

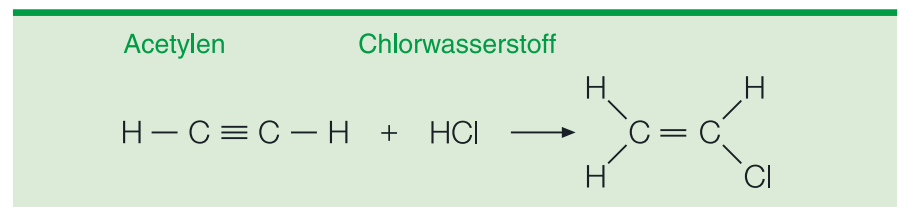
Vom Vinyl zur Scheckkarte



Historie

Zu Beginn des zwanzigsten Jahrhunderts war das relativ einfach zugängliche Acetylen, das man durch Einwirken von Wasser auf Carbide herstellte, ein wichtiger Rohstoff für die chemische Industrie. So war auch der junge Chemiker Fritz Klatte bei der Chemischen Fabrik Griesheim beauftragt, neue Umsetzungsprodukte des reaktionsfreudigen Kohlenwasserstoffs zu finden. Diese Forschungsarbeiten führten 1912 zur Synthese von Vinylchlorid aus Acetylen und Chlorwasserstoff.

Vinylchlorid-Synthese nach Klatte



Bereits 1838 hatte der Pariser Chemiker Henri Victor Regnault, zu dessen Arbeitsgebieten unter anderem auch die Herstellung der Chlormethane zählte, diesen Stoff beschrieben. Weiterhin fanden sich in der älteren Literatur Hinweise auf eine Polymerisation von Vinylchlorid unter dem

Einfluss von Licht. So setzte Klatte seine Forschungen fort, indem er Glasgefäße mit Vinylchlorid und verschiedenen Zusätzen, unter anderem bereits auch Benzoylperoxid, in Regalen auf dem Fabrikhof aufreichte und belichtete. Schließlich waren seine Versuche erfolgreich. Im Sommer 1913



erhielt er das Patent auf die „Polymerisation von Vinylchlorid und Verwendung als Hornersatz, als Filme, Kunstfäden und für Lacke“. Griesheim wurde damit zur Geburtsstätte des thermoplastischen Kunststoffes **Polyvinylchlorid (PVC)**. Die großtechnische Auswertung dieser Entwicklungsarbeiten und die Aufnahme der Produktion erfolgte allerdings erst kurz vor Beginn des Zweiten Weltkriegs.

Vinylchloridherstellung

Die Herstellung von Vinylchlorid nach dem historischen Additionsverfahren durch Chlorwasserstoff an Acetylen spielt heute keine wesentliche Rolle mehr. Vielmehr nutzt man Erdöl und Steinsalz als die preiswertere Rohstoffbasis.

Aus dem Steinsalz lässt sich durch verschiedene Elektrolyseverfahren der Rohstoff Chlor gewinnen. Als Nebenprodukte entstehen Natronlauge und Wasserstoff, die wichtige Einsatzprodukte in der Grundstoffchemie sind.

Chlor-Alkali-Elektrolyse

Zur Erzeugung von Chlor stehen drei verschiedene Elektrolyseverfahren zur Verfügung, wobei jeweils prozesstypische Umweltaspekte beachtet werden müssen.

