

Az adalékgyártók sem pihennek

2. rész Amit a TiO₂-ről tudni érdemes

A szakemberek nemcsak a műanyaggyártó és -feldolgozó iparban serénykednek, hogy a már küszöbön álló negyedik ipari forradalom időszakában is talpon tudjanak maradni, de az adalékgyártók sem pihennek. Az elmúlt évben is számos új terméket hoztak forgalomba, emellett növelik gyártókapacitásaikat és jelentős változásokat vezetnek be gyártástechnológiáikban. A MISZ előző számában, a publikáció 1. részében egy tanulmány alapján mutattuk be az adalékgyártók legfontosabb fejlesztési irányzatait és – a teljesség igénye nélkül – legfrissebb termékeit. Az ebben a számban olvasható 2. részben a fehér színű műanyagok legfontosabb pigmentjének, a titán-dioxidnak a „titkait” leplezzük le.

Tárgyszavak: műanyag-feldolgozás; kompaundálás; pigment; titán-dioxid; gyártók; típusok; tulajdonságok; fejlesztés.

A titán-dioxid (TiO₂) a fehér színű műanyagok legfontosabb pigmentje, amelytől a polimerek „a fehérebbnél is fehérebbek” lesznek, és amelyből a világon évente kb. 1,5 millió tonnát használnak fel. Ez a világ TiO₂ igényének mintegy 25%-a. A 2016-os évben a kínálat szűkös volt, a kisebb felhasználók nehezen tudták kielégíteni igényeiket. A *Compounding World* egyik újságírója három olyan ismert szakemberrel beszélgetett a TiO₂ piaci helyzetéről és a várható fejlesztésekről, akik járatosak a TiO₂ gyártásában, forgalmazásában és fejlesztésében.

Felhasználás, gyártókapacitások, beruházások

Első beszélgetőpartnere az ausztráliai központú tanácsadó cég, a *TZMI* (Burswood) USA-beli irodájának vezetője, Eric Bender volt, aki szerint a gyenge kínálat miatt a TiO₂ forgalmazóinak a 2016-os év jól indult, termékeik ára nőtt. Emiatt bizonyos termékekben a gyártók a TiO₂ legalább egy részét olcsóbb pigmenttel helyettesítik, az elektronikus berendezésekhez és a tartós háztartási eszközökhöz használt, optikailag stabil, elszíneződésmentes típusokért azonban a vásárlók megadták a magasabb árat is. A műanyagiparban felhasznált TiO₂ több mint 85%-át polietilénbe, polipropilénbe és PVC-be keverik be, ebből 35–40%-ot a csomagolóiparnak szánt típusokba, de jelentős mennyiséget igényel az autógyártás és a tartós használatra szánt műanyagtermékek gyártása is. PVC-be legtöbbször átlagos mennyiséget kevernek be; poliolefinokba és más tömegműanyagokba néha 30%-nál is többet; a műszaki műanyagokba bevitt mennyiség a felhasználási terület függvénye. Kínában főképpen

szulfátos eljárással, Észak-Amerikában kloridos eljárással gyártott TiO_2 -t használnak, Európában és Ázsiában mindkettőt alkalmazzák.

2012-től 2015 közepéig születtek új beruházások a TiO_2 gyártásának növelésére, de 2016-ban ezek megszűntek. 2017-ben néhány elhalasztott beruházás valószínűleg meg fog valósulni és néhány leállított üzemet újra beindítanak. Lesznek térségek, ahol feleslegessé váló termelőkapacitásokat megszüntetnek, másutt újakat építenek. Az iparág ugyanis 2008 után túlkapacitásokkal küszködött. Amerikában és Európában az ipari gyártás Ázsiába telepítése miatt erősen csökkent a TiO_2 felhasználása, ezért 2015 közepe és 2016 vége között a túlkapacitásokat leépítették. Kínában ezzel szemben a kereslet erőteljesen növekedett, emiatt új gyártóhelyeket építettek, és ez az ország importálóból exportálóvá vált. A kisebb vállalatok azonban csak gyenge nyereséget tudtak elérni, és az elmúlt két évben több gyártóhelyet ideiglenesen leállítottak. A racionalizálásnak és konszolidálásnak ez a hullámváza a kevésbé nyereséges vállalatoknál Kínában jellemző, és nem is várható, hogy a közeljövőben megszűnik.

