

Ein Urknall in jeder Flasche

Durch Plasmabeschichtung von Kunststoffflaschen zur idealen Barriere?

Geheimnisvoll und sagenumwoben; bei Torfrock bauen sich Außerirdische einen Körper aus Plasma; der Mediziner bezeichnet den zellfreien Teil des Blutes als Plasma; Quark-Gluonen-Plasma hatte nach dem Urknall eine Temperatur von etwa 1 Billiarde Kelvin und auf der Drinktec 1993 zeigte ein damals bedeutender Hersteller von Abfüllanlagen einen großen Schaltschrank mit einem dicken Stromkabel und einer Erklärung, die an Lehrer „Bömmel“ aus der Feuerzangenbowle erinnerte: „Also, wat is en Dampfmaschin? ...“

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 Lichtbogen-schweißen. Handelt es sich bei der Plasmabeschichtung von Flaschen nun um einen Urknall in jeder Flasche oder eher um eine Art Christbaumbeleuchtung? Ist die Plasmabeschichtung eine technische Spielerei? Welche Alternativen gibt es, den Gasaustausch durch Kunststoffflaschen hindurch zu reduzieren?

Kunststoff vs. Glas

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 Zusammenhänge von Temperatur und Innendruck von mit karbonisierten Getränken befüllten Glasflaschen in der Regel nicht kennt oder nicht versteht.

Raimund Kalinowski

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



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

Zahlreiche, teils 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. Natürlich bersten nicht nur alte, gebrauchte Flaschen, sondern insbesondere durch die Verwendung von Altglas bei der Neufaschenherstellung überstehen auch neue Flaschen die ersten Umläufe häufig nicht. Doch wird in diesen Fällen Gott, und nicht der Abfüller, für den entstehenden Schaden verantwortlich gemacht.

Trotz höherer Verkaufspreise greift der Kunde immer häufiger zur Kunststoffflasche. Auch aus Haftungsgründen begrüßt der Abfüller 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 nennenswerten Mengen 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 die Gesetzgeber ist beachtlich hoch.

Auch wenn andere Kunststoffe oder auch Dosen unbestreitbare Vorteile haben, so haben sie 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 der Kunststoffflaschen frei werden. D.h., obwohl die Kunststoffflaschen nicht verbrannt werden sollten, gehören giftige Verbrennungsgase mit

in eine Risikobetrachtung hinein und können auch die Entscheidung gegen eine Verpackung maßgeblich beeinflussen. Selbstverständlich würden sehr starke Marken einen solchen „Angriff“ überstehen, kleinere Marken könnten durch einen solchen Imageverlust aber einen nicht zu korrigierenden Schaden erleiden.

Multilayer-Technologie

Anfang der 90er Jahre fanden auch die ersten nennenswerten Abfüllungen von karbonisierten Süßgetränken in kleineren 0,5 l großen Gebinden statt. Um den CO₂-Verlust auf ein akzeptables Maß zu beschränken, kamen vornehmlich Multilayer-Flaschen mit Nylo-sperrschichten 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 im Norden des Ruhrgebietes errichtet, 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 Recyclen und eine thermische Verwertung wird nur als Notlösung akzeptiert. Diese politischen Vorgaben beeinflussen natürlich auch die Materialauswahl.

Unter Abwägung der verschiedenen Vor- und Nachteile haben sich die meisten Abfüller 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.

Problematik Acetaldehyd

Neben der Durchlässigkeit für Gase gibt es bei PET-Flaschen ein weiteres Problem. Herstellungsbedingt gibt PET nennenswerte Mengen an Acetaldehyd ab. Bei Süßgetränken fällt Acetaldehyd, das aus dem Flaschenmaterial kommend ins Getränk gelangt, sensorisch nicht auf. Physiologisch sind diese Konzentrationen vollkommen unbedenklich, da z. B. Weißbrot oder aber auch „frisches“ Bier deutlich mehr Acetaldehyd enthalten. Inzwischen kann man in der Regel sicherstellen, dass auch bei Mineralwässern in PET-Flaschen der Acetaldehydgehalt so niedrig ist, dass er unterhalb des Geschmacksschwellenwertes liegt, den die meisten Konsumenten noch wahrnehmen können.

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

Problematik MHD

Der Handel ist von der Glasflasche her extrem hohe deklarierte Mindesthaltbarkeiten gewohnt. Der Köder muss zwar dem Fisch und nicht dem Angler schmecken, aber üblicherweise sucht der Angler den Köder aus. Somit sind die Forderungen des Lebensmitteleinzelhandels bezüglich des Mindesthaltbarkeitsdatums vom Abfüller zu erfüllen, auch wenn es für den Konsumenten nicht kaufentscheidend ist. 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.

