

Der Markt verlangt sichere Verpackungen

Barriereigenschaften von Kunststoffflaschen

Bereits vor über 50 Jahren haben Studien ergeben, dass Mehrwegverpackungen eine bestimmte Mindestrücklaufquote und eine maximale Transportentfernung benötigen, um wirtschaftlich sinnvoll zu sein. Die polemisch geführten Diskussionen hinken meist, denn Leute, die Getränkedosen in den Wald werfen, zerschlagen vielleicht auch Mehrwegflaschen auf dem Fahrradweg?

Auch wenn Deutschland besonders viele Verordnungen und Gesetze pflegt und viele nicht einmal wissen, dass es z. B. eine Rasenmäherlärmverordnung gibt, die inzwischen sogar EU-weit gilt, so besteht doch Hoffnung, dass wirtschaftlich sinnvolle Lösungen auch vom Gesetzgeber früher oder später erkannt und nicht bestraft werden. Durch das Zwangspfand gibt es für den Konsumenten nur noch Mehrweg. Er unterscheidet häufig nicht zwischen wiederbefüllbaren und nicht-wiederbefüllbaren Verpackungen. Stoffliches Recyceln wird zwar bei vielen Konsumenten noch als minderwertiger als die Wiederbefüllung angesehen, durch das Zwangspfand verwischt dies jedoch immer mehr.

Zum Jahre 1981 führte die Stadtverwaltung von Minneapolis in Minnesota/ USA ein Rücknahmesystem für Getränkedosen ein. Für jede zurückgebrachte Dose

erhielt man einen US Cent, was in etwa dem Schrottpreis der Dose entsprach. Innerhalb nur weniger Monate wurde eine Rücklaufquote von über 90 Prozent erreicht und das ohne staatliche Sanktionen oder Zwangspfand. Insbesondere Schulkinder klingelten an den Apartmenttüren und sammelten in großen Müllsäcken die leeren Getränkedosen, um ihr Taschengeld aufzubessern.

Als Anfang der achtziger Jahre die Stubby-Flasche in Kanada von den Brauereien durch Individualflaschen ersetzt wurde, verordnete die Regierung ein Zwangspfand auf wiederbefüllbare und auch auf nicht wiederbefüllbare Verpackungen.

Mehrweg-Bierflaschen wurden in Einwegschanteln an die Liquor-Stores geliefert, die zurückgegebenen leeren Mehrwegflaschen wurden gesammelt, zentral und kostenpflichtig sortiert und dann in den gebrauchten, aufgerissenen Pappschanteln an die Brauereien zurückgegeben. Als Ende der neunziger Jahre die Gesetzeslage geändert wurde, verkauften zahlreiche Brauereien ihre Flaschenwaschmaschinen und stellten weitgehend auf nicht wiederbefüllbare Verpackungen um.

Wertige Verpackung

Auch wenn der Konsument von der Politik und von den Medien beeinflusst wird, so liebt er doch insgeheim die Kunststoffflasche, denn sie ist weich, hat ein angenehm warmes Greifgefühl, ist unzerbrechlich und leicht.

Kunststoffflaschen wurden von Anfang an von den Herstellern alkoholfreier Erfrischungsgetränke meist hochpreisig platziert, sodass der Konsument die Kunststoffflasche als wertige Verpackung akzeptiert hat. Wenn man andere Märkte betrachtet, muss man kein Wahrsager sein, um auch in Deutschland deutliche Zuwachsraten für Kunststoffflaschen vorauszusagen.

Raimund Kalinowski

Unternehmensberatung und Sachverständigenbüro, Wirtschafts-Mediator (QDR), von der IHK öffentlich bestellter und vereidigter Sachverständiger für Maschinen und Anlagen der Brauerei und Getränkeindustrie: Planungs- und Ausführungsfehler.



Abb. 1: Braunfärbung durch Innenbeschichtung mit Kohlenstoffverbindung im Vergleich zur SiO₂-Beschichtung.