A TiO_2 tulajdonságai és típusai

A második beszélgetőpartner Andriy Gonchar, az *RD Titan Group Innovative TiO_2* , egy titán-dioxid fejlesztésében, gyártásában és alkalmazásában nagy tapasztalatokkal rendelkező kutatók és mérnökök társulásával alapított kis létszámú kezdő vállalkozás vezetője. A vállalkozás a TiO_2 előállításának technológiáira és gyártására fókuszálva végez kutatásokat és fejlesztéseket. A beszélgetőpartner elsőként azt szögezte le, hogy a TiO_2 felhasználóinak nagyon alaposan meg kell ismerniük a különböző típusok tulajdonságait, piacait és gyártóit.

A műanyagiparban háromféle TiO_2 típust használnak, osztályozásukban 20 évvel ezelőtt a világ vezető gyártói (*Huntsman, Cristal, Kronos, Tronox, Chemours*) állapodtak meg.

A *Plastic Type 1* jelzésű TiO_2 készítmények speciális felületkezelést kapnak, amelyben szerves adalék van és csekély mennyiségű alumíniumvegyületet is tartalmazhat. Ez a bevonat hidrofóbbá teszi a pigmentszemcsék felületét, ezért azok könnyebben oszlanak el a polimerben. Mindenekelőtt a magasabb hőmérsékleten öntött fóliákhoz ajánlják ezt a típust, mert más TiO_2 típusok buborékokat, porozitást okozhatnak a mátrixban, ami jellegzetes „csíkosodás”-ként észlelhető. Tartóssága alacsony/közepes. (Megjegyzés: a TiO_2 „tartóssága” elsősorban a kültéren alkalmazott termékek időjárás-állóságát jelenti, azaz, hogy pl. egy ablakkeret hosszú ideig megőrzi fehér színét, és természetesen nem kezd rövid időn belül degradálódni.)

A *Plastic Type 2* jelzésű pigmentek felületkezelése ugyancsak alumíniumvegyületet és szerves adalékot tartalmaz, és ugyancsak az eloszlást és a feldolgozhatóságot javítja. Tartóssága közepes.

Műanyagokba keverhető TiO₂ típusok

Tulajdonság	1. típusú TiO ₂	2. típusú TiO ₂	3. típusú TiO ₂
TiO ₂ -tartalom	>97-98%	>95-96%	>91-93%
Kristályrács	>97% rutil*	>97% rutil*	>97% rutil*
Felületkezelés, szervesetlen	Al-oxid vagy Al-mentes	Al-oxid	Al-oxid, Si-oxid [néha Zr-oxid]
Felületkezelés, szerves	van (hidrofobizálás céljából)	van (hidrofobizálás céljából)	van (hidrofobizálás céljából)
Alkalmazás	poliolefin mesterkeverék; lágy PVC (belső tér); hóálló öntött fólia; PVC plasztiszol	poliolefin mesterkeverék; polietilén; polipropilén; PVC [belső tér]	PVC és poliolefin (külső tér, nem krétásodik); mezőgazdasági fóliák; kültéri bútorok; PVC ablakprofilok
Relatív szórhatóság	jó	nagyon jó	közepesen jó
Szűrőnyomás értéke EN 13900-5 szabvány szerint vizsgálva	alacsony-közepes (mesterkeverékekhez az alacsony szűrőnyomás jobb)	alacsony (mesterkeverékekhez az alacsony szűrőnyomás jobb)	közepes (mesterkeverékekhez az alacsony szűrőnyomás jobb)
Carbon black undertone	Blue-very blue	Very blue	Neutral
L* (CIELAB) sajtolt poron mérve	>96.5 (D65)	>97 (D65)	>97 (D65)
b* (CIELAB) sajtolt poron mérve	<2 (D65)	<2 (D65)	<2 (D65)
Diszpergálhatóság hőre lágyuló polimerben	jó	nagyon jó	jó
Tartósság (időjárás-állóság)	alacsony-közepes (az anatózalapúak tartóssága gyengébb)	közepes (az anatózalapúak tartóssága gyengébb)	nagyon jó (az anatózalapúak tartóssága gyengébb)
Csikosodás elleni ellenállás	nagyon jó R1	közepes R2	alacsony R2
ISO 591-1:2000 szabvány szerinti típusjelzés	II	II	II, IV
ASTM D 476-00 (2005) szabvány szerinti típusjelzés			

A *Plastic Type 3* jelzésűek felületkezelésében alumíniumvegyület és szilikon található (néha cirkónium is, a szilikon helyett vagy azzal kombinálva) és egy speciális szerves adalék. Ez a bevonat is hidrofobizál, és akkor alkalmazzák, ha a színtartóság a kritikus paraméter (pl. PVC ablakok keretén). Tartóssága kitűnő.

