

Hírek, információk a poliamidok piacáról

A poliamid a legnagyobb mennyiségben használt műszaki műanyag. A cikk a poliamid világpiac néhány fontos történéseit mutatja be, kihangsúlyozva a megújuló nyersanyagok felhasználásával gyártott biopoliamidok gyártásának fejlődését.

Tárgyszavak: poliamid típusok; biopoliamid; poliftálamid; kapacitások; szecacinsav; laurinsav;

A poliamidok műanyagipari felhasználása jelenleg évente 3%-kal növekszik, és a következő évtizedre is, 2032-ig évente 3,6%-os átlagos éves növekedést prognosztizálnak. A poliamid piac fő hajtóereje az elektromos járművekre való átállás, amit 2030-ra már 45%-osra várnak. Ez ugyanis még fontosabbá teszi a súlycsökkentést, azaz a műanyagok arányának további növelését a járműgyártásban. Ezen kívül egyre több poliamidot igényel az elektronikai és az elektromos alkatrészek gyártása is. A poliamidokon belül a PA6 és a PA66 a domináns. A PA6 mennyisége nagyjából kétszerese a PA66-énak. A jövőben várható a megújuló nyersanyagokból előállítható poliamidok mennyiségének folyamatos növelése a hagyományos olajalapú poliamidok rovására. Ez nemcsak a műanyagipar szempontjából releváns, nagy jelentősége van a poliamidok 68,9%-át felhasználó textiliparban a fenntartható divat megvalósítása érdekében.

Új tulajdonosoknál a Solvay Performance Polyamides üzletága

A BASF és a francia Solvay 2017 szeptemberében írták alá azt a megegyezést, amely szerint a BASF megszerzi a Solvay integrált PA üzletét. Az akvizíciót az EB feltételekkel hagyta jóvá. Ennek értelmében a BASF-nek el kellett adnia a Solvay PA66 gyártó üzemét. A vevő a **Domo Chemicals** volt. A tranzakció így végül 2020. január 31-én fejeződött be. Az új területet a **BASF Performance Materials and Monomers** üzletágába integrálták. Az akvizíció eredményeképpen a BASF képes lesz az eddig hiányzó nyersanyag, az adiponitril előállítására is. A cég 2022 januárjában bejelentette, hogy új hexametiléndiamin üzem épít Franciaországban, és bővíti németországi PA66 gyártását is.

A monomer ellátás stabilizálása és bővítése mellett a Solvay üzem megvásárlását követően 2022. február 1-én a BASF megkezdte az átvett *Technyl* típusok forgalmazását saját márkanevén, *Ultramidként*. Ennek eredményeképpen a BASF poliftálamid (PPA) portfóliója, az *Ultramid Advanced* termékcsoport, új típussal, az *Ultramid One J*-vel bővült. Az új típus tulajdonságai alapján összeköti a PA66 portfóliót a BASF Ultramid Advanced PPA típusaival. Az Ultramid One J a fehér különböző árnyalataiban, valamint szürkében és narancsszínben is kapható. Nagyon jó a folyóképessége, és így ideális a kisméretű, bonyolult elektromos alkatrészek gyártására.

Az Ultramid Advanced termékcsalád négy PPA tagból áll: *Ultramid Advanced N* (PA9T), *Ultramid Advanced T1000* (PA6T/6I), *Ultramid Advanced T2000* (PA6T/66) és az *Ultramid T KR* (PA6T/6). Ezeket a típusokat a cég az egész világon forgalmazza az alkalmazást segítő *Ultrasim* szimulációs szoftverével együtt. A termékcsalád mintegy 50 kompaundot tartalmaz

fröccsöntési és extrúziós feldolgozásra, különböző erősítőkkal, hőstabilizátorokkal, kivánságra égésgátlóval, és természetesen igény szerinti színekben.

A BASF legújabb terméke az *Ultramid A3U44G6 DC OR*, amely egy 30% üvegszállal erősített PA66. A PA66 termékek alkalmazását a nagyfeszültségű térben hátráltatta az, hogy a nagy hőmérsékletingadozás miatt nem tudták biztosítani a megkövetelt szinttartósságot, ami pedig a biztonság szempontjából ennél az alkalmazásnál alapvető. Az új típusal sikerült megoldani, hogy az öregedés során ne lépjen fel sárgulás, színváltozás. Laboratóriumi vizsgálatok szerint az új típus 130 °C-on 1000 óra után is megtartotta a színét. Szigetelő tulajdonságai is kiválóak. A szilárd szigetelőanyagok jellemzésére használt összehasonlító követési indexe (CTI – Comparative Tracking Index) 600. Az UL94 V0 fokozatot 0,4 mm-nél kifejezetten alacsony (<50 ppm) halogéntartalommal éri el.

