PET: Aus A mach C

Up-Cycling gemischter PET-A-Flaschenflakes zu hitzestabilen rPET-C-Menüschalen

Inhomogene Flaschenflakes zu extrudierfähigem rPET-C aufzuwerten war das Ziel eines Entwicklungsprojekts, das eine Lücke bei der stofflichen Verwertung im PET-Recyclingsystem schließen sollte. Dass dieser Weg gangbar ist, demonstrierten Gneuß, Sukano und Illig mit der Herstellung einer Folie aus recyceltem Material, das sich für hochwertige Anwendungen wie thermogeformte Fertigmenü-Schalen einsetzen lässt.

Eine aus bunten PET-A-Flaschenflakes produzierte hitzestabile rPET-C-Menüschale (© Illig)

Die stoffliche Wiederverwertung von Flaschenflakes aus etablierten PET-Getränkeflaschen-Sammelströmen beispielsweise in Deutschland, Österreich und der Schweiz ist bislang hauptsächlich auf transparente und einfarbige PET-Flakes fokussiert. Diese lassen sich relativ einfach wieder innerhalb einer transparenten Lebensmittelverpackung einsetzen. Die „bunten" PET-Flakes (**Titelbild 1**) eignen sich nur für minderwertige Anwendungen, da sich aufgrund ihrer Farben kein reproduzierbar homogenes PET regranulieren und extrudieren lässt. In der Konsequenz waren beispielsweise in Deutschland im ersten Quartal 2019 bunte PET-Flakes mit 500 bis 700 EUR/t etwa um die Hälfte günstiger als transparentes PET-Granulat aus Neuware (1100 EUR/t) oder recyceltes transparentes PET-Granulat (1300 EUR/t).

Diesen Kostenvorteil zu nutzen war Ziel des Entwicklungsprojekts, in dem die Gneuß Kunststofftechnik, der Schweizer Additiv-Hersteller Sukano und der Hersteller von Thermoformsystemen für Thermoplaste Illig Maschinenbau kooperierten. Wie erste Versuchsergebnisse zeigen, lässt sich mit der Aufbereitung von PET-A-Abfällen eine Lücke im Recyclingsystem schließen. Im Projekt ließ sich ein bislang kaum verwertbares Gemenge von PET-A-Flaschenflakes reproduzierbar zu temperaturbeständigem rPET-C (siehe Kasten S. 56) aufwerten, aus dem sich Folien extrudieren und daraus Behälter für den Kontakt mit Lebensmitteln thermoformen lassen. (**Bild 1**)

Zusätzliches Motiv bei der Projektplanung war die Diskussion über migrierende und möglicherweise gesundheitskritische Stoffe in Aluminium-Menüschalen. Thermogeformte und ofenfeste Menüschalen aus recycelten Kunststoffen könnten in diesem Fall eine Alternative sein. Der Vorteil des Thermoformens hierbei ist die kostengünstige Produktion hoher Stückzahlen dünnwandiger und somit ressourcenschonender Formteile in kurzer Zeit.

Homogene Schmelze mit MRS-Extrusion

Bunte PET-A-Flaschenflakes sind als Ausgangsstoff gekennzeichnet durch eine sehr inhomogene Färbung, unter- »

© Carl Hanser Verlag, München. Vervielfältigungen, auch auszugsweise, sind ohne Lizenzierung durch den Verlag nicht gestattet.

