

München, Juli 2023
Fogra-Forschungsbericht Nr. 52.039

Materialverträglichkeit und Deinking von mineralölfreien Zeitungsdruckfarben

Philipp Stolper
Antje Kersten

Gefördert durch:



Fogra-FB/DE—2023/2—
DE+52.039

Stichworte:
Zeitungsdruck
Mineralölfreie Druckfarben
Deinking

Das IGF-Vorhaben 21646N des Fogra Forschungsinstituts für Medientechnologien e.V., Einsteinring 1a, 85609 Aschheim, einer Forschungsvereinigung unter dem Dach der AiF, wurde über die AiF im Rahmen des Programms zur Förderung der industriellen Gemeinschaftsforschung und -entwicklung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Klimaschutz aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert.

Diese Arbeit wurde vom Fogra Forschungsinstitut für Medientechnologien e.V., Aschheim, durchgeführt. Es ist beim Finanzamt München (Steuernr. 143/215/ 00707) als gemeinnütziger Verein eingetragen.



Impressum

Fogra-Forschungsberichte erscheinen mindestens vierteljährlich und geben in ihrem Inhalt die Schlussberichte der von der Fogra bearbeiteten Forschungsvorhaben wieder.

Sie werden herausgegeben vom Fogra Forschungsinstitut für Medientechnologien e.V., Einsteinring 1a, 85609 Aschheim, Tel. +49 89.431 82-0, Fax + 49 89.431 82-100, E-Mail info@fogra.org, Internet www.fogra.org
©2023 by Fogra

Inhalt

Extrakt	3
1 Einleitung	4
2 Charakterisierung der verwendeten Materialien	6
3 Durchführung der Druckversuche	14
4 Einfluss von Druckfarben auf Gummiwerkstoffe	15
5 Deinking	22
6 Mineralölfreiheit	37
7 Literaturverzeichnis	44

Dank

Die Autoren bedanken sich beim Projektbegleitenden Ausschuss sowie bei den Technischen Beiräten Material & Umwelt und Offsetdruck für ihre Unterstützung. Herzlicher Dank gilt auch allen Unternehmen, die das Projekt mit Materialspenden, Dienstleistungen und der steten Diskussionsbereitschaft unterstützt haben. Hierbei sind besonders zu nennen:

- Flint CPS Inks Germany GmbH
- hubergroup Deutschland GmbH
- Schuite & Schuite Druckfarben GmbH
- Sun Chemical Group GmbH
- UPM Sales GmbH
- Stora Enso Paper GmbH
- Moritz J. Weig GmbH & Co. KG
- Heilbronner Stimme GmbH & Co. KG
- Felix Böttcher GmbH & Co. KG
- Paul Sauer Walzenfabriken GmbH & Co. KG
- Weros Technology GmbH
- INGEDE e. V.



Dr. Philipp Stolper

Extrakt

Im Rahmen des Projektes wurden sowohl die Materialverträglichkeit der mineralölfreien Druckfarben als auch das Deinkingverhalten von Druckprodukten mit diesen Druckfarben untersucht.

Es zeigte sich, dass die Materialverträglichkeit der mineralölfreien Druckfarben grundsätzlich gegeben ist und gegenüber den Standardwerkstoffen keine kritischen kurzfristigen, den Druckprozess gefährdenden Effekte zu erwarten sind. Über die Langlebigkeit der Walzenmaterialien konnten im Rahmen dieses Projektes keine Aussagen getroffen werden.



Antje Kersten

Die mineralölfreien Druckfarben zeigten auf den untersuchten Zeitungsdruckpapieren eine unterschiedliche Deinkbarkeit. 4 verschiedene Druckfarben wurden auf 4 verschiedenen Papieren gedruckt, so dass sich insgesamt 16 Farb-/Papierkombinationen ergaben. 11 von 16 Mustern zeigten im Deinkingversuch befriedigende bis gute Deinkingergebnisse, 1 Muster war schlecht deinkbar und 4 Muster sind für das Deinking nicht geeignet. Die Auswertung ergab, dass sowohl die Druckfarbe als auch das Papier einen signifikanten Einfluss auf das Deinkingergebnis haben können. Die Helligkeit der deinkten Papiere ist nach dem Deinkingversuch mit den mineralölfreien Farben im Durchschnitt geringer als bei konventionellen Druckfarben.