A különböző típusok részletesebb tulajdonságait az *1. táblázat* tartalmazza.

Az öt globális TiO₂-gyártó valamennyi típusból kínál legalább egy, de inkább több fajtát, és ezzel ki tudják elégíteni valamennyi fontosabb műanyag-alkalmazási terület igényeit. Az öt nagyobb kelet-európai gyártó közül csak a lengyelországi *Police*, a csehországi *Precheza* és a szlovéniai *Cinkarna Celje* kínál speciális termékeket; a *Police* 1. típusút, a *Precheza* 1. és 2. típusút, a *Cinkarna* csupán 2. típusút. Az ukrainai *Sumyhimpron* és *Crimea Titan* jelenleg nem gyárt speciális TiO₂-t, de festékek céljára előállított gyártmányait a műanyagipar számára is forgalmazza. Japánban ugyancsak öt TiO₂-t gyártó vállalat van, közülük kettőnek vannak műanyagokhoz ajánlott változatai. Az *Ishihara* az 1. és 2. típusból több fajtát is készít, a *Sakai* választékában mindhárom típus szerepel. A négy indiai gyártó közül csak a *KMML*-nek van egyetlen 2. típusú pigmentje. A dél-koreai *Cosmo* cégnek nincs műanyagipari típusa. Kínában több tucat TiO₂-gyártó van. Becslések szerint 12,5% gyárt 1. típusú, 17,5% 2. típusú és 15,7% 3. típusú terméket.

A. Gonchar felvázolta a műanyagokba szánt TiO₂ típusok gyártásában a következő 10–15 évben várhatóan bekövetkező változásokat is. A jelenlegi hidrophil felületű készítmények rovására növekedni fognak a hidrofób felületűek. A fejlesztők olyan vízlepergető adalékok kifejlesztésén dolgoznak, amelyek kémiai kötással kapcsolódnak a TiO₂ felületéhez; a piac ugyanis elutasítja a csak fizikailag adszorbeált adalékokat. Ez azt jelenti, hogy ezek az adalékok be fognak migrálni a műanyagok felületébe és annak olajos tapintást adnak.

A különböző típusok fejlesztésében különböző irányzatok figyelhetők meg. A magas hőmérsékleten öntött fóliákba szánt 1. és 2. típusú TiO₂ készítményekben a eloszlítás magasabb fokával növelik a pigment csíkosodással szembeni ellenállását, egyúttal csökkentik a szűrőnyomás értékét. A Chemour cég *Ti-Pure R-350* jelzésű 2. típusú termékében ez már megvalósult. A 3. típusú gyártmányok tartósságát tovább növelték. A piacon granulált termékek is megjelentek, amelyek megkönnyítik a betáplálást az extruderekbe és ezáltal egyenletesebbé teszik a gyártást. Ilyen a Huntsman 1. típusú *Deltio-5X* márkanévű granulátuma, amely a cég *Tioxide R-FC5* jelzésű TiO₂-jén alapul.

Kínában mintegy 50 vállalaton belül kb. 55 üzemben gyártanak TiO₂-t, és az ország a jövőben tovább növeli ennek a pigmentnek az exportját. 2014-ben gyártási kapacitását évi 1,75 millió tonnára becsülték, ez azóta tovább növekedett. Négy kínai gyárban alkalmaznak kloridos technológiát, ezek kapacitása 200–250 ezer tonna/év.

A TiO₂ típusai között nem olyan nagy a különbség

A harmadik riportalany, a független konzultánsként ismert Peter Waugh szerint a pigmentgyártók számára a műanyagipar a jövőben nagyon jó piaci lehetőségeket

tartogat, mert a festékiparnak gyártott kommersz TiO_2 pigmentjeiket könnyen át tudják alakítani műanyagok adalékaivá. Csupán azt kell szavatolniuk, hogy a PVC profilok időtállóak lesznek, a fóliákban nem lehet majd csíkokat észlelni. A műanyagokba kevert TiO_2 -től főleg azt várják el, hogy legyen jó a fedőképessége, legyen jól elosztható a polimermátrixban, továbbá UV fény hatására ne színeződjön el, és a polimerben ne induljon meg a degradáció. Műanyagokban pigmentként a TiO_2 -nek nincs a felsorolt tulajdonságok kölcsönzésében megfelelő hatásfokú versenytársa.