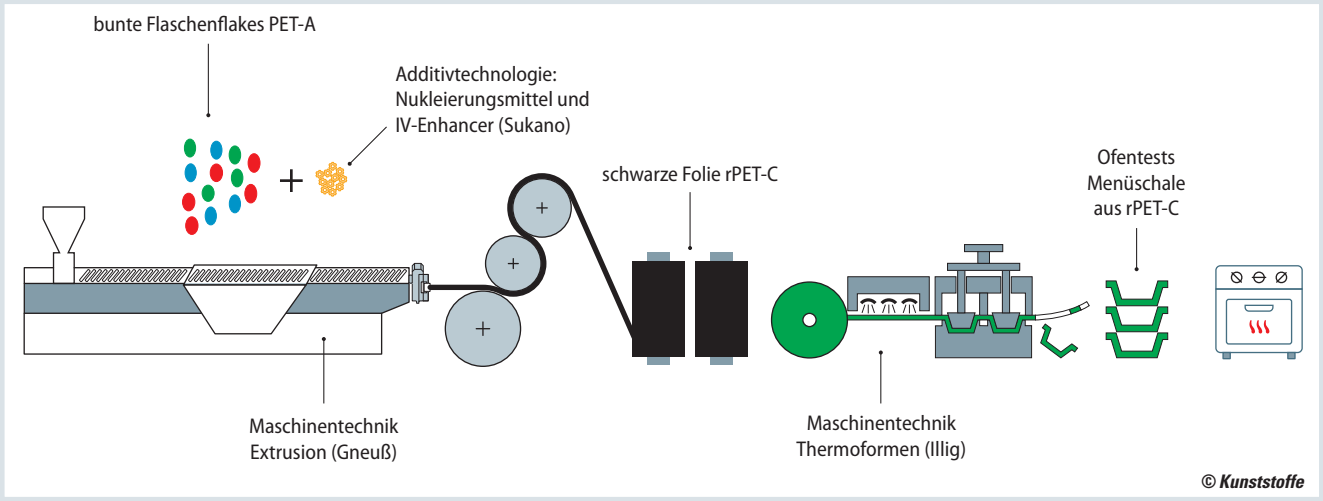

Bild 1. Prozessübersicht: von bunten PET-A-Flaschenflakes zu einem PET-C für ofenfeste Menüschalen (Quelle: Illig, Gneuß)

schiedliche Molekulargewichte und hohe Kontaminationen aus dem vorangegangenen Lebenszyklus. Hier setzt die MRS-Technologie (Multirotationssystem) von Gneuß an. In einem Einschneckenextruder mit einer speziellen Entgasungszone mit ringförmig angeordneten Satellitenschnecken kommt es zum kontinuierlichen Materialaustausch zwischen den Satellitenschnecken bei moderatem Vakuum von 25 mbar (**Bild 2**). Durch den kontinuierlichen Materialaustauch zwischen den Satellitenschnecken verstärkt sich der Effekt des Oberflächenaustauschs der Schmelze überproportional und ermöglicht dadurch eine hohe Dekontaminationsleistung (**Bild 3**).

Die Schmelze wird homogenisiert und ergibt später dank der äußerst gleichmäßigen Molekulargewichtsverteilung eine sehr gute thermoformbare Folie. Darüber hinaus fördert das intensive distributive Mischen im MRS-Bereich die gleichmäßige Einarbeitung von Additiven, wie einem Nukleierungsmittel. Diese Vorgehensweise der Gleichverteilung im Material hat den positiven Einfluss, dass die Kristallisation im nachgelagerten Thermoformprozess gleichmäßig und kontrolliert erfolgt.

Weil das MRS-Konzept auf eine Materialvorbehandlung und somit vorgelagerte thermische Belastung durch Kristallisieren und Trocknen verzichtet, ist die Prozesskette während der Verarbeitung des Polymers sehr kurz. Die Schmelze wird schonend verarbeitet, sodass die rPET-Folie sehr gute mechanische und optische Eigenschaften wie hohe mechanische Festigkeit/Zähigkeit, Transparenz und geringe Gelbwerte (bei transparenten Folien) aufweist.

Nicht nur die Extrusion, sondern auch der Filtrationsschritt ist insbesondere bei der Verarbeitung von rPET für die Folienqualität von besonderer Bedeutung. Daher ist die Gneuß-Folienlinie typischerweise mit einem prozesskonstanten, vollautomatisch arbeitenden Rückspülfiltrationssystem ausgestattet. Das RSFgenius entfernt mechanische Verschmutzungen wie Feststoffpartikel aus dem Rezyklat zuverlässig. Zur permanenten Prozessüberwachung misst ein Online-Viskosimeter die Viskosität und dient so als Qualitätssicherungsinstrument (**Bild 4**).

Im Anschluss an die MRS-Extrudereinheit lässt sich eine rPET-C-Folie auf einer Flachfolienanlage herstellen und inline direkt in einem Thermoformer verwenden oder auf Rolle wickeln, um sie später offline einzusetzen.

Additive für Farbgebung und Kristallisation

Im Extruder wird durch die zugesetzten Additive das PET-Flaschenflakematerial zielgerichtet in seinen Eigenschaften verändert. Der RPET IV-Enhancer von Sukano verlängert die Polymer-Molekülketten und erhöht so das Molekulargewicht (**Bild 5**).