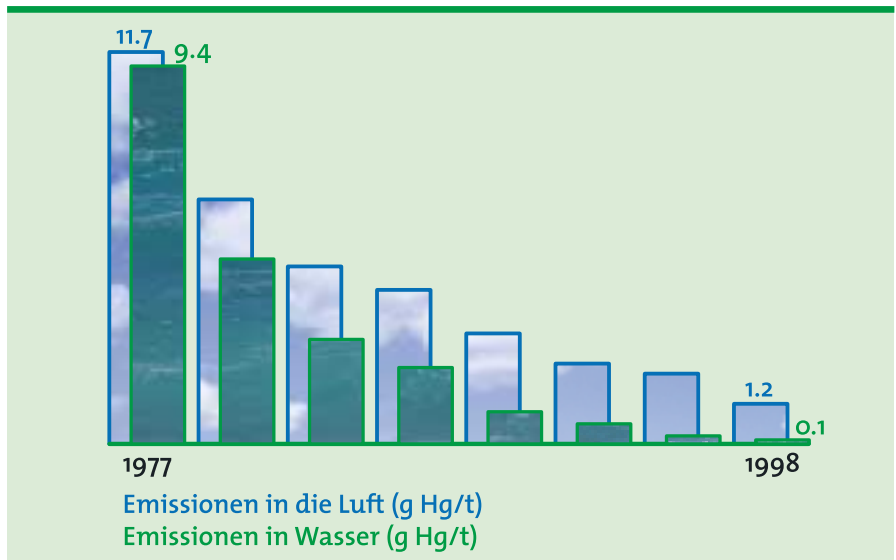
Flüssiges Quecksilbermetall dient beim **Amalgamverfahren** als Minuspol. Seit Beginn der siebziger Jahre konnten die Quecksilberemissionen aus Amalgamelektrolysen mit großem wirtschaftlichen Aufwand drastisch um mehr als 97 Prozent verringert werden und sind heute vergleichsweise als sehr gering einzustufen.

Beim **Diaphragmaverfahren** werden die Elektrodenräume durch eine flüssigkeitsdurchlässige Scheidewand (Diaphragma) getrennt. Als Material steht dafür bisher nur Asbest zur Verfügung. Wegen seiner kreberzeugenden Eigenschaften wird das Asbest mit besonderen technischen Vorkehrungen gehandhabt und nach Gebrauch sicher entsorgt.

Das **Membranverfahren** verwendet fluorierte Polymere zur Trennung der Elektrodenräume. Es ist bei Neuanlagen das Verfahren der Wahl, weil die Betriebsstoffe unproblematisch sind und das Verfahren den niedrigsten Energieverbrauch aufweist.

In Raffinerien erhält man bei der Aufarbeitung des Erdöls verschiedene Fraktionen; eine davon ist die so genannte Naphtha-Fraktion. Diese wird in einem Crack-Prozess bei hohen

Quecksilberemissionen bei der Produktion von Chlor nach dem Amalgamverfahren in Westeuropa (Quelle: Euro Chlor)



Temperaturen in verschiedene Chemierohstoffe, unter anderem Ethylen, aufgespalten.

chlorid und Chlorwasserstoff gespalten. Den anfallenden Chlorwasserstoff setzt man in einem zweiten Verfahren, das

Herstellung von Vinylchlorid

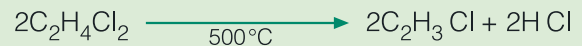
Direktchlorierung



Oxychlorierung



Spaltung



man als Oxychlorierung bezeichnet, mit Ethylen ebenfalls zu Dichlorethan um. Die Reaktion findet bei Temperaturen von etwa 250 Grad Celsius mit Kupferverbindungen als Katalysatoren statt. Beim Oxychlorierungs-Prozess kann auch Chlorwasserstoff aus anderen Quellen eingesetzt werden, beispielsweise die Mengen, die bei

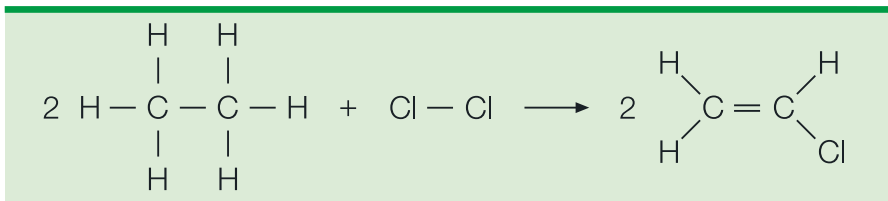
Aus Ethylen und Chlor stellt man bei 80 Grad Celsius mit Eisenverbindungen als Katalysator zunächst Dichlorethan her. Es wird in einem nachgeschalteten Schritt bei 500 Grad Celsius in Vinyl-



bestimmten chemischen Prozessen als Abfallprodukte anfallen.

