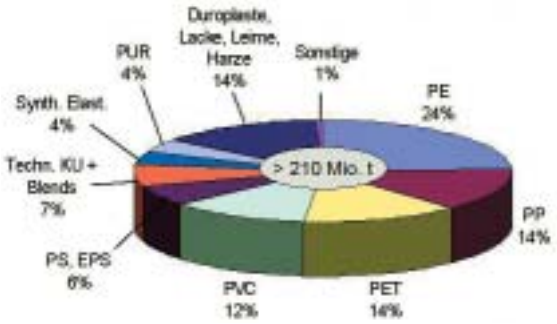

Abb. 1. ***Weltverbrauch an synthetischen Polymeren für das Jahr 2000 inklusive Faseranwendungen.*** *(Quelle: Bayer)*

Polyethylen(PE) / Polypropylen(PP)

◆ Weltweit wurden im Jahr 2000 rund 52 Mio. t Polyethylen und 29 Mio. t Polypropylen produziert.[3] Für 2001 wird insgesamt mit einem nur schwach steigendem Verbrauch gerechnet, der sich aus Verlusten in den USA und Steigerungen in Fernost ergibt. Zu den Haupterzeugern beider Kunststoffe weltweit zählen Dow, Basell und Exxon Mobil. Es wird erwartet, dass sich in der Zukunft durch Joint Ventures und Akquisitionen unter den Top-ten-Produzenten sowohl die Reihenfolge als auch die Namen immer wieder ändern werden (Tabelle 1, S. 352).

Die Hauptanwendungsgebiete für Polyethylene (PE-HD: High Density, PE-LD: Low Density, PE-LLD: Linear Low Density) sind Verpackungsmaterialien wie Folien und Behälter sowie Rohre. Die Polymerisationskatalyse nimmt im Gebiet der Polyolefine einen besonderen Stellenwert ein. Im Fokus der Forschung steht die Identifizierung von Katalysatoren für die Synthese von PE-LLD sowie von langkettenverzweigten Polyolefinen (siehe Kasten).[4]

Auf dem PP-Sektor kündigte der Weltmarktführer Basell eine neue Produktionstechnik an, die „Multizone Circulating Reactor (MZCR) Technology".[3] Dieser Prozess kann für die Herstellung von mono- und bimodalen Homopolymeren sowie von statistischen Co- und Terpolymeren eingesetzt werden. Durch einen nachgeschalteten konventionellen Gasphasenreaktor lassen sich auch mehrphasige Copolymere mit beispielsweise verbesserter Schlagzähigkeit herstellen. Mit der Inbetriebnahme der neuen Anlage wird im 2. Quartal 2002 gerechnet.

Borealis entwickelte einen neuen PP-Typ, der erstmals drei bisher nicht kombinierbare Eigenschaften vereint: Glanz, Steifigkeit und Schlagzähigkeit. Diese Kombination könnte andere höherpreisige Kunststoffen wie ABS verdrängen.

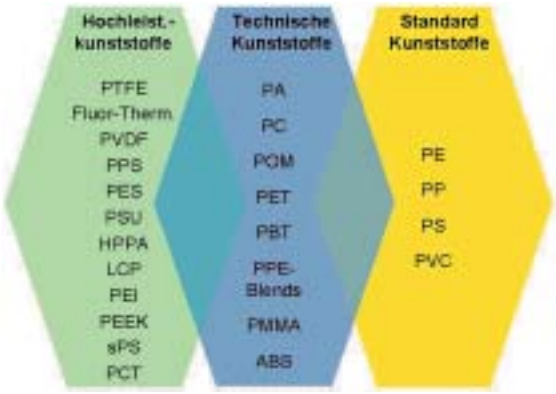

Abb. 2. ***Einteilung der Thermoplastischen Kunststoffe.***

Polyvinylchlorid (PVC)

◆ Der Verbrauch an Hart- und Weich-PVC wird sich in 2001 mit knapp 26 Mio. t etwa auf Vorjahres-

Polymerisationskatalyse

In der industriellen Polymerforschung kommt der Polymerisationskatalyse [siehe diese *Nachrichten* S. 346] immer mehr Bedeutung zu. Erklärtes Ziel ist nicht nur die Optimierung bestehender Verfahren hinsichtlich Technologie, Ökonomie und Ökologie sondern auch die Entwicklung neuer Polymere mit spezifischen Eigenschaftsprofilen. Aktuelle Prognosen für das Jahr 2005 gehen allein für den US-Markt von einem Umsatz von 2,7 Mrd. US-Dollar für Polymerisationskatalysatoren aus.[18]

Auf dem Polyolefin-Sektor, wo Firmen wie Basell, Borealis, Chevron Phillips, Dow Chemical, Equistar und ExxonMobil aktiv sind, werden schon seit einigen Jahren Metallocen-Katalysatoren eingesetzt. Die Klassiker öffnen je nach Struktur (unverbrückt/kovalent verbrückt/Halbsandwich-Struktur) den Zugang zu einzelnen Polyolefin-Marktsegmenten.