Az elmúlt 4–5 évben bekövetkezett áremelkedések azonban mégis takarékosra ösztönözték a műanyaggyártókat, és sokan a korábban alkalmazott TiO_2 -nek legalább egy részét más fehér pigmenttel, pl. kalcium-karbonáttal helyettesítették vagy olcsóbb, de bizonytalan minőségű kínai árut vásároltak. Időközben a nagyobb kínai gyártóknál javult a minőség.

A TiO_2 iránti keresletnövekedés a műanyagiparban hasonlóképpen alakul, mint más pigmenteké, de arra számítani kell, hogy egyes műanyagfajták (pl. a műszaki műanyagok) felhasználása bővül, másoké csökken. A fejlettebb ipari államokban pl. a környezetvédelmi korlátozások miatt a csomagolóanyagként használt műanyagok mennyiségét korlátozzák, de ezt ellensúlyozzák majd az ázsiai országokban növekedő igények. A globális műanyaggyártás részaránya Európában, Észak-Amerikában és Kínában nagyjából egyformán 20%, de a kínai növekedés a leggyorsabb.

A TiO_2 gyártók arra törekcsenek, hogy csökkentsék gyártási költségeiket (a nagyobb árrés és jövedelmezőség érdekében), növeljék a gyártás rugalmasságát (a fajtaválaszték csökkentésével) és javítsák termékeik hatékonyságát (hogy a gyártók kisebb mennyiséggel ériék el ugyanazt a hatást). Mivel a műanyag termékek egy része nem túlságosan érzékeny a színváltozásra (sárgulásra), a kloridalapú gyártási eljárásnak nincs túlságosan nagy előnye a szulfátos technológiához viszonyítva. Az európai gyártók emiatt valószínűleg költségtakarékosabb szulfátalapú gyártókapacitásaikat fogják bővíteni, és a nagyobb haszonnal járó, tartós használatra szánt PVC profilok gyártását fogják kiszolgálni.

A műanyagokba szánt készítményeknek mindig nagyobb volt a portartalma és nem voltak olyan jó szórhatók, mint a festékgyártásnak ajánlott termékek. Az újabb fejlesztések az előbbieket tulajdonságait az utóbbiakéhoz próbálják közelíteni. Környezetvédelmi aggályok miatt a festékgyártásban előnyben részesítik a vizes festékeket az oldószeresekkel szemben. Hasonló irányzat a műanyaggyártásban is érzékelhető.

Waught véleménye szerint a TiO_2 felhasználásában a jövőben is a bevonatok és a műanyagok állnak majd az élen, de megjelennek más alkalmazási területek is, amelyek a mai részecskemérettől eltérő termékeket igényelnek. Ilyen lehet a fotokatalízis és az infravörös fényt visszaverő eszközök; ezek azonban csak nagyon kis mennyiséget használnak fel. A teljes TiO_2 piac hosszú idő óta párhuzamosan növekszik a GDP-vel, és ez valószínűleg nem változik a közeljövőben sem.

Összeállította: Pál Károlyné

Giordano, G.: Plastic additives sector continues to grow & evolve = *Plastics Engineering*, 72, k. 10. sz. 2016. nov/dec. p. 5–6, 8–10.

EUROPUR award winner Milliken presents Milliguard® AOX-1 Antioxidant = <http://millikenchemical.com/k2016-milliguard-europur-award/>

Additives: full range of liquid additives singly supplied in sealed containers. Riverdale Global's new GlobalPlus Sealed Additives span a broad range of modifiers and process aids. = *Plastics Technology*, New products, 2016. 01. 28. = <http://www.ptonline.com/products/full-range-of-liquid-additives-singly-supplied-in-sealed-containers>

Liquid color for plastics provide multiple benefits = www.riverdaleglobal.com/

Holmes, M.: Keeping whiter than white = *Compounding World*, 2016. okt., p. 37, 38, 40, 42, 44,46, www.compoundingworld.com

RD Titan Group Innovative TiO₂ = www.innovativetio2.com/