Ein neues Verfahren zur direkten Umsetzung von Ethan mit Chlor zu Vinylchlorid wird zurzeit in einer Pilotanlage getestet. Die bisherigen Ergebnisse sind so viel versprechend, dass mit einer großtechnischen Anlage in den nächsten Jahren gerechnet wird.

Vinylchlorid aus Ethan und Chlor



Dieser einstufige Prozess wird sich positiv auf die Kosten, die Energieverbräuche und die Emissionen auswirken, da er durch den Einsatz von Ethan eine Abkopplung von Ethylen darstellt und einstufig, das heißt nicht über das Zwischenprodukt Dichlorethan läuft.

Strenge Grenzwerte bei Herstellung und Verarbeitung

Für den Umgang mit Vinylchlorid gelten besonders strenge Vorschriften. Es ist ein farbloses, leicht süßlich riechendes brennbares Gas, das in bestimmten Konzentrationsbereichen in Luft durch Zündquellen zur Explosion gebracht werden kann. Vinylchlorid ist akut wenig toxisch. Allerdings hat es nach heutigem Kenntnisstand ein krebsauslösendes Potenzial.

Die längere Einwirkung hoher Konzentrationen kann beim Menschen eine seltene Art von Leberkrebs auslösen. Wegen der langen Inkubationszeit wurde dies allerdings erst Anfang der 70er Jahre erkannt. Deshalb erfolgte eine drastische Reduzierung der Vinylchlorid-Belastung am Arbeitsplatz. So lag der vorgeschriebene Grenzwert am Arbeitsplatz 1966 bei 500 parts per

million (ppm). 1971 wurde er auf 100 ppm und 1974 weiter auf 50 ppm abgesenkt. Der maximal zulässige Wert am Arbeitsplatz beträgt heute 3 ppm, bei Neuanlagen 2 ppm. Tatsächlich liegen die in den PVC-Produktionsanlagen gemessenen Vinylchlorid-Werte deutlich unter 1 ppm. Nach den Unfallverhütungsberichten der Bundesregierung weisen die Statistiken der Berufsgenossenschaften heute keine anerkannten Neuerkrankungen an Leberkrebs durch Vinylchlorid aus.

Die Herstellung von PVC

Die Umsetzung von Vinylchlorid zu PVC erfolgt über den klassischen Weg einer radikalisch initiierten Polymerisation. Als Aktivatoren dienen meist Peroxide. Der Polymerisationsschritt kann über verschiedene technische Verfahren erfolgen, die es jeweils erlauben, PVC-Typen mit unterschiedlichen Eigenschaften gezielt für bestimmte Anwendungsgebiete zu produzieren.

Dabei haben Suspensions-Polymerisationsverfahren heute die weitaus größte Bedeutung. Bei diesen Verfahren ist das Vinylchlorid im Wasser in Form kleiner Tröpfchen fein verteilt, das heißt

suspendiert. Der in den Tröpfchen enthaltene Initiator sorgt dafür, dass sich unter dem Einfluss von Wärme und Druck bei der Polymerisation kleine Körner aus PVC bilden. Das getrocknete Produkt fällt in Form eines weißen, geruchlosen Pulvers an.

Früher wurden die Druckbehälter zur Reinigung nach jedem Ansatz geöffnet. Dies ist heute – abhängig von Produkt und Verfahren – in der Regel nur noch nach einer Reihe von Ansätzen zur Inspektion erforderlich. Außerdem werden die Druckkessel vor jedem Öffnen vollständig von Vinylchlorid befreit. Dadurch konnten die Vinylchlorid-Emissionen wesentlich vermindert werden. Unterstützt durch eine optimierte Automatisierung der Anlagen, neue Rezepturen und spezielle Aufheiztechniken ist es gelungen, die Reaktorleistung erheblich zu erhöhen. Gleichzeitig konnte der Verbrauch von Energie und Wasser drastisch gesenkt werden.

