

4.1 | Gázzáró műanyag palackok

Tárgyszavak: PET palack; söröspalack; gázzárás; záróréteg; gázzáró anyagok; bevonatok; PP-palackok.

PET palackok

Jó néhány éve folynak a kutatások, amelyek célja, hogy a sört üvegpalack helyett PET palackban lehessen forgalmazni. Ez a feladat nagy kihívást jelent, mivel meg kell oldani, hogy a szén-dioxid ne jusson ki a palackból, és az oxigén ne jusson be a palackba. Ugyanakkor fontos az átlátszóság és a kellő szilárdság megtartása. A gázzáró PET palack előállítási költsége akár kétszerese is lehet az üvegének. A PET bevezetése eddig korlátozott mértékű volt, elsősorban kis sörfőzdék jelentkeztek kis mennyiségben ilyen csomagolással, illetve sporttelepeken árultak műanyag palackos söröket.

Gázzáró PET palackot ugyan már tudnak gyártani, de az ilyen palackokból a meglévő, üvegre tervezett töltősorokon nem lehet óránként 75 ezer darabot megtölteni, lezárni és címkézni. További gond, hogy a sör töltésekor 80%-ban alagutas pasztörözést alkalmaznak, amikor is a sört olyan magas hőmérsékleten palackozzák, ami a PET flakonokat már károsítja.

A műanyag söröspalackok újrafeldolgozása is gondot jelent. A palackfúvók azzal érvelnek, hogy a többrétegű palackokat – még a színezetteket is – újra fel lehet használni. A gázzáró réteg alkalmazását előtérbe helyezők pedig úgy vélik, hogy a bevonóréteg vastagsága és hagyományos mosással való eltávolítása nem jelent veszélyt az újrafeldolgozásra.

A bonyolult helyzetre való tekintettel a sörgyártók még kívánnak, a többrétegű és a bevonatos PET söröspalackok használata csekély mértékű. A palackfúvók ugyanakkor bizakodók, és öt éven belül lényeges változást várnak ezen a területen. Becslések szerint Észak-Amerikában és Európában 3,5 milliárd db gázzáró PET palackot használnak fel évente, ezek 52%-ába gyümölcslevet és teát csomagolnak (1. táblázat). Az utóbbi területeken, továbbá az izotóniás és az ízesített alkoholos italoknál, valamint a kisebb méretű szén-savas üdítők és ásványvizek gázzáró palackos forgalmazásában erőteljes növekedést várnak a jövőben. Fejlődőképes a melegen tölthető gyümölcslevek, dzsemek, szószok, fűszerek, savanyúságok, csecsemőtápszerek, ízesített tejek és kávéitalok piaca is.

Gázzáró élelmiszeripari PET palackok felhasználása
(millió db)*

| Termék | Többrétegű | Bevonatos | Összesen |
|-----------------|------------|-----------|-----------|
| Ketchup | 475–575 | – | 475–575 |
| Gyümölcslé, tea | 1000–1100 | 700–800 | 1700–1900 |
| Ásványvíz | 75 | – | 75 |
| CSD** | 250–300 | 250–300 | 500–600 |
| FAB*** | 250–300 | – | 250–300 |
| Sör | 225–320 | 12–20 | 240–340 |
| Összesen | 2275–2670 | 965–1120 | 3240–3790 |

*Észak-Amerika és Európa, ** szénsavas üdítőitalok, *** ízesített alkoholos italok.

Eljárások a gázáteresztés gátlására

PET palackok CO₂- és O₂-zárásának egyik módja a több réteg alkalmazása, ahol a magréteg vagy -rétegek drágább gázzáró anyagot tartalmaznak. Előtérbe kerülnek új anyagok is, pl. poliamidbázisú nanokompozitok és „passzív-aktív” gátrendszerek. Ez utóbbi egy passzív gázzáró anyagból és egy aktív O₂-megkötőből áll, ami blokkolja az oxigén belépését, illetve elnyeli a palack fejrészében és a termékben található oxigént.