Eine neue Dimension im Katalysatordesign sind Donor-Acceptor-Metallocene. Die Liganden enthalten als Substituenten Elektronenpaar-Donoren und Elektronenpaar-Acceptoren, so dass hochpolare, verbrückend wirkende Bindungen entstehen können.[19] Die dipolare Wechselwirkung kann reversibel durch Temperaturerhöhung aufgehoben werden. Dieses schaltbare System bietet folglich Single-Site-, Dual-Site und Multi-Site-Optionen und überschreitet die Grenzen der traditionellen Katalysatorklassen. Durch die Wahl des Zustandes wird die Zusammensetzung und Architektur der gebildeten Makromoleküle gesteuert. Mit diesen Systemen können besonders hochmolekulare Homo- und Copolymere sowie Blockcopolymere hergestellt werden. Dazu gehören langkettenverzweigtes High Density Polyethylen (PE-HD), elastifiziertes isotaktisches Polypropylen, Polyolefin-Kautschuke mit definiert einstellbarer Kristallinität und Ethylen-Norbornen-Copolymere. Bislang werden nur rund 3 % der Polyolefine mit Metallocen-Katalysatoren hergestellt. Ein Grund dafür liegt in den relativ hohen Kosten, die der Aktivator Methylaluminoxan verursacht. Dieser muss häufig in großem Überschuss eingesetzt werden (z. B. Al:Metallocen = 1000:1). Ein bedeutender Durchbruch ist Albemarle mit der Entwicklung einer neuen Aktivierungsmethode gelungen. Der Aktivator wird durch gezielte Hydrolyse von Triisobutylaluminium hergestellt, ist isolierbar und besitzt eine definierte käfigartige Struktur. In Kombination mit einfachen Metallocenen, z. B. auf Zirconium-Basis, konnte bereits bei einem Al:Metallocen-Verhältnis von 25:1 hohe Aktivität nachgewiesen werden. Sollte sich dieser Befund breit auf Metallocene übertragen lassen, dann könnte dies die industriellen Anwendungen revolutionieren.[20] Weiterhin im Trend steht dagegen die Entwicklung von Katalysatoren für die Copolymerisation von polaren mit unpolaren Monomeren, um zu Polymeren mit völlig neuer Struktur und neuen Eigenschaftsprofilen zu gelangen.[21]

Tabelle **Europäische Nennkapazitäten für Polyethylen, Stand Januar 2002.** (Quelle: Bayer)

Name	Stammsitz	Herkunft	PE-Kapazität (1000 jato)
Basell	D / NL	BASF, Hoechst, Shell	2450
Borealis	DK	Neste, PCD, Statoil	2200
Polimeri	I	EniChem	1600
Dow	USA / CH	Dow, Union Carbide	1500
DSM	NL	DSM, Hüls	1450
Atofina	F	Elf Atochem, Petrofina, Total	1400
BP Solvay	GB, B	BP, Solvay	1250
BP	GB	Amoco, BP, Erdölchemie	1000
ExxonMobil	USA / B	Exxon Chemicals	800
Repsol	E	–	600
Sonstige	Osteuropa	–	3000
Gesamt	Europa		17250

niveau bewegen.[5)] Dabei decken die drei größten Hersteller Shin-Etsu, Formosa Plastics und OxyVinyls ca. 25 Prozent (auf Basis Verbrauch) des Marktes ab. In Europa wird das Verbrauchswachstum von Neumaterial durch die zunehmende Anzahl an Recycling-Verfahren eingeschränkt. Positiv sollte sich die Versachlichung der ökologischen Diskussion auswirken. Dazu hat vor allem der breite Dialog mit den Entscheidern der PVC-Anwendungsbranchen Bau und Architektur beigetragen. Im Frühjahr 2001 wurde auch der erste Fortschrittsbericht zur freiwilligen Selbstverpflichtung der europäischen PVC-Branche zur nachhaltigen Entwicklung vorgelegt.

Ein großer Teil des Vinylchlorids wird weiterhin über Direkt- und/oder Oxychlorierung von Ethylen mit anschließender thermischer Abspaltung von Chlorwasserstoff aus dem entstandenen Dichlorethan erzeugt. EVC entwickelt ein neues Verfahren zur Direktchlorierung des kostengünstigeren Ethans. Die großtechnische Machbarkeit muss jedoch noch unter Beweis gestellt werden.

Weiterhin beschäftigen sich, ebenfalls zur Kosteneinsparung, einige Firmen mit der In-situ-Aktivierung. Dazu wird der Polymerisationsinitiator aus preisgünstigen Komponenten direkt im Reaktor oder einem vorgeschalteten Reaktionsgefäß erzeugt. Damit entfallen Transport und Lagerung der teilweise unter das Sprengmittel-Gesetz fallenden Initiatoren. Bisher können mit dieser Art der Initiierung jedoch noch nicht alle PVC-Typen hergestellt werden.[5)]

Polystyrol (PS) und Styrol-Copolymere

◆ Bei den Standardkunststoffen Polystyrol (PS) und Expandiertes Polystyrol (EPS) lag die Weltproduktionsmenge im Jahr 2000 bei 13 Mio. t.[6, 7)] Für 2001 wird mit einem Wachstum von etwa 2 % gerechnet. Die beiden Hauptanbieter sind Dow und BASF, gefolgt von dem US-Unternehmen Nova, in das die PS-Geschäfte von Shell und Huntsman eingebracht wurden.