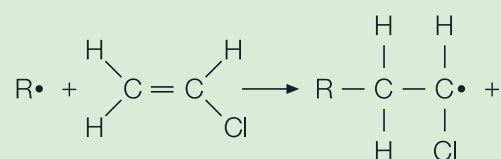
Hinsichtlich seiner Ausgangsstoffe hat PVC gegenüber anderen Massenkunststoffen wie Polyethylen oder Polypropylen, die zu hundert Prozent auf Erdöl aufgebaut sind, einen entscheidenden Vorteil: 57 Gewichtsprozent basieren auf dem nahezu un-

Radikalische Polymerisation von Vinylchlorid

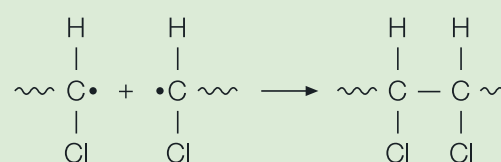
Radikalbildung



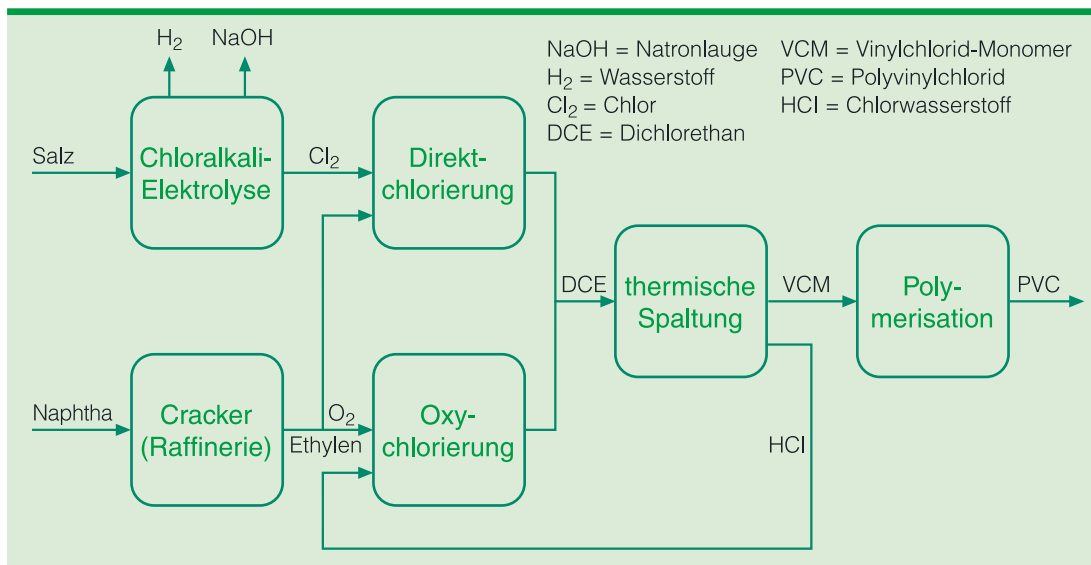
Startreaktion



Kettenabbruch



Herstellung von Polyvinylchlorid (PVC)



PVC-Pellets: Zwischenprodukt auf dem Weg zur Scheckkarte

erschöpflichen Rohstoff Steinsalz und nur 43 Gewichtsprozent entfallen auf den endlichen Rohstoff Erdöl.

Restmonomergehalte

Neben den Vinylchlorid-Emissionen bei der Produktion war der Restgehalt von Vinylchlorid-Molekülen im PVC ein weiteres umweltrelevantes Problem. Roh-PVC kann Spuren von Vinylchlorid enthalten, die bei der späteren Weiterverarbeitung in die Umwelt gelangen können. Durch technische Verfahren, zum Beispiel eine Intensiventgasung, ist es gelungen, den Gehalt an freiem Vinylchlorid sehr weit zu senken. Er liegt in der Regel unter 5 Milligramm pro Kilogramm. Sollen aus

dem PVC Produkte entstehen, die später im medizinischen oder Lebensmittelbereich eingesetzt werden, liegen die Gehalte an Vinylchlorid unter 1 Milligramm je Kilogramm. Damit wird bereits im Roh-PVC der von der Bedarfsgegenständeverordnung vorgeschriebene Grenzwert für Lebensmittelverpackungen unterschritten. Eine Gefährdung kann somit ausgeschlossen werden.