A felületbevonó technológiákkal igen vékony gázzáró rétegek vihetők fel az egyrétegű PET palackra. A bevonógépeket az egyes gázzáró rétegek jellemzőihez megfelelően alakítják ki, az új berendezéseket pedig úgy tervezik, hogy könnyen beilleszthetők legyenek a nagy sebességű töltősorokba.

Egyrétegű poliészterből is lehet gázzáró PET palackot gyártani. Ehhez a gázzáró vagy az O₂-megkötő anyagot (vagy mindkettőt) kell a PET-be keverni. Mivel többrétegű palackot fúvó és bevonó berendezésekre ebben az esetben nincs szükség, a palack kialakítása szinte nem ütközik korlátokba. Viszont még kevés gyakorlati megoldás létezik, főleg azért, mert a megfelelő anyagok ára igen magas.

Jelenleg a gázzáró PET palackok kb. 70%-a többrétegű, ugyanis az élelmiszerek csomagolásában ez a megoldás optimális a teljesítmény, a funkcionalitás és költség tekintetében. A bevonatos palackokkal összehasonlítva ezek nagyobb termelékenységgel gyárthatók. A Kortec cég 72 fészkes, 300 tonnás, többrétegű előformát fröccsöntő berendezést mutatott be, amellyel – a 48 fészkes géphez viszonyítva – a ciklusidő csökkentése nélkül 50%-kal nagyobb kihozatal érhető el, ugyanakkor a beruházás költsége csak 25%-kal több. A többrétegű palackok pasztörözhetők is. Kortec technológiát használ pasztörözhető PET sörös palackok gyártásához a kínai Zhong Fu cég.

A DevTech Labs olyan hibrid rendszert fejlesztett ki, amely kombinálja a kofröccsöntést és a szekvenciális (egymást követő) fröccsöntési ciklusokat, ezzel 6-9-rétegű, gázzáró PET előformák gyárthatók. Javították a rétegvastagság beállításának pontosságát és az orientációt, így optimalizálták a gázzáró tulajdonságokat.

Az Owens-Illinois cég 5 rétegben kofröccsönt szabadalommal védett passzív-aktív gázzáró anyagokat élelmiszeripari (pl. ketchup, sör) palackokhoz. A SurShield záróréteg igen vékony MXD6 poliamid és O₂-megkötő rétegből áll, amelyet a külső PET rétegek és a max. 35% regranolátumot tartalmazó magréteg közé építenek be. A CO₂ gázzárást ezzel 40%-kal növelték.

A Constar International cég 3-rétegű palackokat gyárt MXD6 poliamid és O₂-megkötő réteggel. Ez az Oxbar nevű passzív-aktív rendszer alkalmas gyümölcslevek, alkoholos italok, melegen tölthető élelmiszerek és sörök csomagolására. A Constar által tervezett palackok ellenállnak a pasztörözésnek, a nyomásnak, megőrzik alakjukat és szilárdságukat.

Gázzáró anyagok

A számos új gázzáró anyagot elsősorban többrétegű PET flakonokhoz ajánlják. Ezek közé tartozik az MXD6 poliamid (Mitsubishi Gas Chemical, MGC) és az etilén/vinil-alkohol kopolimer (EVAL), amelyet az Eval Co. of America (Evalca) cég gyárt. Az anyagok ára 5,50 USD/kg és 7,70 USD/kg körül mozog.

Az Evalca cég Eval F típusának CO₂-zárása jobb az MXD6-nál, átlátszó, és jó az ízmegtartó hatása. Újabb termék az Eval ABP, mely az EVAL mátrix jó CO₂-zárását oxigénmegkötéssel kombinálja, így védi az oxigénre érzékeny élelmiszereket, a sörnek pedig megtartja a friss ízét.