Kunststoffflaschen verdrängen weltweit Flaschen aus Glas. Sicherlich sind der Gewichtsvorteil und das Anfassgefühl von warm und weich statt hart und kalt mitentscheidend. Der Hauptvorteil ist aber sicherlich die „Unkaputtbarkeit“ der Kunststoffflasche. Insbesondere Mehrweg-Glasflaschen bersten häufig, da der Konsument die Flasche nicht als Druckbehälter mit physikalischen Grenzen begreift und die Zusammenhänge von Temperatur und Innendruck von mit kohlenensäurehaltigen Getränken gefüllten Glasflaschen in der Regel nicht kennt oder nicht versteht.

Zahlreiche, teilweise sehr tragische Unfälle, die auf die Verwendung von stark verschlissenen Glasflaschen zurückgeführt werden, lassen auch in den Augen von Richtern an der Sorgfalt des Abfüllers zweifeln, der verpflichtet ist, abgenutzte und beschädigte Flaschen auszusortieren und dies auch zu dokumentieren. Natürlich bersten nicht nur alte, gebrauchte Flaschen, sondern insbesondere durch die Verwendung von Altglas (mit technisch unvermeidbaren Verunreinigungen) bei der Neufaschenherstellung überstehen auch neue Flaschen die ersten Umläufe häufig nicht. Doch spricht man in diesen Fällen von höherer Gewalt und im angelsächsischen Sprachraum wird direkt Gott und nicht der Abfüller für den entstehenden Schaden verantwortlich gemacht.

Trotz höherer Verkaufspreise greift der Kunde immer häufiger zur Kunststoffflasche. Auch aus Haftungsgründen begrüßen Brauereien und Abfüller von alkoholfreien Erfrischungsgetränken diesen Trend. Zunächst wurde stilles Wasser in großen Kunststoffflaschen abgefüllt. Dann folgten karbonisierte Süßgetränke vornehmlich ebenfalls in Gebinden von 1,5 l oder größer.

Bis Anfang der 90er Jahre wurden Kunststoffflaschen neben PET auch aus PVC und Polycarbonat in nennenswerter Menge hergestellt. Flaschen aus PVC und Polycarbonat sind inzwischen fast vollständig vom Markt verschwunden. Allerdings ist dies zum großen Teil auf politische Gründe zurückzuführen; denn die Beeinflussung der Märkte durch den Gesetzgeber ist beachtlich hoch.

Auch wenn andere Kunststoffe oder auch Dosen unbestreitbare Vorteile bieten, so haben einige von ihnen auch Nachteile, die zum einen von den Politikern „hausgemacht“ sein mögen, die aber auch mit Risikobetrachtungen zu tun haben können. Man denke an ein Szenario, in dem eine Lagerhalle brennt und die Bevölkerung vor Blausäure- oder Salzsäurewolken gewarnt wird, die bei der Verbrennung bestimmter Kunststoffflaschen frei werden. Das heißt obwohl die Kunststoffflaschen nicht verbrannt werden sollen, gehören giftige Verbrennungsgase mit in eine Risikobetrachtung hinein und können auch die Entscheidung gegen eine Verpackung maßgeblich entschei-

den. Dies war ein Hauptentscheidungsgrund des Marktführers von alkoholfreien Erfrischungsgetränken für PET und gegen Polycarbonat. Selbstverständlich würden sehr starke Marken einen solchen „Angriff“ überstehen, kleinere Marken könnten durch einen solchen Imageverlust aber einen nicht zu korrigierenden Schaden erleiden.

Multilayer-Flaschen

Anfang der 90er Jahre fanden auch die ersten nennenswerten Abfüllungen von karbonisierten Süßgetränken in 0,5-l großen Gebinden statt. Um den CO₂-

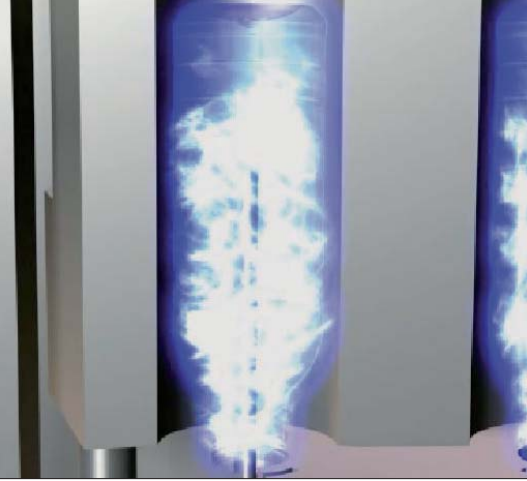


Abb. 2: Zündung des Plasmas durch Mikrowelle.