Insbesondere bei schlagzähen Polystyrolen (High Impact Polystyrol: HIPS) gibt es zahlreiche Neuentwicklungen.[3)] Die BASF brachte ein neues schlagzähes und hochglänzendes Polystyrol auf den Markt. PS konkurriert damit abhängig von der Endanwendung insbesondere mit Polypropylen und ABS (Acrylnitril/Butadien/Styrol).

Styrol-Copolymerisate – allen voran ABS – haben sich mit über 5 Mio. jato als Klassiker am Markt für Technische Kunststoffe ebenso etabliert wie in den letzten Jahren Blends mit Polycarbonat (PC) oder Polyamid (PA). Die Kombination PC+ABS verdankt dem PC-Anteil seine hohe Wärmeformbeständigkeit und Zähigkeit bei Raumtemperatur. Der ABS-Part bringt eine gute Spannungsrissbeständigkeit und Verarbeitbarkeit mit. Das Blend verfügt zusätzlich über eine außergewöhnliche Kerbschlagzähigkeit in der Kälte. Diese Eigenschaftskombinationen erlauben im Kfz-Bereich dünnwandige Teile wie im Sandwichverfahren hergestellte Kfz-Instrumententafeln. Solche Teile sind hochbelastbar und erhöhen den Insassenschutz.

Produktinnovationen sind bei flammwidrigen, halogenfreien PC/ABS-Blends zu verzeichnen. Die Materialien bieten bessere Voraussetzungen für ein mögliches Recycling und die Materialeigenschaften der PC/ABS-Blends lassen sich gut an die immer weiter reduzierten Wanddicken der Bildschirmgehäuse und Laptops anpassen.

Die Prognose 2001 für den Weltmarkt von PC-ABS betrug etwa 400 kt.[8)] Aufgrund der wirtschaftlichen Stagnation entspricht dies einer prozentualen Veränderung zum Vorjahr von nur 0,5 %. Für die Zukunft werden jedoch wieder deutliche Wachstumssteigerungen erwartet. Die größten Anbieter im PC/ABS-Geschäft sind Bayer, GE Plastics und Dow.

Abb. 3. **Infrarotreflektroen und -absorber verringern die Wärmeleitfähigkeit von Polystyrol/Styropor.** (Photo: BASF)

Polyamide (PA)

◆ Bei den Polyamiden unterscheidet man zwischen den Anwendungsgebieten Fasern und technische Kunststoffe. Bei einer 2001 voraussichtlich nur leicht gestiegenen Ge-

samtnachfrage von weltweit ca. 6 Mio. t werden zwei Drittel in der Faserproduktion verbraucht.[7] Im Vergleich dazu zeigen die Anwendungen von PA als technischem Kunststoff ein stärkeres Wachstumspotential. Hauptprodukte für beide Einsatzgebiete sind PA6 (ca. 50%) mit den Herstellern Honeywell, BASF und Bayer sowie PA66 (ca. 45%) von DuPont, BASF und Rhodia. Die verbleibenden Anteile entfallen auf die Hochleistungs-Polyamide (HPPA) wie die teilaromatischen PA.[7]

Besonders wichtig für die Marktentwicklung sind innovative Verarbeitungstechniken im Automobilsektor. So ist glasfaserverstärktes PA das Material der Wahl für das Laserschweißen von komplizierten geometrischen Formen. Dabei werden maßgeschneiderte lasertransparente und -absorbierende Werkstoffe eingesetzt (Abbildung 4).

Weitere Entwicklungen finden sich bei den coextrudierten Mehrschichtstrukturen mit flüssigkristallinen Polymeren (LCP: Liquid Crystalline Polymers) und Fluorpolymeren für Kraftstoffleitungen mit verbesserten Barriereeigenschaften. Neu sind ebenfalls elektrostatisch lackierbare Bauteile aus PA, die dank eines verringerten Oberflächenwiderstands ohne Leitfähigkeitsprimer auskommen.

Abb. 4. ***Serienmäßig gefertigter Luftsammler des BMW-M3: drei Typen glasfaserverstärktes Polyamid, zwei Fügetechniken (Heizelement- und Laserschweißen) für ein Bauteil.*** *(Photo: Bayer)*

Polyester

◆ Die mengenmäßig wichtigsten und weiter wachsenden Polyester sind Polyethylenterephthalat (PET) und Polybutylenterephthalat (PBT). Bei beiden Polymeren stehen Verfahrensverbesserungen bei Herstellung und Verarbeitung im Vordergrund.

PET gehört mit einem in 2001 weltweiten Verbrauch von voraussichtlich 30 Mio. t eindeutig zu der Gruppe der Großprodukte.[7] Der wichtigste PET-Anbieter ist Eastman, der ab Ende 2001 sein Geschäftsgebiet Polymere unter dem Namen Voridian Company weiterführt. Ähnlich wie bei PA gehen zwei Drittel der Menge in die Faserproduktion, während ca. 25 % der PET-Produktion als Verpackungen verbraucht werden. Dabei bilden die PET-Getränkeflaschen das dynamischste Gebiet, die dem Material mit 6% die derzeit größte Wachstumsrate aller technischen Kunststoffe beschert.