Auch wenn bei aspartamgesüßten alkoholfreien Erfrischungsgetränken das Produkt bei Erreichen des Mindesthaltbarkeitsdatums im Allgemeinen ebenso ungenießbar ist wie geräucherter Lachs, der das MHD erreicht hat, akzeptieren Verbraucher genauso wie Lebensmitteleinzelhändler dieses fiktiv festgelegte MHD.

Durch eine „optimierte“ Logistik und lange Zahlungsziele vergehen häufig mehrere Wochen, bis das Produkt zum Verkauf gelangt. Wenn nun der Konsument einen entsprechenden Vorrat anlegt, vergehen noch einige weitere



Plasmaminnenbeschichtungsanlage.

Wochen bis das Produkt verbraucht wird. Bei deklarierten Haltbarkeiten von sechs Monaten ist es deshalb nicht akzeptabel, wenn das Produkt nach vier Monaten bereits deutlich wahrnehmbare Qualitätsveränderungen aufweist. Häufig verlangt der Einzelhandel jedoch längere deklarierte Mindesthaltbarkeiten als sechs Monate.

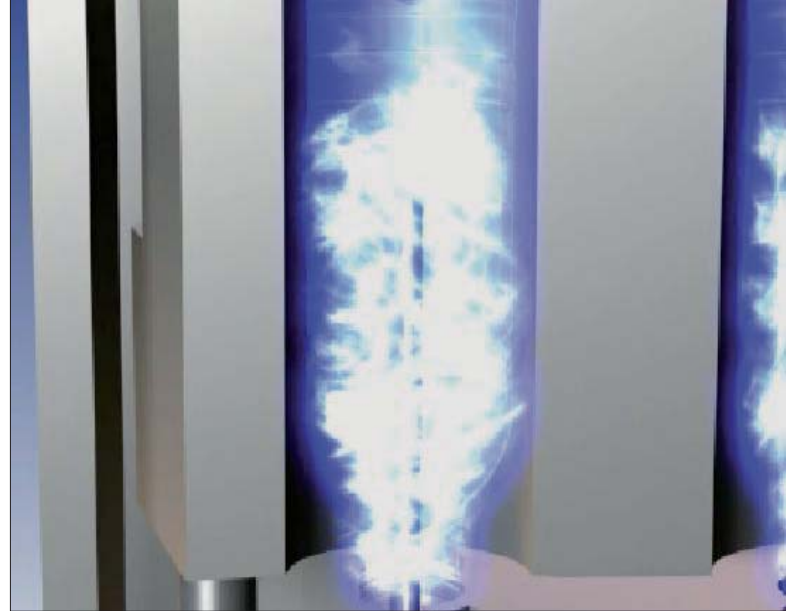
Hohe Anforderungen an die Flasche

Reines PET kann diese Forderung bei zahlreichen Produkten nicht erfüllen. Bei hoch karbonisierten Produkten ist der CO₂-Verlust bei Packungsgrößen unter 1 l so hoch, dass bereits nach drei Monaten die meisten Konsumenten das fehlende CO₂ bemerken. Produkte wie Fruchtsäfte, Bier, Milch und Milchprodukte oder Tee oxidieren leicht. Wenn diese Produkte nicht ähnlich wie Frischmilch vermarktet werden, verbietet sich eine Abfüllung in Flaschen aus reinem PET.

Da Materialien mit deutlich besseren Gas-Barriereeigenschaften und Multilayerflaschen im Allgemeinen nicht in Frage kommen, stellt sich die Frage, wie die erforderliche Mindesthaltbarkeit erreicht werden kann.

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.

Zündung des Plasmas durch Mikrowellen.



Innen- oder Außenbeschichtung?

Somit bleibt nur ein Lösungsansatz übrig: Die Barriereeigenschaften der PET-Flasche müssen verbessert werden. Hierfür bietet sich die Beschichtung an. Da die positiven Eigenschaften und die Recycelfähigkeit der PET-Flasche nicht verändert werden sollen, muss die Beschichtung extrem dünn sein. Eine Plasmabeschichtung ist deshalb vielleicht die einzige, akzeptable Lösung?