Verlust auf ein akzeptables Maß zu beschränken, kamen Multilayer-Flaschen mit Nylonsperrschichten zum Einsatz. Diese Multilayer-Flaschen sind ausgezeichnet für eine thermische Verwertung geeignet. In der Schweiz betrachtete man die thermische Verwertung wesentlich emotionsloser als in Deutschland. Eine Anlage, wie sie im Norden des Ruhrgebietes errichtet wurde, die aus Kunststoffflaschen eine Art Rohöl herstellt, stieß bei den Eidgenossen auf Unverständnis.

Da zur selben Zeit Öl für Heizzwecke verwendet wird, konnte der Umweg über die Ölstufe, mit dem damit zwangsweise verbundenen Aufwand, nicht nachvollzogen werden. In Deutschland und den anderen EU-Staaten zählt nur das stoffliche Recyceln als umweltpolitisch korrekt und eine thermische Verwertung wird nur als Notlösung akzeptiert. Diese politischen Vorgaben beeinflussen natürlich auch die Materialauswahl.

Betrachtungen zu PET

Unter Abwägung der verschiedenen Vor- und Nachteile haben sich die meisten Betriebe für Flaschen aus PET [Polyethylenterephthalat] entschieden, das heute den Markt der Kunststoffflaschen beherrscht. Die nachfolgenden Betrachtungen gelten prinzipiell auch für andere Kunststoffflaschen, Zahlenwerte beziehen sich jedoch auf PET-Flaschen.

Trend zu kleineren Größen

Wenn die Packungsgröße sinkt, vergrößert sich das Verhältnis von der Flaschen-Oberfläche zum Füllvolumen. 1990 hatte die durchschnittliche Kunststoff-

flasche noch ein Volumen von 1,5 l, heute beträgt das durchschnittliche Volumen bereits deutlich unter 1 l. Ein Trend hin zu kleineren Packungsgrößen ist unübersehbar.

Mindesthaltbarkeitsdatum

Der Handel ist von der Glasflasche her extrem hohe deklarierete Mindesthaltbarkeiten gewohnt. Der Köder muss zwar dem Fisch und nicht dem Angler schmecken, aber üblicherweise sucht der Angler und nicht der Fisch den Köder aus. Somit sind zunächst die Forderungen des Lebensmittel-einzelhandels und nicht die des Konsumenten von der Brauerei zu erfüllen. Nicht wenige Betriebe deklarieren eine Mindesthaltbarkeit, die selbst unter idealen Bedingungen nicht erreicht wird. Dies wird von allen Beteiligten akzeptiert, da viele Produkte bereits deutlich vor verstreichen des Mindesthaltbarkeitsdatums [MHD] konsumiert werden und der Kunde zum Zeitpunkt des Konsums noch eine komfortable „Restlaufzeit“ des MHD erwartet.

Durch eine „optimierte“ Logistik und lange Zahlungsziele vergehen häufig mehrere Wochen, bis das Bier zum Verkauf gelangt.

Wenn nun der Konsument einen entsprechenden Vorrat anlegt, vergehen häufig noch einige weitere Wochen bis das Bier getrunken wird. Bei deklarierten Mindesthaltbarkeiten von sechs Monaten ist es deshalb nicht akzeptabel, wenn das Produkt nach vier Wochen bereits deutlich wahrnehmbare Qualitätsveränderungen aufweist. Häufig verlangt der Einzelhandel jedoch längere deklarierte Mindesthaltbarkeiten als sechs Monate. Bierflaschen aus reinem PET können diese Forderung nicht erfüllen. Neben der starken Oxidation verliert das Bier zusätzlich noch nennenswerte Mengen an Kohlendioxid. Wenn Bier nicht ähnlich wie Frischmilch

vermarktet werden soll, verbietet sich eine Abfüllung von Bier in Flaschen aus reinem PET. Wenn reines PET ungeeignet ist, welche Lösungen sind dann verfügbar?