Az MXD6 átlátszó, nagy záróképességű anyag, ellenáll a melegen töltésnek. Japánban az MXD6-ot zöld tea egyrétegű adagcsomagolásához használják. A Nanocor cég nanoadalékanyagait az MGC America MXD6 anyagához keveri, és PET palackok, fóliák gyártásához használja. Az M9 elnevezésű, átlátszó nanokompozit CO₂- és O₂-zárása 50, illetve 75%-kal nagyobb, rétegszétválással szembeni ellenállása pedig ugyanakkora, mint a standard MXD6-é (2. táblázat). A sör amerikai (110 nap) és európai (180 nap) eltarthatóságát háromrétegű, PET/M9/PET szerkezettel lehet elérni, ahol a középső réteg vékonyabb, mint az MXD6 esetében. Az M9 drágább az MXD6-nál, alkalmazásával a feldolgozók mégis jelentős költségeket takarítanak meg.

A Honeywell cég Aegis poliamid 6 nanokompozit-családjában nagy gázzáró képességű típusok is találhatóak élelmiszeripari palackok és fóliák gyártásához. A Honeywell annak ellenére szeretné megtartani ellenőrzését a technológiája felett, hogy folyamatban van poliamid üzletágának átadása a BASF-nek. Az Aegis termékek poliamid 6 és 2% nanoanyagásványok keverékei. Az O₂-zárást megfelelő oxigénmegkötők használatával is javítják.

M9 nanokompozit többrétegű PET
palackokban

| | MXD6 poliamid | MXD6 nanokompozit* |
|------------------------------------------|---------------|--------------------|
| Tulajdonságok | | |
| Olvadáspont, °C | 237 | 237 |
| Nyúlás, % | 3,3 | 2,9 |
| Átlátszóság, % | 98–99 | 96–97 |
| Eltarthatóság palackban, hét | | |
| O ₂ -re, gyümölcsle | 7 | 28 |
| CO ₂ -ra, sör | 14 | 21 |
| CO ₂ -ra, szénsavas üdítőital | 32 | 48 |

* M9/MXD6 5 %(m/m)-ban alkalmazva.

** Szénsavas üdítőital.

Az Aegis OX nanokompozit, amely oxigénmegkötőt is tartalmaz, hatékony passzív és aktív CO₂- és O₂-zárást biztosít a söröknél. Az USA-ban háromrétegű, 355 ml-es Anchor Brewing típusú söröspalackok gyártásához használják. Az Aegis CSD és HFX anyagokat szénsavas üdítőitalokhoz és melegen töltött élelmiszerekhez fejlesztették ki. Az Aegis CSD megnövelt CO₂-zárása lehetővé teszi, hogy 3,5%-ban adagolva a 0,5 literes palackban az eltarthatóságot 9-ről 14–16 hétre növelje. Az Aegis HFX egy passzív–aktív rendszer, amely az oxigénnel szemben jobb zárást ad. Mindkét anyagnak javították a rétegszétválással szembeni ellenállását is.

Melegen töltéskor vagy pasztörözéskor fontos a PET hőállósága. A KoSa nevű poliésztergyártó vállalat Polyclear 2201 PET és Polyclear 2202 PET/PEN kopolimerei a hagyományos PET-nél jobban tűrik a magas hőmérsékletet. A 2201 típus ellenáll a 92 °C-nak is, amely melegen töltési hőmérsékletnek számít, míg a 2202 típus 95°C-ig hőálló, és a pasztörözhető palack kategóriájába tartozik.

A PET testvérének számító poli(etilén-naftalát) (PEN) ötször jobban zárja a CO₂- és O₂-gázt, mint az egyrétegű PET, nagyobb a hőállósága és jó az átlátszósága. T_g-je (122 °C) magasabb a PET-énél, ezért egy rétegben is pasztörözhető. A PEN és PET/PEN keverékek magas ára ugyanakkor megakadályozza széles körű elterjedésüket. A BP Amoco cég szerint az egyrétegű PEN palackok sikeresek lehetnek viszont a többutas, újratölthető sörös és ásványvizes palackoknál Európában és Brazíliában.