Miután 2020-ban a belga **Domo Chemicals** megvásárolta a **Solvay Performance Polyamides** üzletágát, 2022 februárja óta világszerte forgalmazza a *Technyl* termékeket. A cég hosszú távú beruházási tervet jelentett be a Technyl poliamidok gyártásának bővítésére Kínában. A nagyteljesítményű poliamidok leggyorsabban növekvő piaca ugyanis Ázsia, ezen belül természetesen Kína a legfontosabb. A beruházás három lépésben valósul meg. 2023 áprilisától 6000 tonnával 14 000 tonnára nő a PA6 gyártó kapacitás, Egy másik telephelyen 2023 harmadik negyedévében 35 000 tonnás új üzem indítanak, amelyet később 50 000 tonnára bővítenek.

Poliamidok megújuló nyersanyagból

A biopoliamidok gyártásában a legfontosabb nyersanyag a ricinusolaj, amelyből undekánsavat és szebacinsavat (dekándikarbonsav) állítanak elő. Mindkettő lehet poliamidok alapanyaga. A poliamidok első számjegye mindig a felhasznált diamin szénatomszámát, a második szám a dikarbonsav szénatomszámát jelenti. Ennek alapján a szebacinsavból gyártott poliamidok száma 10-re végződik. A szebacinsavból különböző szénatomszámú diaminnal is lehet poliamidot gyártani: hexametiléndiaminnal a PA 610, dekametiléndiaminnal PA 1010 gyártható. Ezek ismeretebbek, de van PA 410 és PA 510 is. Diaminként egyelőre csak fosszilis eredetű, tetrametiléndiamint vagy hexametilén-diamint használnak. Ezek szerint a PA 410 és a PA 610 részben megújuló nyersanyagot használ. Kutatási szinten foglalkoznak már a nagyon rossz szagú kadaverinnel, amely pentametilén-diamin, és a természetben előfordul. A szebacinsav vezető szállítója India, de általában a feltörekvő régiókban – India mellett Kínában, Dél-Amerikában – várják a legnagyobb növekedést a biopoliamidok tekintetében.

A poliamidok, amelyeknél csak egy szám szerepel, aminokarbonsavból, illetve a belőlük kapott laktámokból állíthatók elő. A PA6 alapja a hat szénatomszámú kaprolaktám, a PA11 pedig a 11 szénatomot tartalmazó aminoundekánsavból készül, ennek tehát az alapja 100%-ban megújuló nyersanyag. Gyakran emlegetik a PA12-t is biopoliamidként is, mert az alapjául szolgáló laurinsavat természetes forrásból is lehet gyártani: a kókuszolajból és egy bizonyos pálmafa magolajából, de egyelőre a butadiénből történő gyártás az uralkodó.

A biopoliamidokat elsősorban a műanyagipar használja, szálgyártásra egyelőre kisebb volumenű demonstrációk ismertek. A biopoliamidok kitűnő mechanikai tulajdonságokkal, jó kopásállósággal rendelkeznek, bár a modulusuk kisebb, nyúlásuk nagyobb a hagyományos poliamidokénál. Előnyük, hogy a bennük levő hosszabb szénláncnak köszönhetően a hagyományos poliamidokkal összehasonlítva alacsonyabb (<1%) a nedvességfelvételük, jobb az ütés- és a vegyszerállóságuk. Jó tulajdonságaik alapján már ma is használnak biopoliamidokat az autóiparban,

pl. üzemanyagvezetékek, fékcsövek, elektromos kábelek gyártására, valamint egy sor más termék – fogkefe, gumiabroncs erősítés, sporteszközök, cipők és kültéri öltözetek, elektronikus eszközök alapanyagaként. Megjegyzendő, hogy a biopoliamidok a természetes nyersanyaguk ellenére sem tartoznak a biológiailag lebomló műanyagok közé.

A különböző összetételű poliamidok tulajdonságait az 1. táblázat foglalja össze, a DSM adatai alapján.

1. táblázat.
A különböző összetételű poliamidok tulajdonságai

Típus	Húzási modulus [MPa]		Nedvesség-felvétel [%]	Olvadáspont [°C]	Üvegesedési hőmérséklet [°C]
	Száraz	Kondicionált			
PA46	3,3	1,1	14	292	90
PA66	3,3	1,5	8	262	75
PA 410	3,1	1,7	5,8	248	70
PA 610	2,1	1,1	3,6	222	50
PA11	1,5	1,2	1,9	189	30

A PA11 legnagyobb gyártója az **Arkema** cég, amely *Rilsan* néven forgalmazza termékeit. A cég 2022 első negyedében új üzem indít PA11 gyártására Szingapúrban szabacinsavból kiindulva. Az új kapacitás belépésével a cég PA11 gyártó kapacitása 50%-kal nő. A cég szerint ez lesz a világ legnagyobb bioműanyagot gyártó integrált üzeme. A beruházás során Kínában is létesítenek polimerkapacitásokat, amelyek alapanyagát, az aminoundekánsavat a szingapúri üzem szolgáltatja. Az Arkema cég portfóliója három fő alkalmazási területre koncentrál: adhéziós megoldások, nagyteljesítményű anyagok és a bevonatok. Erre a három alkalmazási területre irányul a cég eladásainak 82%-a.