Es zeigte sich, dass die Mineralölfreiheit der untersuchten Zeitungsdruckfarben nach der Spezifikation der aktuellen Vergabekriterien des Blauen Engel DE-UZ 195 grundsätzlich gegeben ist. Allerdings ist die Analysenmethode zur Bestimmung der Summenparameter MOSH und MOAH nicht in allen Fällen geeignet, die notwendige qualitative Unterscheidung in Mineralölbestandteile und andere Inhaltsstoffe der pflanzenölbasierten Farben zu gewährleisten. Auch ist die erforderliche geringe MOAH-Bestimmungsgrenze bei der Quantifizierung dieses Summenparameters durch Integration im Chromatogramm problematisch.

1 Einleitung

Die Problematik von Mineralölbestandteilen in Lebensmitteln wurde in den letzten Jahren viel diskutiert. Im Zuge dessen wurde im August 2020 das Notifizierungsverfahren für die deutsche „Mineralölverordnung“ durch das Bundesministerium für Ernährung und Landwirtschaft (BMEL) bei der EU eingeleitet, mit der die Beschränkung des Übergangs von Mineralölbestandteilen aus Verpackungspapieren und -kartonagen in Lebensmittel reguliert werden soll [1], jedoch letzten Endes vom Bundesrat abgewiesen wurde. Die Regulierung der maximal zulässigen Konzentrationen an Mineralölbestandteilen im Lebensmittel wird jetzt im Rahmen des europäischen Kontaminantenrechts erfolgen, in dem zwischen den verschiedenen Eintragsquellen von MOSH und MOAH in Lebensmittel nicht unterschieden wird. Im Juli 2023 hat die Europäische Lebensmittelsicherheitsbehörde EFSA die gesundheitlichen Risiken von MOSH und MOAH neu bewertet [2]. Danach sind insbesondere die 3- bis 7-Ring-Aromaten unter den MOAH als kritisch einzustufen. Bei den MOSH werden unter den aktuellen Expositionsszenarien keine gesundheitlichen Bedenken gesehen.

In der Zwischenzeit laufen die Bemühungen um die Reduzierung des Mineralöleintrags in den Altpapierkreislauf in Deutschland weiter. Am 17.04.2023 wurde die Fortschreibung der AGRAPA-Selbstverpflichtungserklärung an das Bundesumweltministerium übergeben. In dieser wird die zweistufige Reduktion bzw. Vermeidung von Mineralölen in Zeitungsdruckfarben gegenüber den Behörden festgeschrieben [3].

Die seit 2019 in Deutschland existierende Circular Economy Initiative verfolgt das Ziel, „ein regeneratives System, in dem wir weniger Ressourcen verbrauchen, weniger Abfall produzieren und den Ausstoß von Treibhausgas-Emissionen verringern“ zu etablieren [4]. Dies steht im Gegensatz zur derzeitigen Belastung von graphischen Altpapieren mit gesundheitlich bedenklichen Mineralölbestandteilen, da sie den Einsatz dieses Altpapiers im Lebensmittelkontaktbereich einschränkt.

Mehrere Studien in den letzten Jahren identifizieren die im Offset-Coldset Verfahren bedruckten Zeitungen als eine der Haupteintragsquellen von Mineralöl in Recyclingkartonagen. Durch diese können mineralölbasierte Komponenten in das Lebensmittel migrieren [5, 6, 7, 8, 9, 10, 11]. Im Recyclingprozess können die durch Druckfarben eingebrachten Mineralölkomponenten nicht quantitativ entfernt werden. Dadurch verbleiben signifikante Mengen in den damit neu erzeugten Recyclingkartonagen. Werden diese für primäre oder sekundäre Lebensmittelverpackungen verwendet, können Bestandteile in die Lebensmittel migrieren. Dabei ist davon auszugehen, dass bis zu einem Äquivalent von ca. C25 (d.h. Moleküle mit einer Kohlenstoffanzahl von 25) die Migration über die Gasphase erfolgen kann und bis zu einem Äquivalent von C35 (35 Kohlenstoffatome) generell Stoffe durch direkten Kontakt in das Lebensmittel übergehen können [12]. Da mineralölfreie Druckfarben für den Zeitungsdruck bis zum Start des Projektes nur unvollständig entwickelt auf dem Markt verfügbar waren, hält der Eintrag von Mineralölbestandteilen in den Altpapierkreislauf seit vielen Jahren an. Um den Übergang dieser Bestandteile auf das Lebensmittel zu minimieren, werden derzeit verschiedene Barrierematerialien auf bzw. in das Papier beziehungsweise den Karton eingebracht. Dadurch werden zusätzliche, überwiegend syntheti-

sche organische Polymere in den Altpapierkreislauf eingetragen. Die Vermeidung der Mineralöle an der Quelle, also in den Druckfarben für den Zeitungsdruck, ist im Sinne einer nachhaltigen Kreislaufwirtschaft der effektivste Ansatz.