Abb. 5. ***Steckverbinder aus hydrolysestabilisiertem PBT.*** *(Photo: Bayer)*

Bei PBT wurden 480 kt im Jahr 2000 direkt als Werkstoffe verarbeitet. Hinzu kommt ein erheblicher Anteil an Blends z. B. mit PC oder PET für den Automobil- sowie Elektro- und Elektroniksektor (Menge ca. 80–90 kt, Abbildung 5). Aufgrund ihrer hohen Deformierbarkeit und dem damit reduzierten Verletzungsrisiko werden PBT-Blends bevorzugt beim Auto außen und innen eingesetzt. Größte PBT-Hersteller sind GE Plastics, Ticona/Polyplastics und DuPont. Erweiterungen der Produktionskapazitäten in Westeuropa sollen auch in Zukunft bevorzugt durch Joint Ventures mit Worl-Scale-Anlagen realisiert werden (BASF/GE Plastics, Bayer/DuPont, DSM/Ticona). ➜

◆ Polymere für Textilfasern

Von den ca. 49 Mio. t Textilfasern weltweit entfielen im Jahr 2000 ca. 28 Mio. t auf synthetische Fasern.[16] PET-Fasern sind mit ca. 19 Mio. t auf dem Weg, Baumwolle als bisher größten Fasertyp zu überholen. Im Windschatten des PET-Erfolges versuchen DuPont und Shel , auf Basis PBT und Polytrimethylenterephthalat (PTT) Polyester-Fasern mit speziellen Eigenschaftsvorteilen (u. a. bessere Anfärbbarkeit, „softfeel“) zu plazieren. Die Bedeutung von PP-Fasern steigt ebenfalls weiter an. Neben einem Mengenwachstum auf zur Zeit ca. 6 Mio. t wird auch die Typenvielfalt, z. B. durch PP auf Metallocen-Basis, erweitert. Sauer und dispersionsfärbbare PP-Faserqualitäten kann man durch die Einarbeitung von PP-kompatiblen Dendrimeren erhalten. Für den Nonwoven- und Hygienemarkt wurden neue PE-Fasern entwickelt, die hier gegenüber PP eine bessere Verarbeitbarkeit aufweisen.
Eine neue Polyketon-“Superfaser“ mit sehr hoher Festigkeit hat Asahi (Japan) für den technischen Einsatz angekündigt – als Ergänzung oder Alternative zu Aramidfasern.

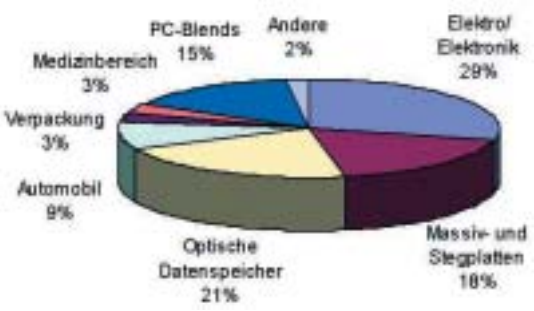

Abb. 6. **Anwendungsgebiete für Polycarbonat im Jahr 2000.** (Quelle: Bayer)

Polycarbonat (PC)

◆ Der Weltmarkt für Polycarbonat beträgt für das Jahr 2001 etwa 1,7 Mio. t.[8] Die beiden Hauptanbieter sind Bayer und General Electric. Trotz der gegenwärtigen Stagnation der Märkte in Europa und Nordamerika wird mittelfristig wieder mit einem globalen Mengenwachstum von rund 10% p.a. gerechnet. Hauptwachstumsmarkt ist die Region Fernost, wo zur Zeit eine Reihe von Anlagen in Betrieb genommen werden, u.a. von Bayer in Thailand (100 kt), von Dow-LG Chemical in Korea (65 kt) und von Teijin Chem in Singapur (50 kt).

Neben dem konventionellen Phasengrenzflächenverfahren basieren neue Anlagen zunehmend auf dem Schmelze-Umesterungsverfahren. Bei diesem phosgen- und abwasserfreien Prozess findet eine Direktumsetzung der Bisphenolkomponente mit Diphenylcarbonat statt.

Die Hauptanwendungsgebiete von Polycarbonat liegen bei Elektro und Elektronik und bei den optischen Datenspeichern (Abb. 6).

Grundlegende Neuentwicklungen basieren auf Co-Polycarbonaten mit neuen Monomeren und neuem strukturellen Aufbau sowie modernen Endgruppen- und Verzweiger-Technologien. Speziell für optische Datenspeicher (u. a. CD, DVD, DVR) werden Polycarbonat-Substratmaterialien mit niedriger optischer Doppelbrechung entwickelt, die kürzere Laserwellenlängen und folglich höhere Speicherdichten ermöglichen. Des weiteren sind Polycarbonate mit verringerter Schmelzviskosität gefragt, um neben kürzeren Zykluszeiten auch eine noch präzisere Pit-Abformung bei der Verarbeitung zu erzielen.

Völlig neue Anwendungsgebiete zeichnen sich für den Polycarbonat-Typ Makrolon DP1–1848 von Bayer ab, der für Einsätze bei extremen Temperaturen konzipiert wurde. Wegen speziellen Molekülbausteinen bleibt das Material auch bei tiefen Temperaturen flexibel; selbst bei –60 °C liegt die Kerbschlagzähigkeit bei einem Wert von 60 $kJ \cdot m^{-2}$. Weitere Stärken sind die erhöhte Wärmeformbeständigkeit und eine verbesserte Resistenz gegen eine Vielzahl von Alltagschemikalien.