Rezepturen

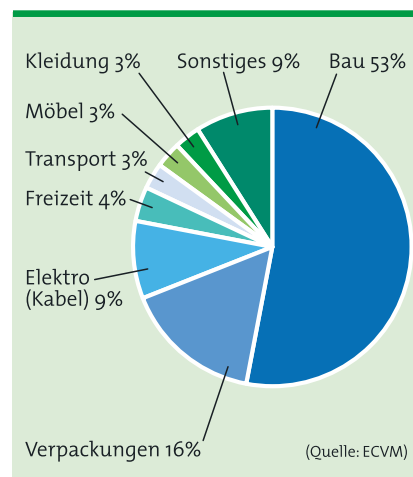
PVC wird wie die meisten anderen Werkstoffe nicht allein verarbeitet, sondern im Gemisch mit Zusatzstoffen (Additiven). Dabei bestimmen Auswahl und Dosierung dieser Stoffe wesentlich die Verarbeitungseigenschaften der PVC-Mischung und die Gebrauchseigenschaften der Fertigprodukte.

Auf zwei Gruppen von Additiven soll im Folgenden näher eingegangen werden: Stabilisatoren und Weichmacher. PVC als thermoplastischer Kunststoff lässt sich durch Wärme verformen und wird im Temperaturbereich von 160 bis 200 Grad Celsius verarbeitet. Ohne Stabilisatoren wäre eine Verarbeitung bei diesen Temperaturen nicht möglich, da Zersetzungsprozesse unter Abspaltung

von Chlorwasserstoff einsetzen würden. Darüber hinaus verbessern die Stabilisatoren beispielsweise die Witterungsbeständigkeit.

Zur Stabilisierung werden im Wesentlichen anorganische und organische Metallsalze eingesetzt.

PVC-Verbrauch nach Branchen (Westeuropa)



Allerdings sind die früher üblichen Cadmium-Verbindungen, die insbesondere dort Anwendung fanden, wo extreme Anforderungen an das Bewitterungsverhalten gestellt wurden, nahezu vollständig ersetzt.

In den nächsten Jahren wird erwartet, dass auch die Verwendung von Bleisalzen zurückgeht. Die PVC verarbeitende Industrie ersetzt diese mehr



und mehr durch leistungsfähige Systeme auf der Basis Calcium/Zink. Darüber hinaus ist es durch die Entwicklung verbesserter Stabilisierungssysteme gelungen, den prozentualen Anteil von Stabilisatoren im PVC insgesamt zu verringern. So genügen heute bereits 1,5 Teile Stabilisator für 100 Teile PVC, um beispielsweise PVC-Rohre mit hervorragenden Langzeiteigenschaften herzustellen.

Stichwort: Weichmacher

Die Eigenschaften von PVC lassen sich durch Zugabe von Weichmachern in weiten Grenzen variieren. Sie verleihen dem von Natur aus harten und spröden Werkstoff Eigenschaften ähnlich denen von Gummi. Heute werden etwa 65 Prozent des produzierten PVC für Hart-PVC-Produkte verwendet und circa 35 Prozent zur Herstellung von Weich-PVC. Der größte Einsatzbereich von Hart-PVC liegt im Bausektor, denn gerade hier ist bei Fensterprofilen und Rohren eine lange Lebensdauer gefordert. Typische Produkte aus Weich-PVC sind Kunstleder, Bodenbeläge, Kabelummantelungen, Kinderschwimmflügel oder Medizinprodukte wie zum Beispiel Blutbeutel.

Als Weichmacher dienen vor allem Ester der Phthalsäure. Der wichtigste und am häufigsten eingesetzte ist das Di-2-ethylhexylphthalat (DEHP). Der geäußerte Verdacht, dass DEHP beim Menschen Krebs auslösen könne, konnte wissenschaftlich nicht bestätigt werden. Deshalb hat die Europäische Kommission bereits 1990 DEHP als nicht krebserzeugende oder reizende Substanz eingestuft. Die zur Weltgesundheitsorganisation gehörende International Agency for Research on Cancer (IARC) hat diese Entscheidung im Februar 2000 auf Grund neuerer Untersuchungen bestätigt.