Der Reinhaltung des Altpapierkreislaufs kommt im Zusammenhang mit der Produktion sicherer (Lebensmittel-)Verpackungen, aber auch hochwertiger grafischer Papierprodukte eine enorme Bedeutung zu. Daher muss auch für den mineralölfreien Zeitungsdruck gewährleistet werden, dass sich die Druckfarben in den nachfolgenden Schritten der Altpapieraufbereitung gut aus dem Altpapierstoff entfernen lassen. Altpapier ist mit 79 % (2022) aller Faserrohstoffe das wichtigste Ausgangsmaterial der deutschen Papierindustrie zur Herstellung von Papier, Karton und Pappe [13]. Grundsätzlich wird das in privaten Haushalten, Gewerbe und Industrie erfasste Altpapier in Altpapiersortierbetrieben verschiedenen Sortenklassen zugeordnet [14]. Eine wichtige Altpapiersorte ist die Sorte 1.11.00 (Deinkingware), die aus grafischen Druckprodukten besteht und für die Herstellung von neuen grafischen Druckerzeugnissen eingesetzt wird. Eine weitere bedeutende Altpapiersorte ist 1.02.00 (gemischtes Altpapier), die vor allem für die Herstellung von Verpackungspapieren und Karton zum Einsatz kommt. Somit können grundsätzlich in diesen beiden Altpapiersorten, die mengenmäßig rund 50 % des gesamten Verbrauchs unterer Altpapiersorten in Deutschland ausmachen, auch Offset-Coldset-Druckerzeugnisse enthalten sein, welche den Anforderungen an recyclinggerechte Druckerzeugnisse entsprechen sollten.

Im Rahmen eines vom Umweltbundesamt finanzierten Projektes [15] unter Beteiligung der Fogra und des PMV wurden erstmalig mineralölfreie Druckfarben für den Zeitungsdruck entwickelt. Die Langzeitversuche mit den entwickelten Druckfarben sind sehr vielversprechend verlaufen. Allerdings standen zu Endes des Projektes der Umsetzung dieser Testversuche in die Praxis noch einige offene Fragen entgegen. So führten diese Druckfarben zu teilweise erhöhten Quell- oder Schrumpfraten gegenüber der in der Praxis eingesetzten Walzenmaterialien und der Referenzwerkstoffe, die seit Jahren für Kontrolle der Wechselwirkung mit Druckfarben verwendet werden. Auch die Deinking-Tests der mit den neuartigen Druckfarben hergestellten Druckprodukten zeigte schlechtere Ergebnisse als mit konventionellen Druckfarben. Einige der Produkte wurden auch als nicht für das Deinking geeignet eingestuft.

Daher sollte im Rahmen eines weiteren Projektes sowohl das Deinking-Verhalten als auch die Materialverträglichkeit gegenüber den Walzenmaterialien untersucht und Verbesserungen in den Druckfarbenrezepturen und den Prozessen (Deinking und Materialprüfung) etabliert werden.

Die mineralölfreien Druckfarben, die im Rahmen dieses Projektes zum Einsatz kamen, mussten die Kriterien des Blauen Engels (DE UZ 195) erfüllen [16]:

- Von den aliphatischen Kohlenwasserstoffen dürfen in den Druckfarben nur Stoffe der Kettenlänge C10 bis C20 eingesetzt werden, zusätzlich dürfen die folgenden hochmolekularen Verbindungen ohne Löseeigenschaften eingesetzt werden, wenn sie eine Kohlenstoffzahl von mehr als 35 aufweisen und der Anteil C20 bis C35 max. 5 % beträgt: mikrokristalline Wachse, Vaseline, Polyolefin-, Paraffin-, oder Fischer-Tropsch-Wachse.

- In den Druckfarben sollen als konstitutionelle Bestandteile weniger als 0,1 Gew.% aromatische Kohlenwasserstoffe aus Mineralöl eingesetzt werden.
- Darüber hinaus darf für definierte PAK (Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe) jeweils ein Wert von 0,2 mg/kg in der Druckfarbe nicht überschritten werden: Benzo[a]pyren, Benzo[e]pyren, Benzo[a]anthracen, Benzo[b]fluoranthren, Benzo[j]fluoranthren, Benzo[k]fluoranthren, Chrysen, Dibenzo[a,h] anthracen, Benzo[g,h,i]perylen, Indeno[1,2,3-cd]pyren. Zusätzlich soll die Summe aller genannten PAK in der Druckfarbe 1 mg/kg unterschreiten.