Das Additiv verbessert zudem die Schmelzeviskosität und damit die nachfolgenden Verarbeitungsprozesse des Kunststoffs. Im Falle der Folienextrusion erweitert das Additiv das Verarbeitungsfenster, erhöht die Verarbeitungsgeschwindigkeit und steigert die Folienqualität. Zusätzlich sorgt das Additiv für eine höhere Schlagzähigkeit des Kunststoffs.

Das so aufbereitete PET ist mechanisch vergleichbar mit PET-A-Neuware, mit dem Nachteil der Intransparenz, sodass es sich nicht mehr für transparente Verpackungen eignet. Eine ofenfeste rPET-C-Schale ist dagegen regulär durch ihren hohen Anteil an Kristalliten im Kunststoff lichtundurchlässig. Es ist deshalb naheliegend, das im MRS-Extruder aufbereitete rPET-A mit einem Kombi-Masterbatch einzufärben und mit einem Kristallisationsmittel in eine thermoformbare Folie zu transformieren. Sukano setzt

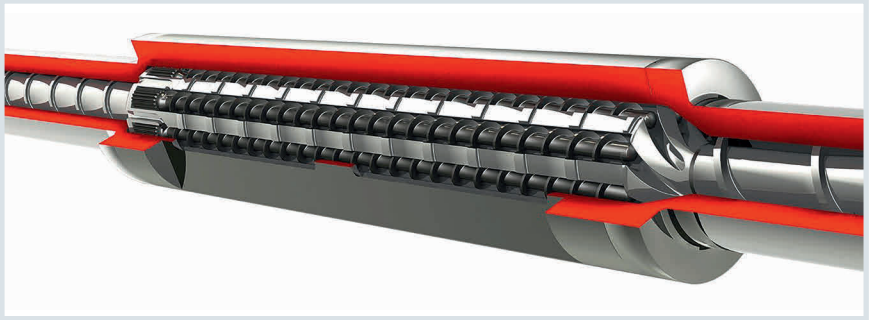

Bild 2. Multirotationsextruder mit ringförmig angeordneten Satellitenschnecken (© Gneuß)

© Carl Hanser Verlag, München. Vervielfältigungen, auch auszugsweise, sind ohne Lizenzierung durch den Verlag nicht gestattet.

dafür einen eigenen RPET-Crystallizer-Masterbatch ein, der mit temperaturstabilen Farbpigmenten eine gute Farbgebung erreicht.

Sukano entwickelt fast jede Farbe, die der Markt fordert. Hauptfarben sind jedoch Weiß, Beige und Schwarz. Schwarz gilt als gängige Farbe bei rPET-C-Schalen und wird mehrheitlich auch bei der Produktion von PET-C-Schalen aus Neuware eingesetzt. Ein von Fraunhofer-Forschern entwickeltes serientaugliches Radar-Sortiersystem „blackValue" kann sowohl schwarz eingefärbte rPET-C- und PET-C-Menüschalen als auch alle anderen farbigen Kunststoffe in Echtzeit und in großen Mengen im Stoffstrom identifizieren und sortieren [1].

Das Nukleierungsmittel erhöht das Kristallisationsvermögen (Kristallisationsgrad) des Kunststoffs, was die geformten rPET-C-Schalen erst ofenfest macht: Sie sind bei 200 °C für mindestens 20 Minuten formstabil. Darüber hinaus steuert das Nukleierungsmittel den Prozess der Kristallisation beim späteren Thermoformen, wodurch die Produktionsleistung von thermogeformten Schalen signifikant steigt.

rPET-C-Menüschalen für den Lebensmittel-Kontakt

Die MRS-Extrusionstechnologie von Gneuß erfüllt die Anforderungen von Lebensmittelsicherheitsbehörden weltweit wie FDA, EFSA, Invima, Senasa, Anvisa für Hotfill-Anwendungen und Lagerung bei Raumtemperatur. Ebenso sind die RPET-Additive von Sukano für Lebensmittelkontakt geeignet, sodass eine rPET-C-Monofolie durchaus für das Verpacken von Lebensmitteln mit Direktkontakt infrage käme.