Kalandrierwerk zur Herstellung von PVC-Folie

(Foto: European Vinyls Corporation, EVC)

Folienherstellung durch Kalandrieren

Die Herstellung von Folien aus Hart-PVC erfolgt durch Kalandrieren. Bei diesem Verfahren wird die PVC-Mischung zunächst zwischen zwei gegenläufig rotierenden und beheizten Metallwalzen aufgeschmolzen. Mit weiteren nachgeschalteten Walzen wird die plastische PVC-Masse dann auf die gewünschte Foliendicke ausgewalzt. Dieses Verfahren entspricht dem Arbeitsprinzip einer Teigrolle, nur dass sich hier gleichmäßige und absolut exakte Dicken herstellen lassen.

ID-Karten

Identifikationskarten, kurz ID-Karten genannt, werden heute weltweit und in großer Stückzahl eingesetzt. Ob als Kreditkarte, Girokarte, Telefonkarte oder Mitgliedskarte der Krankenkassen: es werden hohe Anforderungen an das Kartenmaterial gestellt. Die Karten müssen sich biegen lassen, müssen wechselnden Temperaturen, Feuchtigkeit und Licht standhalten und werden oft unsanft in Automaten geschlitten. Deshalb werden für die Kartenherstellung überwiegend Hart-PVC-Folien eingesetzt, die diesen Beanspruchungen gewachsen sind.

In den meisten Fällen sind ID-Karten laminiert, also aus mehreren verschiedenen PVC-Folien aufgebaut, und müssen nach internationaler Normung eine Dicke von 760 µm, das entspricht 0,760 Millimeter, aufweisen. Abweichungen sind nur bis maximal 80 µm erlaubt. Die Basis der Karten bilden in der Regel zwei weiße Kernfolien mit einer Stärke von jeweils 300 µm.

Diese Kernfolien werden zunächst mit den gewünschten Motiven für die Vorder- und Rückseite bedruckt. Da ID-Karten häufig Druckbilder tragen, die eine hohe Detailgenauigkeit verlangen, erfolgt der Druck im so genannten Nassoffset-Verfahren. Hierbei handelt es sich um ein Flachdruckverfahren, wobei druckende und nichtdruckende Teile der Druckplatte in einer Ebene liegen. Durch Flachätzung wird die Druckform entsprechend dem gewünschten Druckbild präpariert. Beim späteren Druckprozess wird die Druckform kontinuierlich mit Wasser befeuchtet, woher die Bezeichnung Nassoffset-Druck herrührt. Dabei nehmen allerdings nur die unpräparierten Teile der Druckform die Feuchtigkeit auf, während die präparierten Teile wasserabweisend sind und nur die Druckfarben annehmen. Von der Druckform wird die Farbe zunächst auf einem

Gummituch zwischengedruckt und von dort aus auf die PVC-Folie übertragen. Bedingt durch diesen zwischengeschalteten Umdruck der Farbe auf das Gummituch kann der Druck positiv, also seitenrichtig ausgeführt werden.

Zum Bedrucken der PVC-Folien werden spezielle ölhaltige Farben eingesetzt, die zumeist mit Hilfe von ultravioletten Strahlen innerhalb von Sekundenbruchteilen durchgehend getrocknet werden.

Um den Aufdruck zu schützen, werden die bedruckten Kernfolien anschließend mit zwei transparenten PVC-Folien in einer Laminierpresse unter Wärme und Druck zu einer Schicht verschweißt. Danach werden die einzelnen Karten aus den Laminatbögen herausgestanzt. Sicherheitsmerkmale wie Magnetstreifen, Hologramm und Unterschriftenfeld werden vor beziehungsweise nach dem Laminieren mit speziellen Maschinen auf die Oberfläche der ID-Karten aufgebracht. Bei Chipkarten wird in die Oberfläche eine Vertiefung geätzt, in die dann der Chipkörper eingeklebt wird. Die Codierung der einzelnen Kartenelemente erfolgt, wenn die Karte gezielt für den späteren Nutzer eingerichtet und mit dessen persönlichen Daten versehen wird.