Gázzáró bevonatok

A gázzáró bevonatokat gyártó technológiákat a bevonóanyag, a bevonat elhelyezése (külső vagy belső) és az alkalmazási módszer szerint lehet megkülönböztetni. A bevonó berendezések drágák, és ezeket be kell építeni a bonyolult, nagy sebességű töltő-címkéző-záró sorokba.

A Sidel Actis cég hideg plazmás technológiája, amelyet eredetileg söröspalackokhoz terveztek, vékony szénréteget helyez el a palack belső felületén, így a CO₂-zárást hétszeresére, az O₂-zárást pedig 30-szorosára növeli. A jelenlegi gyártási sebesség 10 ezer palack/h, de tervezik kétszeres sebességű gép bevezetését is. Az új Actis Lite a gyümölcsle, szénsavas üdítő és melegen tölthető csomagolásokat célozza meg. A Sidel eddig 20 Actis és Actis Lite bevonó berendezést adott el világszerte, ebből két gép került az USA-ba. A felhasználók az osztrák Alpha-Werke (sör és gyümölcsle csomagolása), a francia Kronenbourg (sör), a japán Hokkai Can (zöldtea) és az amerikai Plastipak Packaging (üdítőitalos és gyógyszeres PET palackok).

A PPG Industries cég Bairocade eljárásának alkalmazása során folyékony epoxi/amint szórnak a sörös, szénsavas üdítő és gyümölcsleves PET palackok külső felületére, majd kemencében keményítik ki a réteget. A térhálosított, 1–6 µm vastag bevonat átlátszó, CO₂ és O₂ zárása kitűnő, a bevont palack pasztörözhető. A kezelés sebessége folyamatos üzemben 45 ezer palack óránként. A bevonat vizes tisztítószerekkel eltávolítható. Új lehetőség, hogy a bevonat színezhető, ez a barna sörös palackokon előnyös tulajdonság. Bairocade bevonást használ az amerikai Graham Packaging (gyümölcsleves palackok) és a szaúd-arábiai PepsiCo cég (egyutas szénsavas üdítő palackok). A Sipa a PPG-vel működött együtt és alakította át fúvógépeit, hogy alkalmasak legyenek a Bairocade eljárás alkalmazására, ugyanakkor saját bevonó technológiáját is kifejlesztette, amely ugyancsak használható PET palackokhoz.

A Tetra Pak szilícium-dioxid plazmabevonó rendszert kínál. A Glaskin belső bevonat a PET palackok CO₂- és O₂-zárását az üvegével teszi egyenlővé. A bevonat rugalmassága biztosítja, hogy a gázzáró réteg sértetlen marad (repedésálló) akkor is, ha töltés során a palack kitágul vagy zsugorodik. A Glaskin-t sikeresen alkalmazták az USA-ban gyümölcsleves és melegen tölthető palackokhoz.

A Kronos BestPET eljárása a palack külső részén helyez el szilícium-oxid gázzáró réteget. A módszer megőrzi a palack átlátszóságát, míg a gázzárást közepesen növeli. Feldolgozási sebesség max. 20 ezer palack/h. A Coca-Cola-val közösen továbbfejlesztett BestPET Plus eljárás a gázzáró réteget egy külső réteggel védi a mechanikai hatásoktól. Alkalmazható egyutas szénsavas üdítőitalos, gyümölcsleves, sörös és melegen tölthető palackokhoz.