Prinzipiell könnte man die Flasche innen oder außen beschichten. Eine Innenbeschichtung bietet den Vorteil, dass auch der Acetaldehydanteil, der aus dem PET ausgast, deutlich reduziert werden kann. Eine Außenbeschichtung kann zudem wesentlich leichter beschädigt werden als eine Innenbeschichtung. Ein bedeutender Hersteller von Abfüllanlagen entwickelte eine Plasma-Außenbe-

schichtung, die jedoch keine Marktreife erlangte. 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 Plasmabeschichtung 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. Die Tatsache, dass es sich hier um eine organische und beim Siliziumdioxid um eine anorganische Beschichtung handelt, erreicht bei einigen Diskussionen bereits einen Weltanschau-

ungscharakter. Nach dem Stand von Wissenschaft und Technik ist gegen eine organische Beschichtung nichts einzuwenden, da diese ebenso wie die Siliziumdioxidbeschichtung von allen namhaften Stellen inkl. der FDA zugelassen ist. Siliziumdioxid (Quarzglas) ist jedoch bekanntermaßen extrem reaktionsträge und reagiert mit keinem üblicherweise vorkommenden Stoff.

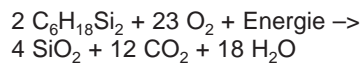
Verfahren der Plasmabeschichtung

Die Erzeugung eines Plasmas ist abhängig vom Gas bzw. Gasgemisch, vom absoluten Druck und von der Art und Menge der zugeführten Energie. Bei der hier beschriebenen 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 unter 50°C, wobei gleichzeitig die Temperatur der freien Elektronen auf mehrere 10 000 K ansteigt.

Da die Masse der freien Elektroden 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 liegt deshalb deutlich unter einem 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. Wenn Schnee auf eine Landschaft fällt, wird eine bestimmte Schneedecke benötigt, um das Land und die Pflanzen komplett abzudecken. Und 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 zwischen $5 \cdot 10^{-8}$ und 10^{-7} m, d.h. ein Kubikmeter Siliziumdioxid 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 der Maschine zugeführt und dort verdampft. 30 kg der zugeführten 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 100mal dicker als diese Beschichtung.

Durch die extrem dünne Schicht ist die Beschichtung sehr 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 Siebenfache. Je schlechter die Gasdurchlässigkeit der Ausgangsflasche ist, desto größer fällt natürlich die Verbesserung aus.

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 durchsichtige, sichere Getränkeverpackungen. Die PET-Flasche entspricht dieser Anforderung in fast idealer Weise. Die Schwachpunkte der Gasdurchlässigkeit insbesondere von CO_2 und O_2 und ggf. erhöhte Acetaldehydgehalte können nach derzeitigem Kenntnisstand auf verschiedene Art verringert werden. Nach Abwägung der verschiedenen Möglichkeiten stellt sich jedoch die Plasmabeschichtung mit Siliziumdioxid als eine der derzeit sinnvollsten Technologien dar. □

Zapfhahnschilder & Co. – Made in Germany

Die Firma Stuco mit Sitz in Speicher bei Bitburg wurde bereits 1882 in Haan gegründet und zählt zu den ältesten und renommiertesten Werbemittelherstellern und Händlern Deutschlands. Heute beschäftigt das Unternehmen ca. 300 Mitarbeiter in Voll- und Teilzeit.



Der eigene Produktionsbetrieb umfasst Metall-, Kunststoff- und Holzverarbeitung, Textildruck, Stickerei sowie eine eigene Offset-, Sieb- und Tampondruckerei und wird von einer hausinternen Grafikabteilung unterstützt. Es werden individuelle Werbe- und Promotionsartikel für die

Getränkeindustrie hergestellt und gehandelt. Hierzu zählen Zapfhahnaufsätze, Zapfhahnschilder, Bierdeckelstände, Pins, Schreibtafeln, bombierte Metall-Logos und ein komplettes Textilprogramm für die Getränkeindustrie.

Das Unternehmen hat sich auch einen Namen im Werbemittelhandel geschaffen und besitzt ein eigenes Büro in Hong Kong, von dem aus alle Aktivitäten auf dem Fernostmarkt gesteuert werden. Hier sind insbesondere Textilien wie Hemden, T-Shirts, Polo-Shirts, Sweat-Shirts, Jacken, Bistro-Schürzen, Fahnen aber auch Pins, Plaketten, Kapselheber und Fußbälle die größten Importartikel.

Das Stammhaus in Speicher verfügt über ein Werbemittellager mit ca. 4000 Palettenstellplätzen. Hier werden die Promotionsartikel individuell nach Kundenwunsch verpackt und versendet. E-Shop Management, Logistik und Lagerung wie auch die Kommissionierung und Distribution gehören zu unserem Fullservice.

Stuco bietet einen Komplett-Service rund um Ihre Werbemittel und sichert durch strenge Kontrollen hohe Qualität.

Stuco Werbemittel GmbH & Co. KG
Industriestr. 4-8, 54662 Speicher
E-Mail: g.weber@stuco.de, www.stuco.de