Recycling

Die PVC-Industrie hat gemeinsam mit Banken, Sparkassen und Krankenkassen ein Wiederverwertungssystem für ID-Karten aufgebaut. Ausgediente Karten werden gesammelt, zerkleinert und können zusammen mit den Abfällen aus der PVC-Kartenproduktion recycelt werden. Dabei entstehen unter anderem Kabelschutzabdeckungen und Kabelschutzrohre sowie Abstandshalter für die Bauindustrie und Keile zur Fixierung von Rollen.



Wertvoller Rohstoff:
ausgediente Karten aus PVC



Recyclingprodukt: Rohre für die Bauindustrie

(Fotos: Arbeitsgemeinschaft PVC und Umwelt, AgPU)



VCI
nord

VERBAND DER CHEMISCHEN INDUSTRIE E.V.

Landesverband Nord
Projekt „Chemie und Schule“

Postfach 81 01 52 · 30501 Hannover
Güntherstraße 1 · 30519 Hannover

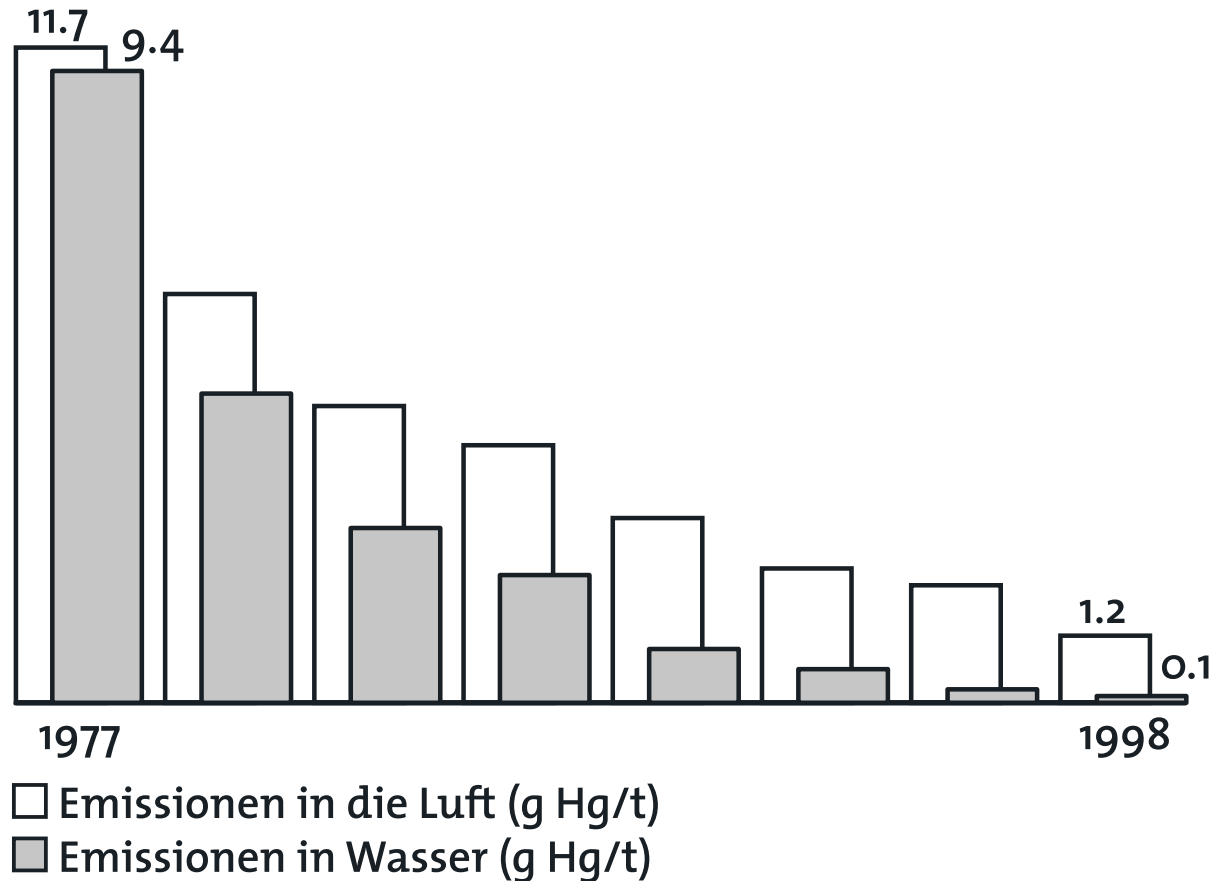
www.vci-nord.de

Weiterführende Informationen

Haben Sie weitere Fragen, schreiben Sie uns oder rufen Sie uns einfach an.

Ihr Ansprechpartner:
Gunnar Mitschke
Telefon 05 11/9 84 90-24
Telefax 05 11/83 35 74
E-Mail mitschke@lv-nord.vci.de

Quecksilberemissionen bei der Produktion von Chlor nach dem Amalgamverfahren in Westeuropa (Quelle: Euro Chlor)

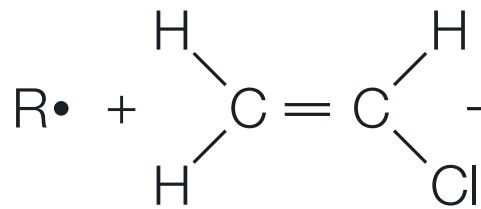


Radikalische Polymerisation von Vinylchlorid

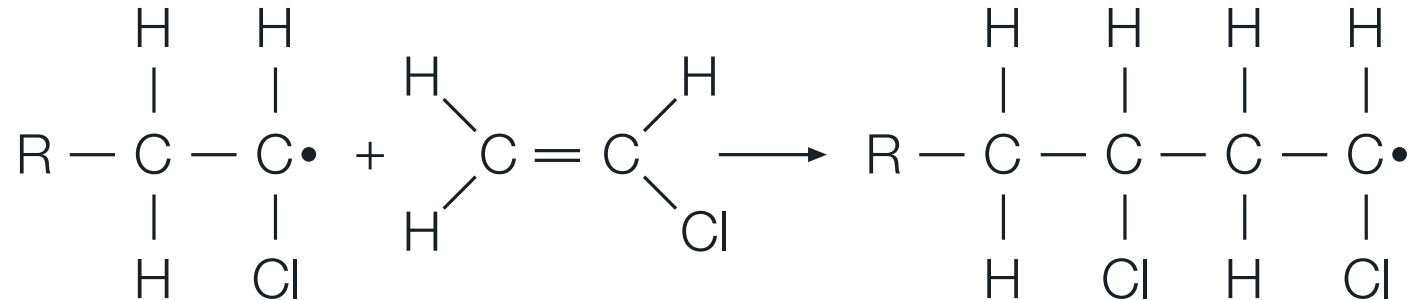
Radikalbildung



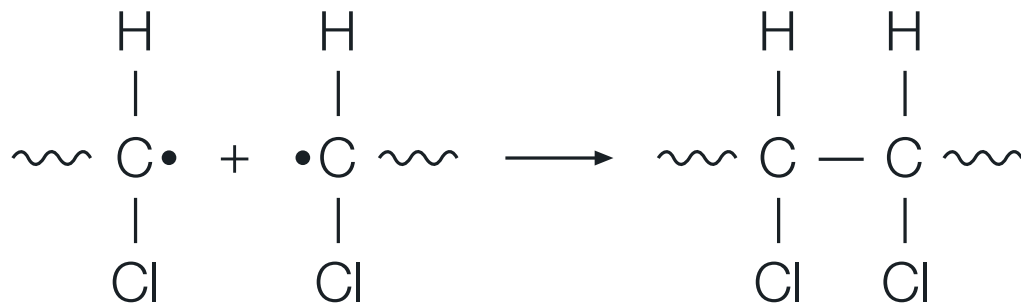
Startreaktion



Kettenwachstum



Kettenabbruch



Herstellung von Polyvinylchlorid (PVC)