Beim Auto zeichnet sich mit Seiten- und Heckscheiben ein sehr großes Einsatzgebiet für Polycarbonat ab (Abbildung 7).[9]

Abb 7. **Beim Sportcoupé der C-Klasse erweitert eine transparente, mit Polysiloxan beschichtete Verblendung aus Polycarbonat das Sichtfeld nach hinten.** (Photo: Daimler Chrysler)

Abb. 8. **Polyurethan-Hartschaumplatten für die Wärmedämmung.** (Photo: Bayer)

Polyurethane (PUR)

◆ Bei den Polyurethanen und PUR-Rohstoffen (Isocyanate und Polyole) mussten ebenfalls konjunkturbedingt die Wachstumsprognosen nach unten korrigiert werden. Damit liegt der weltweite Verbrauch mit 8,5 Mio. t nur knapp über der Menge des Jahres 2000.[8] Nach der Akquisition des Polyether-Geschäfts von Lyondell hat sich Bayer als Marktführer in der Gruppe der vier großen Hersteller vor Dow (nach Übernahme von Eni-

◆ Wasserlösliche und wasserquellbare Polymere

Das mengenmäßig bedeutendste Anwendungsgebiet von Acrylsäurepolymeren bleiben mit einem Produktionsvolumen von mehr als 1,1 Mio. t im Jahr die Superabsorber (SAP).[6] Sie werden hauptsächlich für Babywindeln und Inkontinenzprodukte eingesetzt.
Nach der Übernahme des SAP-Geschäfts von Chemdal hat BASF die Position als Marktführer ausgebaut. Für wesentlich dünnere Endprodukte mit gleicher Absorptionsfähigkeit, werden die abschließenden Veredelungsreaktionen der PA-Partikel weiter modifiziert.

Wasserlösliche Polymere finden darüber hinaus vielfältige Anwendungen in der Wasch- und Reinigungsmittelindustrie. Der Europäische Waschmittelmarkt ist im Jahr 2001 geprägt von einer deutlichen Sättigung. Neben der eigentlichen Reinigungswirkung tritt das Thema der Pflege immer mehr in den Vordergrund.[17]
Ein weiteres Kriterium für verbesserte Waschmitteleinsatzstoffe sind zunehmend ökologische Aspekte. So werden verstärkt Polymere verwendet, die eine gute biologische Abbaubarkeit besitzen. Ein solcher Rohstoff ist Polyasparaginsäure, die erstmals in einem Waschmittel mit der „EU-Umweltblume“ ausgezeichnet wurde.[8]

Abb. 9. ***Flexible, aufklebbare Korrekturlinsen aus thermoplastischen Polyurethanen verwandeln einfache Schutzbrillen in „scharfe Augengläser“*** *(Photo: Bayer)*

Chem), Huntsman Polyurethanes und BASF-Elastogran etabliert.

Bei den Verbraucherprodukten der Möbel- und Matratzenindustrie spielen die Emissionen von flüchtigen Komponenten (VOC = volatile organic compounds) eine immer wichtigere Rolle. Dementsprechend werden neuen Polyolen mit reduzierten niedermolekularen Anteilen größere Marktchancen eingeräumt. Dabei handelt es sich um Polyether, die nicht mehr mit der traditionellen KOH-Katalyse hergestellt werden, sondern mit DMC-Katalysatoren (Doppel-Metall-Cyanide) der allgemeinen Formel $Zn_3[Co(CN)_6]_2 \cdot X$ (X = Ligandenkombination).

Die Vermeidung von Monoolen als unerwünschte Nebenprodukte und die zusätzliche Möglichkeit zur Herstellung von Polyethern mit deutlich höheren Molmassen (bis 18000 g/mol) sind die Vorteile dieses neuen Verfahrens bei Bayer. Darüber hinaus werden auch im Bereich der Polymerpolyole von Dow verbesserte Varianten mit Low-VOC-Eigenschaften angeboten.[7)]

Bei den Thermoplastischen Polyurethanen (TPU) werden durch weiterentwickelte Rezepturen neue Anwendungen erschlossen (Abbildung 9). Dazu gehören in der Automobilherstellung knick-, kratz- und UV-feste Autoheckscheiben[9)] für Cabrios aus rein aliphatischen Ausgangsstoffen und der Einsatz von TPU-Folien mit Softfeel-Oberfläche im Folienhinterspritzen.

Elastomere, Kautschuke

◆ Bei den klassischen Elastomeren werden weiterhin 47 % der Gesamtmenge von 15,5 Mio. t durch Naturkautschuk abgedeckt. Bei den synthetischen Kautschuken wird für 2001 mit 8,3 Mio. t mit einem geringen Verbrauchsanstieg von 1 % gerechnet.[10)] Hauptanbieter dieser Polymere sind Bayer, Goodyear, Exxon und EniChem.

Die dominierenden Produkte sind Styrol-Butadien-Kautschuke (SBR, 3,2 Mio.t) und Butadien-Kautschuk (BR, 2 Mio.t) für Reifen.