Aufgrund der stärkeren Migration bei höheren Mikrowellen- und Backofentemperaturen werden die für rPET-C-Menüschalen eingesetzten Folien generell mit einer co-extrudierten Funktionsbarriere aus Neuware gegen Kontaminanten in der Folie hergestellt. Auch in der Weiterverarbeitung entsprechen die Thermoformanlagen von Illig mit dem integrierten Cleantivity-Konzept für hygienisch saubere Produktion den Hygieneanforderungen.

Extrusion der Probefolien mit unterschiedlicher Additivierung

Für die gemeinsame Versuchsreihe stellte Gneuß aus einem Batch PET-A-Flaschenflakes zunächst eine Folie ohne Additive als Blindprobe im Versuchsaufbau her. Es folgten vier weitere Monofolien, die mittels gravimetrischer Dosierung (Gerätetyp: Guardian, gravimetrischer Chargenmischer für sechs Komponenten, Hersteller: Processcontrol, Firmensitz Birstein) unterschiedliche Additiv-Konzentrationen aufwiesen. Alle fünf Folien waren mit 530 mm gleich breit und 0,5 mm dick.

Ein Online-Viskosimeter überwachte die Schmelzeviskosität während der Folienextrusion, die sich durch die Zugabe des IV-Enhancers erwartungsgemäß erhöhte (**Tabelle 1**). Der Anstieg der intrinsischen Viskosität (IV) fiel allerdings bei Folie 4 im Vergleich zu Folie 3 mit 0,01 dl/g gering aus, während eine weitere Erhöhung der IV-Enhancer-Dosierung um dieselbe Menge die IV um 0,10 dl/g auf 0,83 dl/g (Folie 5) ansteigen ließ. Der unerwartet geringe Effekt der niedrigen Dosierung soll in künftigen Versuchen geklärt werden.

Prozessgeregelte Thermoformtechnik

Zur Herstellung von Schalen ist eine multidimensionale Strahlerheizung notwendig, wie sie Illig in den Tunnelheizungen seiner Thermoformanlagen einsetzt. Denn die Kristallisation in der PET-Folie lässt sich nur durch eine zonengenaue Temperaturregelung in Quer- und Längsrichtung beherrschen. Auch die Werkzeugtechnologie ist speziell auf den PET-Prozess abgestimmt und als zweistufiges Formwerkzeug realisiert, das zweigeteilt ist in Kavitäten mit beheizter Werkzeugwand ($T_g < T_{Werkzeugwand} < T_s$) und Kavitäten mit gekühlter Werkzeugwand (T_{Werk-} »

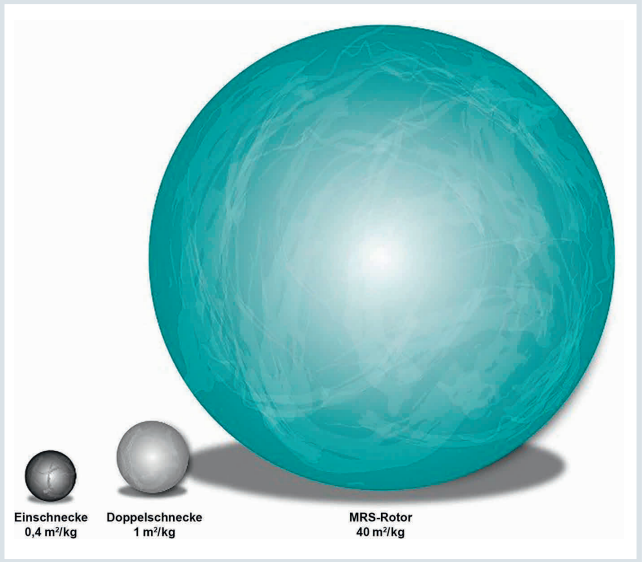

Bild 3. Oberflächenaustausch zur Dekontamination von Kunststoffen: Die MRS-Technologie erzielt durch Satellitenschnecken die 100-fache Wirkung im Vergleich zu einer Einschnecken-Technologie (© Gneuß)