A Micro-Coating Technologies által kifejlesztett módszer alkalmazása során nyílt légtérben, szerves vagy szervetlen éghető anyagok, kis nyomáson

kerülnek vékony rétegben az edényzetekre, műanyag palackokra vagy fóliákra, ahol kikeményednek. Az eljárás nem igényel vákuumkamrát, és könnyen beilleszthető a hagyományos töltősorokba. A módszer kivitelezése egyszerűbb, az egy palackra vetített költsége alacsonyabb, és környezetkímélőbb megoldásnak számít más bevonási technikákhoz viszonyítva. A gázzárást az átlátszóság romlása nélkül javítja.

A SIG Corpoplast a Schott HiCotec céggel közösen fejlesztette ki a Plasmax 12D forgóasztalos bevonót. A hideg plazmás technológia szilícium-oxid réteget helyez a palack belsejébe. A kezelést szintén költségtakarékos megoldásnak tartják.

PP palackok

A chicagói székhelyű Pechiney Plastic Packaging, Inc. (PPPI) olyan élelmiszeripari gázzáró PP palackokat hozott forgalomba, amelyek átlátszósága vetekszik a többrétegű PET palackokéval. A széles szájú, háromrétegű, 770 ml térfogatú, fröccsöntött előformából nyújtva-fúvással gyártott Gamma Clear PP palackba oxigénérzékeny élelmiszereket töltenek.

A jól átlátszó élelmiszeripari PP flakonok eddig kizárólag extrúziós fúvással készültek, ami akár 30% sorjahulladék képződéssel is járt, és a gázzárás érdekében az egyes rétegek illesztése kötőanyagokat kívánt. Nyújtva-fúvással viszont nem képződik sorja, a palack merevebb lesz, a kupak számára kiképzett menetek pontosabbak. A többrétegű gyártás kötőrétegek nélkül is lehetséges.

A PPPI szabadalmaztatott technológiája költségtakarékos a többrétegű PET palackok gyártásához képest. A háromrétegű (PP/EVAI/PP) gázzáró flakonokat Sidel nyújtva-fúvó, az előformákat Husky fröccsöntő gépen gyártják.

Ipari források szerint a PP flakonok átlátszósága, oxigénzárása és mechanikai tulajdonságai elérik a PET palackok hasonló jellemzőit. A PET-szerű átlátszóság a PP rétegek orientációjának köszönhető. Ehhez random kopolimert és átlátszóságjavító adalékot használnak.

A PP palackok oxigénáteresztési sebessége $0,003 \text{ cm}^3/\text{csomagolóanyag/nap}$, ami alkalmassá teszi őket paradicsomos szószok, csípős mártások, savanyúságok, befőttek, dzsemek, lekvárok csomagolására. A PP flakonok 96 °C -ig ellenállnak a forró töltésnek, ami meghaladja a hőkezelt, többrétegű PET palackok teljesítményét. A PP és az EVAI közötti kötőrétegek hiánya ellenére a flakon a rétegszétválással szemben igen ellenálló, és kiválóak a hideg ejtési tulajdonságai is.

Az alapanyagokat tekintve az átlátszó PP random kopolimer ára $0,9 \text{ USD/kg}$, míg a fúvásra alkalmas PET ára $1,2 \text{ USD/kg}$. A PP sűrűsége is kisebb, ugyanakkor a PET palackok általában 15%-kal könnyebbek a PP-nél. A PP palackgyártás ciklusideje hosszabb. Újrafeldolgozáskor a PP flakonokat nehéz megkülönböztetni és szétválasztani a PET-től.

A PPPI reméli, hogy Gamma Clear palackjai népszerűek lesznek a nem szénsavas italoknál is, nevezetesen az ásványvizeknél és gyümölcslevekénél, továbbá a hús- és tejkészítményeknél, a kozmetikai termékekénél.

(Dr. Lehoczki László)

No breakthrough in beer, but juice and soda surge ahead. = Plastics Technology, 49. k. 3. sz. 2003. p. 49–60.

Leaversuch, R.: Super-clear PP barrier bottles are now stretch-blow molded. = Plastics Technology, 49. k. 2. sz. 2003. p. 47.