Bei der Entwicklung hochtemperaturbeständiger, vulkanisierbarer Spezialelastomere des HXNBR-Typs von Bayer ermöglichen Monomervariationen weitere Fortschritte. Bei dem Produkt handelt es sich um ein hydriertes Polymer mit Acrylnitril-, Butadien- und Carbonsäureeinheiten. Ein Eigenschaftsvergleich mit dem bekannten Hydrierungsprodukt von NBR (HNBR) ist in Abb. 10 dargestellt. Anwendungen ergeben sich durch die zusätzliche gute Haftung zu Gewebematerialien, die z. B. bei Zahnriemen im Automobil genutzt wird.[8)]

Bei den hochtemperaturvernetzenden Siliconelastomeren werden nach dem japanischen Verbot des Vernetzers 2,4-Dichlorbenzoylperoxid auch bei den Festkautschuken platinkatalysierte Typen angeboten. Grund sind die gesundheitlichen Bedenken bezüglich der Peroxid-Nebenprodukte. Bei den Flüssigsiliconkautschuken – die generell platinkatalysiert vernetzt werden – wurden von Wacker spezielle Typen mit selbsthaftender Wirkung entwickelt.

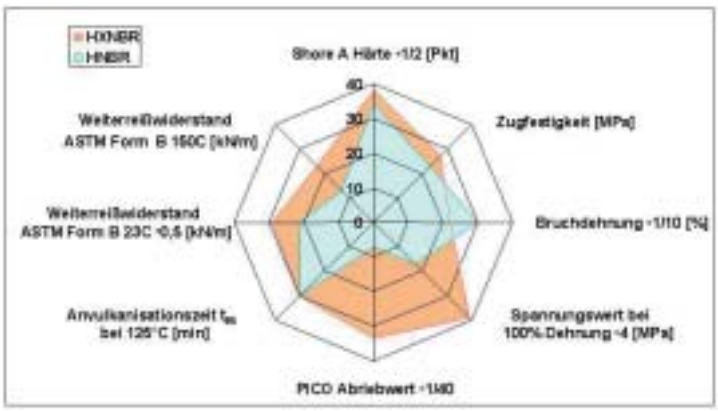

Abb. 10. ***Eigenschaftsvergleich von HXNBR-Kautschuk (Therban XT) mit herkömmlichem HNBR-Kautschuk.*** *(Quelle: Bayer)*

◆ Betonverflüssiger

Ein recht junges Anwendungsgebiet für Spezialpolymere sind Betonverflüssiger. Bislang werden zur Verflüssigung von Beton vor allem Ligninsulfonate oder Harze auf Basis von Naphthalinsulfonsäure bzw. Melaminsulfonsäure und Formaldehyd eingesetzt. Eine neuere Generation von Betonverflüssigern („Advanced Superplasticizer“) sind modifizierte Polycarboxylate, mit denen es gelingt, Bauteile mit höherer mechanischer Festigkeit und erhöhter Widerstandsfähigkeit gegenüber äußeren Einflüssen herzustellen. Bei einem jährlichen Verbrauch von ca. 5 Mrd. m^3 Beton ist das Marktpotential dieser Polymere trotz kleinster Einsatzmengen vielversprechend.[6)]

Abb. 11. ***Graffiti auf Pulverlacken lassen sich leicht entfernen, ohne dass die Beschichtung angegriffen wird.*** *(Photo: Tigerwerk, Lack- und Farbenfabrik)*

Durch oberflächenreaktive Silanbeimischungen ergeben sich neue Anwendungen bei 2-Komponenten-Formartikeln mit Kunststoffen oder Metallen.[11)]

Hochleistungspolymere

◆ Die Sammelbezeichnung Hochleistungskunststoffe (HLK, siehe Abbildung 2, S. 351) umfasst chemisch extrem unterschiedliche Polymere. Dem entspricht, dass je nach Material auch die mittelfristigen Wachstumsprognosen den weiten Bereich von 6 bis 15 % umfassen. Der Verbrauch von über 200 kt im Jahr 2001 verteilt sich zu 40 % auf fluorhaltige Polymere und zu weiteren 30 % auf die Schwefel enthaltenden Vertreter der Klasse.[3)] Hochleistungskunststoffe zeichen sich mehrheitlich durch extreme thermische Stabilität und Chemikalienresistenz aus. Generell handelt es sich um relativ kleine Verbrauchsmengen, die einen verhältnismäßig hohen Preis besitzen.

Aktuelle Weiterentwicklungen finden sich z. B. bei Polytetrafluorethylen (PTFE) von Dyneon, das durch statistische Copolymerisation mit weniger als 1 % Perfluorpropylvinylether modifiziert wurde. Dieses Material besitzt gegenüber dem klassischen PTFE nur ein Fünftel des Molekulargewichts. Aus beiden Änderungen ergibt sich ein Werkstoff, der ein dichteres und porenärmeres Polymergefüge und eine deutlich geringere Deformation unter Last aufweist. Der geringere Kaltfluss reduziert das Kriechverhalten z. B. von Dichtungsmaterialien im Anlagenbau.[12)]

Polyphenylensulfid (PPS) von Ticona erschließt sich eine interessante neue Anwendung in den großflächigen Tragflächenprofilen der neuen Airbus-Serien. Dazu werden Kunststofflaminate unter Einsatz von glasfaserverstärktem PPS verarbeitet.[3)]