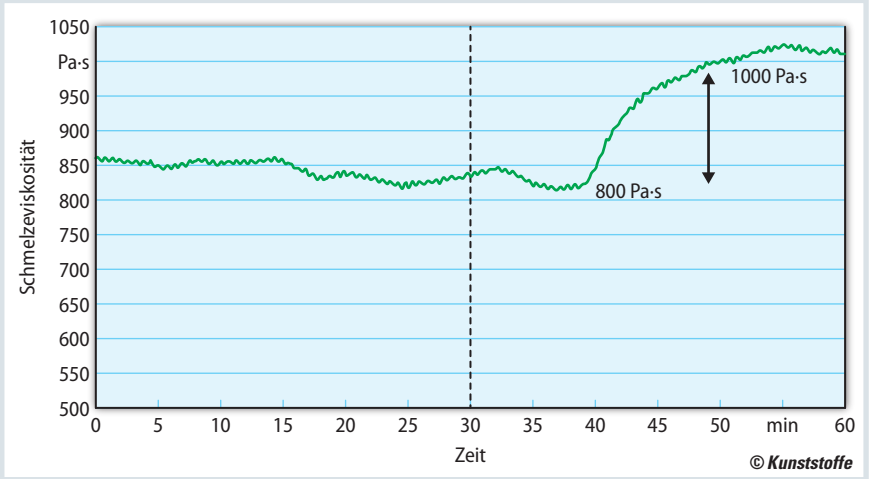

Bild 4. Der zeitliche Verlauf der dynamischen Schmelzeviskosität zeigt einen Anstieg von rund 800 auf 1000 Pas infolge der Zugabe von 1 % RPET IV-Enhancer (Quelle: Gneuß)

© Carl Hanser Verlag, München. Vervielfältigungen, auch auszugsweise, sind ohne Lizenzierung durch den Verlag nicht gestattet.

Nummer Folienrolle	Anteil bunte PET-A-Flaschenflakes	Nukleierungsmittel black	IV-Enhancer	IV [dl/g]
1	100 % (Blindprobe)	-	-	0,70
2	95,0 %	5 %	-	0,69
3	93,0 %	7 %	-	0,72
4	92,5 %	7 %	0,5 %	0,73
5	92,0 %	7 %	1 %	0,83

Tabelle 1. Folienrollen verschiedener Additivierung (Quelle: Illig)

$_{zeugwand} < T_g$), wobei T_g für Glasübergangstemperatur steht und T_s für Kristallitschmelztemperatur von PET. In der ersten Stufe wird die Schale vorgeformt und erhält durch den Kontakt mit der beheizten Werkzeugwand Wärmeenergie für eine ausreichende Kristallisation. Das Werkzeug öffnet, und der Folientransport zieht die vorgeformte elastische Schale in die zweite Kavität mit gekühlter Werkzeugwand. Das Werkzeug schließt, und im zweiten Formschritt erstarrt der Kunststoff an der kalten Werkzeugwand, behält seine Form und gleichzeitig wird der Prozess der Kristallisation abgeschlossen – die Formteile sind ofenfest.

Balance zwischen Ausformschärfe und Temperaturbeständigkeit

Illig produzierte aus den fünf Folientypen auf einer Thermoformanlage des Typs IC-RDK 80 mit einem internen Werkzeug (2+2 Kavitäten) Menüschalen. Während der kompletten Versuchsreihe wurde die erste Kavität des zweistufigen Werkzeugs auf 160 °C und die zweite Kavität auf 20 °C temperiert. Ausgenommen war hiervon nur Folienrolle 1, die Blindprobe aus 100 Prozent Flaschenflakes, die bei 20 °C gekühlten Werkzeugen verformt wurde. Die Temperatureinstellung der Ober- und Unterheizung in der Maschine variierte von 245 bis 290 °C. Alle weiteren Prozessparameter wurden konstant belassen.

Als wichtiges Qualitätskriterium der geformten Schalen diente ihre Ausformschärfe anhand der sichtbaren Abdrücke der Vakuumbohrungen des Werkzeugs auf der Schalenoberfläche. Im Gegensatz zum Thermoformen von rPET-A wird bei rPET-C mit steigendem Wärmeeintrag die Ausformschärfe geringer, da aufgrund der erhöhten Kristallinität im Kunststoff die Viskosität steigt. Eine sehr hohe Ausformschärfe kann daher ein Indiz für einen geringeren Kristallisationsgrad sein und auf eine schlechte Temperaturbeständigkeit des thermogeformten Formteils hinweisen. Bei der Herstellung von Folie für rPET-C-Menüschalen ist es deshalb unerlässlich, mit der Dosierung der Additive eine Balance zwischen Ausformschärfe und Temperaturbeständigkeit zu finden.