A **DSM** a hagyományos poliamidok alternatívájaként fejlesztette ki a PA46 típusát, amely főleg hőállóságban felülmúlja a PA66-ot. A DSM négyatomos diamint kombinálta a szebacinsavval, és így állítja elő a részben megújuló alapanyagú *EcoPaXX* nevű PA 410 termékét. A rövid C4 blokk és a hosszú C10 blokk eredménye, hogy a mechanikai tulajdonságok megfelelnek a hagyományos poliamidokénak, de kevesebb nedvességet vesz fel és jobban ellenáll a vegyszereknek a benne levő hosszabb szénláncnak köszönhetően. Az *EcoPaXX* jól feldolgozható a PA66-ra használt szerszámokkal, de annál jobb felületi minőséget ad.

Ugyancsak a szebacinsavra épül az **Evonik** cég *Vestamid Terra* termékcsaládja, amely három különböző poliamidot foglal magába: PA 610 (*Vestamid Terra HS*), PA 1010 (*Vestamid Terra DS*) és a PA 1012 (*Vestamid Terra DD*). A három PA közül a PA 1010 100%-ban megújuló nyersanyagból készül, a másik kettő kb. fele részben. Ezekből az alaptípusokból a cég kompundokat kínál különböző összetételben. Az Evonik a világ legnagyobb PA12 gyártója is. A cég PA12 terméke a *Vestamid L*, amelyet a cég jelenleg butadiénből gyártja. Már 2013-ban elindították azonban a PA12 nyersanyagként használt laurinsav, illetve a laurillaktám természetes nyersanyagból történő kísérleti gyártását Szlovákiában. Ennek a kiinduló anyaga a pálmamag olaj (nem azonos a pálmaolajjal, amelyet az olaj pálmafa gyümölcséből nyernek ki), amelyet az Evonik már használ más kémiai eljárásaiban. Mindazonáltal az újonnan kifejlesztett eljárás inkább hosszú távon válthatja ki a petrolkémiai eljárást a PA12 gyártásában.

A szebacinsav felhasználásával más poliamidgyártók is kifejlesztették „fenntartható” poliamidjaikat, de hogy milyen mennyiségben forgalmazzák ezeket, arról nincs adat. A **Radici** például PA 610 típust gyárt az adipinsav szebacinsavra váltásával, és ezzel 64% megújuló hányadot ér el. A 12 szénatomszámú laurinsavval PA 612-t is kínálnak. Az új típusokból több üzemében gyárt kompaundot, A PA 610 alapú kompaundokat *Radilon D*, a PA 612-t *Radilon DT* márkanéven forgalmazzák a vásárlói igényekhez igazodóan különböző erősítéssel és más adalékokkal.

A svájci **Ems-Grivory** cég *Green Line* megnevezéssel forgalmazza a részben megújuló nyersanyagból készült termékeit, amelyekkel a felhasználók csökkenthetik környezeti lábnyomukat. Hiszen ezek a termékek gyártásuk során akár 75%-kal is kevesebb üvegházhatású gázt bocsátanak ki. Mindazonáltal számolni kell azzal, hogy ezek a termékek általában kisebb teljesítményűek, mint az olajalapú konkurenseik. Tartósságuk azonban összemérhető azokéval. A Green line termékcsoport tagjai: *Grilamid 1S* (PA 1010) és a *Grilamid 2S* (PA 610), valamint a *Grilamid TR* (átlátszó amorf poliamid) és a *Grivory HT3* (poliftálamid). Ezek mindegyike tartalmaz megújuló nyersanyagot az ASTM D 6866-12 szabvány szerint, de 100%-ot csak a PA 1010.

Összeállította: Máthé Csabáné dr.

BASF To Expand European Production For Hexamethylenediamine And Polyamide 6.6,
www.textileworld.com/textile-world/fiber-world/2022/01

BASF expands its offering of polyamides and polyphthalamides in Europe,
www.basf.com/global/en/media/news-releases/2022/02

New color-stable polyamide for electromobility,
www.basf.com/global/en/media/news-releases/2022/05

Polyamide-Capacity – Polymer-from-biomass 04-05-2022,
www.polyestertime.com

Arkema to Start Up New Bio-Based Polyamide 11 Plant in Singapore,
www.pinechemicals.org/news és www.businesswire.com/news/home/20210421005911/en

VESTAMID® Terra Because we care,
https://www.pp-evonik.com/assets/img/uploads/VESTAMID%20Terra%20en_4.pdf

Bio-based Polyamides: Greenline,
www.designengineeringexpo.co.uk/exhibitor-products/bio-based-...1