Lack- und Klebstoffrohstoffe

◆ Die Lackindustrie ist ein wichtiger Industriezweig mit einem Produktionsvolumen von weltweit ca. 15,5 Millionen jato (Farben und Lacke, ohne Dispersionen für Wandfarben, 2000).[6)] Im Trend liegen vor allem VOC-gerechte Produkte, die keinen oder nur einen geringen Anteil an flüchtigen organischen Verbindungen aufweisen. Im Zuge dessen werden lösemittelhaltige Produkte zunehmend durch neue technische Entwicklungen wie Wasserlacke (derzeit 20 % Marktanteil), High Solids (10 %) oder Pulverlacke (8 %) ersetzt. Für Pulverlacke (weltweit 720 kt) werden z. B. jährliche Wachstumsraten von 4 bis 10 % je nach Region erwartet. Neben den herkömmlichen Pulverlacksystemen gewinnen neue Polyurethan-Systeme mit abspalterfreien Urethdionhärtern immer mehr an Bedeutung.

Ebenfalls im Trend VOC-gerechter Produkte liegen die hochreaktiven strahlungshärtenden Systeme. Eine technische Verbesserung auf diesem Gebiet hinsichtlich Schattenhärtung und Haftung stellen Dual-Cure-Systeme dar. Dabei wird dem ersten schnellen UV-initiierten Härtungsschritt eine zweite unabhängige Vernetzung von Isocyanat- und Hydroxylgruppen nachgeschaltet.

Bei Klebstoffen betrug 2000 die Produktionsmenge ca. 4 Mio. kt, davon nehmen Klebstoffe auf Wasserbasis mit 43 % neben Reaktionsklebstoffen (21 %) und Schmelzklebstoffen (13 %) den größten Anteil ein.[8)] Vinylacetat-, Acrylat- und SBR-Dispersionen (SBR = Styrol-Butatien-Kautschuk) stellen dabei die größten Produktgruppen.

Analog zu Lacksystemen verzeichnen die lösungsmittelfreien Klebstoffe als Folge des in den vergangenen Jahren gestiegenen Umweltbewusstseins die größten Zuwachsraten. Dies gilt vor allem bei Einbauteilen für den Automobilbau. Beispiele sind wässrige PUR-Dispersionen, wässrige Polychloropren-Dispersionen sowie wasser- und lösungsmittelfreie Hot Melts.

Ökologie und Nachhaltigkeit

◆ Nach Angaben der Deutschen Gesellschaft für Kunststoffrecycling (DKR) wurden im Rahmen des Dualen Systems im Jahr 2001 unverändert rund 600 kt Kunststoffverpackungen verwertet. Neue Ansätze sind in der PET-Bottle-to-bottle-Technik zu sehen. Bei der Ende 2001 in Rostock eröffneten Anlage wird das PET-Mahlgut mit Natronlauge benetzt. Hierbei löst sich die Oberfläche des Materials ab und anhaftende Verunreinigungen werden entfernt.[13)] Weitere Verfahren werden derzeit auch für die Verwertung von Kfz-Reifen entwickelt. Zum Beispiel hat die TU Chemnitz ein neues thermoplastisches Elastomer auf Basis von Polypropylen und Altreifenmehl vorgestellt.

Politische Diskussionen hat der geplante Ausstieg zweier Drogerie-Ketten (dm und Schlecker) aus dem Dualen System Deutschland (DSD) ausgelöst. In diesem Zusammenhang müssen gegensätzliche Forderungen

der Europäischer Union und der Bundesrepublik geklärt werden. Einerseits wird von der EU-Kommission Kritik an der Quasi-Monopolstellung des DSD geübt; andererseits schreibt die deutsche Verpackungsverordnung von 1991 ein flächendeckendes und haushaltsnahes Abholsystem vor. Die nächsten Entscheidungen stehen vor dem Europäischen Gerichtshof und auch vor deutschen Gerichten an.

Der Einsatz von biologisch abbaubaren Kunststoffen (BAK) für Verpackungen läuft ohne entsprechenden gesetzlichen Druck nur zögerlich an. Bestes Beispiel ist die geringe Marktakzeptanz von Endverbraucherprodukten wie BAK-Müllbeutel, die teurer als Polyolefinbeutel sind.

In der Automobilbranche werden bei der Materialauswahl und -entwicklung starke Einflüsse durch die zukünftige nationale Umsetzung der europäischen Direktive zum „End of Live Vehicle“ (EU-Richtlinie 2000/53/EG) erwartet. Die Direktive sieht vor, dass ab 2006 mindestens 85 Gew.% der Altfahrzeuge wiederverwendet und verwertet werden sollen. Zusätzlich gilt die Forderung nach einer stofflichen Verwertung von mindestens 80 % des Fahrzeuggewichtes. Die entsprechend verschärften Ziele für das Jahr 2015 lauten, die Verwertung insgesamt auf mindestens 95 % und die stoffliche Verwertung auf mehr als 85 % zu steigern.