Tabelle 2 zeigt deutlich, dass in Bezug auf die Ausformschärfe zwischen den Folienrollen 2, 3, aber auch 4 kaum Unterschiede bestehen. Ab einer Ober- und Unterheizungstemperatur von 270 °C scheint die einsetzende Kristallisation die Ausformschärfe zu verringern. Die rPET-C-Schalen aus Rolle 5 sind bei den gewählten Temperaturen wenig ausformscharf. Mit 92 % PET-Flaschenflakes hat die Versuchsrolle 5 den geringsten Anteil

Nummer Folienrolle	245 °C	250 °C	260 °C	270 °C	280 °C	290 °C
1	-	-	-	gut	-	-
2	gut	gut	gut	ausreichend	ausreichend	schlecht
3	-*	gut	gut	ausreichend	ausreichend	schlecht
4	gut	gut	sehr gut	ausreichend	ausreichend	schlecht
5	ausreichend	schlecht	schlecht	schlecht	schlecht	schlecht

*– Keine Schale geformt * Klebeneigung der Folie zu hoch*

Tabelle 2. Ausformschärfe für die Thermoformversuche der Musterrollen (Blindprobe und rPET-C) in Abhängigkeit der Ober- und Unterheizung (OHZ/UHZ) (Quelle: Illig)

Amorphes und kristallines PET

Als Ausgangsmaterial dient Polyethylenterephthalat (PET) aus Sammelströmen von Getränkeflaschen, die geschreddert als Flakes vorliegen. Prinzipiell wird materialseitig unterschieden zwischen amorphem (PET-A) und kristallinem Polyethylentherephthalat (PET-C). PET-A zeichnet sich durch seine hohe Transparenz aus. Der Vorteil von PET-C ist dessen hohe Temperaturbeständigkeit, die es ermöglicht, daraus geformte Teile (z. B. Menüschalen) im Backofen mit bis zu 200 °C zu erwärmen, ohne dass der Kunststoff Schaden nimmt.

Die Autoren

Sven Engelmann ist Produktbereichsleiter PB2 & Leiter Verpackungstechnologie bei der Illig Maschinenbau GmbH & Co. KG, Heilbronn (sven.engelmann@illig.de), **Christoph Stoye** ist im selben Unternehmen Verpackungsentwickler (christoph.stoye@illig.de) und **Georg Sposny** Technischer Redakteur Unternehmenskommunikation (georg.sposny@illig.de).

Dr. Carl-Jürgen Wefelmeier verantwortet die Geschäftsbereichsleitung Folie bei der Gneuß Kunststofftechnik GmbH, Bad Oeynhausen (carl-juergen.wefelmeier@gneuss.com), und **Andrea Kossmann** ist in dem Unternehmen Marketing Manager (Andrea.Kossmann@gneuss.de).

Daniel Ganz ist Global Product Manager der Sukano AG, Schindellegi/Schweiz (daniel.ganz@sukano.com), **Nicky Klammt** Senior Account Manager (nicky.klammt@sukano.com) und **Janine Wyss** Marketing Communication Manager (janine.wyss@sukano.com).

Service

Literatur & Digitalversion

- Das Literaturverzeichnis und ein PDF des Artikels finden Sie unter *www.kunststoffe.de/2019-06*

English Version

- Read the English version of the article in our magazine *Kunststoffe interntional* or at *www.kunststoffe-international.com*

© Carl Hanser Verlag, München. Vervielfältigungen, auch auszugsweise, sind ohne Lizenzierung durch den Verlag nicht gestattet.

an PET-Rohstoff im Vergleich zum Nukleierungsmittel.

Ofentests im Verpackungslabor

Die Ofentests bei 200 °C für 20 Minuten erfolgten im Verpackungslabor von Illig. Ein Ofentest erfolgte direkt nach der Thermoformung, ein zweiter nach einer 18-stündigen Lagerung der Menüschalen bei 22 °C, um den Einfluss einer eventuellen Nachkristallisation zu bestimmen. Diese ist jedoch offensichtlich vernachlässigbar, da keine Unterschiede festzustellen waren.