Scavenger

Bei Verschlüssen auf Glasflaschen werden Scavenger eingesetzt, die den eindringenden Sauerstoff binden. Durch zusätzliche Scavenger-Layer oder ein Einbetten des Scavengers in den Kunststoff der Flasche, kann der eindringende Sauerstoff chemisch gebunden werden. Das stoffliche Recyceln von Kunststoffflaschen mit eingearbeitetem Scavenger ist jedoch problematisch.

Multilayerflaschen sind zwar wie Scavengerflaschen für die thermische Verwertung hervorragend geeignet, für ein stoffliches Recyceln sind sie jedoch nicht die erste Wahl. Somit bleibt nur ein Lösungsansatz übrig: Die Barriereigenschaften der PET-Flasche müssen verbessert werden.

Hierfür bietet sich eine Beschichtung an. Da die positiven Eigenschaften und die Recycelfähigkeit der PET-Flasche nicht verändert werden sollen, muss die Beschichtung extrem dünn und trotzdem (weitgehend) gasdicht sein. Eine Plasmabeschichtung ist deshalb vielleicht die einzige, akzeptable Lösung?

Plasmabeschichtung

Prinzipiell könnte man die Flasche innen oder außen beschichten. Eine Außenbeschichtung kann jedoch wesentlich leichter beschädigt werden als eine Innenbeschichtung. Ein bedeutender Hersteller von Abfüllanlagen begann eine Plasma-Außenbeschichtung zu entwickeln, die jedoch keine Marktreife erlangte.

Physikalisch gesehen ist Plasma ein eigener Aggregatzustand, der aus einem ionisierten Gas entsteht. Diesem Vorgang begegnet man täglich z. B. bei Leuchtstofflampen, beim Plasmafernseher oder auch beim Lichtbogenschweißen.

Gegenwärtig konkurrieren zwei Plasmabeschichtungen miteinander. Die eine basiert auf einer Beschichtung auf Kohlenstoffbasis und die andere auf einer Beschichtung mit Siliziumdioxid. Vereinfacht ausgedrückt, handelt es sich bei Siliziumdioxid um Quarzglas. Das Grundverfahren der Plasma-

beschichtung mit Siliziumdioxid wurde von der Firma Schott vor über 20 Jahren entwickelt und wird z. B. verwendet, um Brillengläser aus Kunststoff zu entspiegeln und kratzfester zu machen.

Der Einsatzbereich der Beschichtung auf Kohlenstoffbasis ist auf bestimmte Produkte und Märkte beschränkt, da die Beschichtung eine deutliche Braunfärbung aufweist (siehe Abbildung 1). Die Tatsache, dass es sich hier um eine organische und beim Siliziumdioxid um eine anorganische Beschichtung handelt, erreicht bei einigen Diskussionen bereits einen Weltanschauungscharakter.

Nach dem Stand von Wissenschaft und Technik ist gegen eine organische Beschichtung eigentlich nichts einzuwenden, da diese ebenso wie die Siliziumdioxidbeschichtung von allen namhaften Stellen inkl. der FDA zugelassen ist. Die Braunfärbung der Flasche und die Tatsache, dass es sich um einen organischen Stoff handelt, der sich theoretisch auch mit Bierinhaltsstoffen verbinden könnte, hinterlässt eine gewisse Angst oder Unsicherheit beim verantwortungsbewussten Brauer. Siliziumdioxid (Quarzglas) hingegen ist bekanntermaßen extrem reaktionsträge und reagiert mit keinem im Bier vorkommenden Stoff.

Plasmaerzeugung

Die Erzeugung eines Plasmas ist abhängig vom Gas bzw. Gasmischung, vom absoluten Druck und von der Art und Menge der zugeführten Energie. Bei der Plasmabeschichtung der Innenseite von Flaschen mit Siliziumdioxid, wird ein sogenanntes kaltes Plasma durch pulsierende Mikrowellen im Vakuum erzeugt. Hierbei bleibt die Temperatur des Plasmas relativ kalt und beträgt maximal 50°C, wobei jedoch die Temperatur der freien Elektronen auf mehrere 10 000 K ansteigt (siehe Abbildung 2).