Ausblick

◆ Bei den Erwartungen für die nächsten Jahre spielen die E-Commerce-Aktivitäten aller großen Kunststoffhersteller eine wichtige Rolle. Auch dieser Bereich ist durch rasante Umstrukturierungen geprägt, wie die strategische Allianz von Omnexus und Elemica zeigt, nachdem Elemica zuletzt ElastomerSolutions übernommen hatte. Auch ChemConnect hat sich durch den Aufkauf von Envera verstärkt.[14)]

Die elektronischen Marktplätze machen härtere Preisvergleiche besonders bei Standardprodukten möglich. Einer dadurch gelockerten Kundenbeziehung steuert ein anderer Trend entgegen: Viele Polymerhersteller sehen sich immer mehr in der Rolle des Systemproviders für die Kunststoffverarbeiter. Durch “Technical Service Centers“ bieten sie den Kunden schnell und unkompliziert kompetente Beratung an. Darüber hinaus stellen die Polymerhersteller EDV-Tools zur Verfügung, die Kunststoffverarbeiter bei der Durchführung und Optimierung ihrer Verfahren begleiten.

Interdisziplinäre Zusammenarbeit steht mehr und mehr im Vordergrund. Beispielsweise gehören bei der Entwicklung neuer Bauteile in der Automobilindustrie Gemeinschaftsprojekte zum alltäglichen Bild. Kfz-Ingenieure und Polymer-Spezialisten arbeiten Hand in Hand, um technische Entwicklungen voranzutreiben.[15)]

Bei vielen innovativen Entwicklungsfeldern gibt es zwischen den Universitäten und der chemischen Industrie einen stetig wachsenden Übergangsbereich, der durch Start-up- oder Spin-off-Firmen genutzt wird. Auf diese Weise wird es möglich, neue Ansätze schneller in die Praxis zu überführen. Beispiele dafür sind die Firmengründungen der Degussa-Tochter Creavis – beachtliche 17 Start-up-Firmen – oder auch die Sustech, die aus Henkel hervorgegangen ist. Gerade die jungen Firmen greifen Technologien auf, die hohes Innovationspotential haben. Als Beispiel ist die Nanotechnologie zu nennen, die Material- und insbesondere Oberflächeneigenschaften revolutionieren könnte.

Immer neue Themen zeichnen sich im Grenzgebiet Materialwissenschaften/Life Sciences ab: Biokompatible Polymere für Tissue Engineering, Membranmaterialien für die Diagnostik, Drug-Delivery-Systeme, Polymertherapeutika, Polymersynthese durch Enzymkatalyse sind nur einige Beispiele. In den Grenzgebieten liegen zahlreiche Chancen und Synergien verborgen, die erkannt werden müssen und die es zu nutzen gilt.

Trotz der aktuellen wirtschaftlichen Lage werden Polymere durch ihr breites Anwendungsprofil und ihr hohes Innovationspotential in Zukunft wieder die erwarteten Wachstumsraten erreichen. Bei den Neuentwicklungen werden weiterhin der Schutz der Umwelt und der nachhaltige Umgang mit begrenzten Ressourcen ausschlaggebend sein.

Dagmar Ulbrich, Dormagen
dagmar.ulbrich.du@bayer-ag.de
Martin Vollmer, Leverkusen
martin.vollmer.mv@bayer-ag.de

Die Autoren danken: Martin Balsam und Pia Baum (BASF), Gerd Beer (Basell), Peter-Karl Eichhorn (Dyneon), Jürgen Finke (Degussa), Uli Martin (Deutsche Gesellschaft für Kunststoffrecycling), Ralph Ottlinger (Vinnolit), Klaus Pohmer (Wacker), Werner Preusker (PVCPlus) sowie Hans-Wilhelm Engels, Ellen Giebeler, Walter Gummersbach, Heinz-Hermann Greve, Heinrich Heß, Susanne Karjetta, Hans-Joachim Laue, Rolf-Volker Meyer, Karl-Ludwig Noble, Aleksander Ostoja Starzewski, Joachim Probst, Werner Raßhofer, Wolfgang Reichmann, Frank Schnieders, Ralf Timmermann, Pierre Vanhoorne, Marc Vathauer, Hans-Georg Wussow (alle Bayer).

1) *G. Zaby,* ChemManager *2001, 19.*
2) Chem. Week *2001, 17. Oktober, 29.*
3) KU Kunststoffe, *9/2001.*
4) Konferenz “Polyolefins III“, *Sonoma, USA, 2001.*
5) *Vinnolit GmbH & Co. KG.*
6) *BASF AG.*
7) KU Kunststoffe, *10/2001.*
8) *Bayer AG.*
9) Nachr. Chem. *2001,* 49, *1299.*
10) *IISRP International Institute of Synthetic Rubber Porducers, 2001.*
11) *K. Pohmer,* Kautsch. Gummi Kunstst. *2001,* 54, *368.*
12) *Dyneon GmbH & Co. KG.*
13) *Deutsche Gesellschaft für Kunststoffrecycling mbH,* Geschäftsbericht 2000.
14) Nachr. Chem. *2002,* 50, *49*
15) *C. Bonten,* KU Kunststoffe, *2001,* 10, *28.*
16) Man-Made Fiber Year Book, *Dt. Fachverlag, Frankfurt, 2001.*
17) *B. Middelhauve, J. Penninger,* SÖFW-J. *2001,* 6, *3.*
18) Chem. Week *2001, 31. Oktober, 35.*
19) C&EN, *2001, 22. Oktober, 35.*
20) C&EN, *2001, 22. Oktober, 38.*
21) *L. S. Boffa, B. M. Novak,* Chem. Rev. *2000,* 100, *1479.*