Die thermogeformten Schalen der Blindprobe (PET-A ohne Additive) waren wie erwartet nicht temperaturstabil, sodass keine optische Bewertung mehr möglich war. Die Gegenüberstellung der Schalen aus den additivierten Folien zeigte, dass bei 270 °C OHZ/UHZ-Temperatur alle Schalen eine hohe Formstabilität aufwiesen. Die Schalen aus Folienrolle 5 wirkten optisch matt, was durch den höchsten Anteil an Nukleierungsmittel erklärt werden kann (**Bild 6**).

Mit steigendem Anteil des Nukleierungsmittels scheint sich die thermische Stabilität der Schalen zu erhöhen. Dieser Effekt ist besonders bei einer OHZ/UHZ-Temperatur von 270 °C zu beobachten (**Bild 7**).

Fazit: Potenzial für hochwertige Anwendungen

Eine Konzentration von fünf Prozent des Nukleierungsmittels von Sukano kann je nach Kundenanforderung bereits ausreichend sein, um aus bislang wertarmen PET-A-Flaschenflakes hochwertige ofenfeste rPET-C-Menüschalen zu gewinnen. Mit steigendem RPET-IV-Enhancer-Anteil steigt zusätzlich die Schlagzähigkeit der Schalen, was Potenziale für hochwertige Anwendungen thermogeformter rPET-C-Behälter im Kühl- und Tiefkühlbereich aufzeigt.

Mit der wachsenden Nachfrage nach Regranulat wegen geforderter Mindestanteile an Recyclingmaterial in Endanwendungen wird die Verfügbarkeit transparenten recycelten PETs immer knapper. Ein Verwerter von bunten PET-Flakes ist die Umreifungsindustrie, die daraus Packbänder herstellt, dies unter anderem weil keine Anforderungen in Bezug auf Lebensmittelkonformität bestehen. Die Verfügbarkeit von bunten PET-Flaschenflakes ist groß, das Potenzial wird derzeit jedoch nur beschränkt genutzt. Das gemeinsame Entwicklungsprojekt hat wirtschaftliche, legislative und technische Anforderungen zusammengeführt und gezeigt, dass die Verwertung farbiger PET-A-Gemenge zu hochwertigen neuen Anwendungen möglich ist.

„Up-Cycling statt Down-Cycling" – die Aufwertung des recycelten Kunststoffes zu lebensmitteltauglichem rPET-C ist technisch problemlos umsetzbar und schließt eine Lücke im PET-Wertstoff-Kreislaufsystem. Temperaturstabile Menüschalen aus rPET-C als hochwertiges Endprodukt sind dabei nur eine von vielen Anwendungsmöglichkeiten. ■

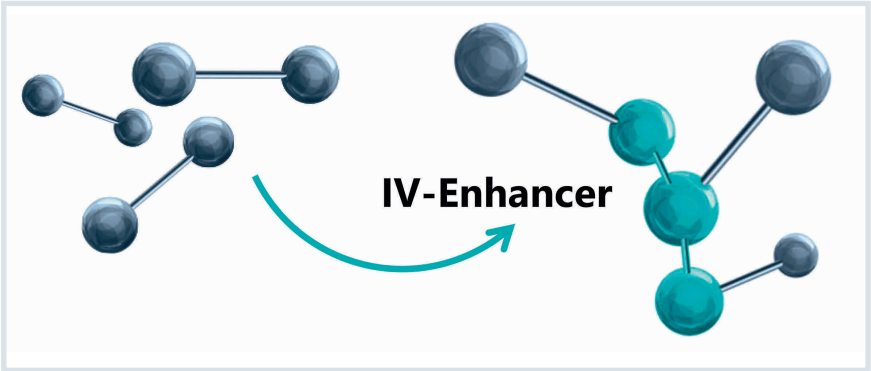

Bild 5. Mechanismus der Polymerkettenverlängerung im Kunststoff mittels RPET IV-Enhancer (© Sukano)

Bild 6. Ofenversuche bei 200 °C für 20 Minuten: rC-PET-Schalen (v.l.n.r. Rolle 2, 3, 4, 5); oben mit 250 °C Ober- und Unterheizung, unten mit 270 °C (© Illig)

Bild 7. Aus Folie 5 produzierte rPET-C-Schalen vor und nach dem Ofenversuch bei OHZ/UHZ 270 °C (© Illig)

© Carl Hanser Verlag, München. Vervielfältigungen, auch auszugsweise, sind ohne Lizenzierung durch den Verlag nicht gestattet.