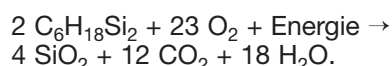
Da die Masse der freien Elektronen jedoch verschwindend gering ist, steigt die Plasmatemperatur nicht über die genannten 50°C an. Bei diesem Verfahren werden nur so viele Ionen, wie für den Prozess benötigt werden, erzeugt. Der Ionisierungsgrad beträgt deshalb deutlich unter ein Prozent. Durch die sehr hohe Temperatur der Elektronen verfügen diese

über eine entsprechend hohe kinetische Energie ohne die der Prozess nicht durchführbar wäre.

Sofern ein durchgängiger Molekularfilm aufgetragen wird, sind die Barriereigenschaften

nicht von der Dicke der aufgetragenen Siliziumdioxidschicht abhängig. Eine dicke Glasscheibe schützt auch nicht besser vor Zugluft als eine dünne Scheibe. Die notwendige Schichtdicke ist jedoch von der Kontur der zu beschichtenden Flasche abhängig. Wenn Schnee auf eine Landschaft fällt, wird eine bestimmte Schneedecke benötigt, um das Land und die Pflanzen komplett abzudecken. Ähnlich wie bei der Schneedecke, die in Furchen dicker

als auf Kuppen ist, ist auch die Siliziumdioxidschicht nicht überall gleich dick sondern passt sich, wie frisch fallender Schnee dem Untergrund an. Je nach Flaschengeometrie schwankt die Schicht innerhalb der Flasche zwischen $5 \cdot 10^{-8}$ und 10^{-7} m [0,05 bis 0,1 µm], d. h. ein Kubikmeter Beschichtungsmaterial ergäbe rechnerisch eine Fläche von 10 000 000 bis 20 000 000 m². Die Siliziumdioxidschicht wird vereinfacht nach folgender Reaktionsgleichung erzeugt:



Das $\text{C}_6\text{H}_{18}\text{Si}_2$ wird in flüssiger Form in die Maschine gepumpt und dort verdampft. 30 kg der eingesetzten Flüssigkeit reichen für die Plasmabeschichtung von mehr als 10 Millionen Flaschen aus. Der Sauerstoff wird in handelsüblichen Hochdruckzylindern oder aus Sauerstofftanks der Plasmabeschichtungsanlage zugeführt.

Die Fasern von Glaswolle sind etwa 100-mal dicker als diese Beschichtung. Durch die extrem dünne Schicht ist die Beschichtung extrem flexibel. Die Sauerstoffpermeabilität wird durch die Beschichtung je nach Flasche, um den Faktor 10 bis 30 und der CO_2 -Verlust wird um den Faktor 3 bis 10 verbessert. Bei einer üblichen PET-Flasche für Bier sinkt der Sauerstoffeintrag durch die Beschichtung um mehr als das 15-fache und der CO_2 -Verlust um mehr als das 7-fache. Je schlechter die Gasdurchlässigkeit der Ausgangsflasche ist, desto größer fällt natürlich die relative Verbesserung aus.



Abb. 3: Plasmainnenbeschichtungsanlage

Neben PET-Flaschen können mit dieser Maschine auch andere Kunststoffflaschen beschichtet werden. Üblicherweise wird die Plasmabeschichtung direkt im Anschluss an die Flaschenherstellung durchgeführt.

Fazit

Der Markt verlangt sichere, komfortable Getränkeverpackungen. Die PET-Flasche entspricht dieser Anforderung in fast idealer Weise. Die Schwachpunkte der Gasdurchlässigkeit insbesondere von CO_2 und O_2 können nach derzeitigem Kenntnisstand auf verschiedene Art verringert werden. Nach Abwägung der verschiedenen Möglichkeiten stellt sich jedoch die klare Plasmainnenbeschichtung mit Siliziumdioxid als die derzeit sinnvollste Technologie dar. □