2 Charakterisierung der verwendeten Materialien

2.1 Papier

Für die Untersuchungen in diesem Projekt wurden insgesamt 4 verschiedene Papier verwendet, die einen DIP-Anteil zwischen 0 % und 100 % aufweisen. In Tab. 1 sind die wesentlichen Daten zur chemisch-physikalischen Charakterisierung der Papiere zusammengefasst. Wie der Übersicht zu entnehmen ist, weist das Papier P1 mit einem DIP-Anteil von 100 % den höchsten pH-Wert, den höchsten Trockengehalt sowie den höchsten Asche- / CaCO₃-Anteil auf. Das Papier 4 enthält kein Altpapier, sondern eine Mischung aus Holzstoff und Zellstoff. Es hat den geringsten pH-Wert und Asche- (525 °C) / CaCO₃-Anteil.

Tab. 1: Chemisch-physikalische Parameter der Papiere vor dem Druck.

Papier-Nr.	AP-Anteil	Trockengehalt [%]*	pH-Wert (Kaltwasserextrakt)*	Oberflächen-pH-Wert*	Aschegehalt [%]*		CaCO ₃ -Gehalt [g/kg Papier]*	Kappa-Zahl (Mittelwert Doppelbestimmung)
					525 °C	900 °C		
P1	100 % DIP	95,6	9,0	5,5	12,1	6,8	121,3	52,8
P2	70 % DIP	95,3	8,8	8,3	9,1	5,0	119,1	72,4
P3	30 % DIP	95,1	8,4	7,6	8,2	6,6	92,6	74,3
P4	0% DIP	95,0	8,4	8,6	8,0	6,3	92,3	73,5

* Mittelwerte von mindestens 3 Einzelmessungen

Zur Charakterisierung der Papiere wurden weitere physikalische Parameter bestimmt, die Einfluss auf das Wegschlagverhalten der Druckfarbe in das Papier haben können (Tab. 2).

Tab. 2: Physikalische Parameter der Papiere vor dem Druck.

Papier-Nr.	AP-Anteil	Flächen-bez. Masse [g/m ²]*	Rauheit (Bendtsen) [ml/min]*	Saughöhe (Klemm) [mm]*
P1	100 % DIP	44,6	Obere Seite: 132,5 Untere Seite: 132,4	MD: 16,6 CD: 7,1
P2	70 % DIP	42,1	Obere Seite: 92,8 Untere Seite: 93,0	MD: 25,2 CD: 16,0
P3	30 % DIP	42,8	Obere Seite: 122,1 Untere Seite: 99,5	MD: 34,3 CD: 20,5
P4	0% DIP	45,9	Obere Seite: 123,3 Untere Seite: 103,6	MD: 35,0 CD: 21,3

* Mittelwerte aus mindestens 3 Einzelmessungen, soweit in den Normen nicht anders vorgegeben

Folgende Messmethoden kamen dabei zum Einsatz:

- Trockengehalt gemäß DIN EN ISO 638:2022-1
- Herstellung des Kaltwasserextraktes (KWE) gemäß nach DIN EN 645:94, pH-Wert gemäß DIN 53124:98
- Oberflächen-pH gemäß ZM V/17/80
- Aschegehalt gemäß ISO 1762:15 und DIN 54370:20
- CaCO₃ als Differenz der Rückstandsbestimmung nach ISO 1762 – 2001 und ISO 2144 - 1997
- Kappa-Zahl gemäß ISO 302:15
- Flächenbezogene Masse gemäß DIN EN ISO 536:2020
- Rauheit (Bendtsen) gemäß DIN 53108:18
- Saughöhe (Klemm) gemäß DIN ISO 8787:94

Die Porosität der Papiere wurde mit Hilfe der Quecksilberporosimetrie nach einer Gerätevorschrift der Fa. Micromeritics gemessen. Wie den Ergebnissen in Tab. 3 zu entnehmen ist, variieren die Werte für die Porosität zwischen 35 und 45 %. Die Porosität ist im Papiermuster P1 (100 % DIP) am höchsten und nimmt tendenziell mit abnehmendem Altpapieranteil ab. Das Papiermuster P4, das ausschließlich aus Frischfaserstoffen besteht, hat die geringste Porosität.

Tab. 3: Ergebnisse der Quecksilberporosimetrie der Papiermuster vor dem Druck.

Papier-Nr.	P1	P2	P3	P4
Gesamteindringvolumen bei 0,413 MPa [ml/g]	0,681	0,502	0,547	0,425
Gesamtporenfläche bei 0,413 MPa [m ² /g]	1,24	3,30	2,07	3,52
Mittlerer Porendurchmesser (Volumen) bei 0,413 MPa [µm]	3,74	2,31	3,39	2,21
Rohdichte bei 6,96 kPa [g/ml]	1,20	0,79	0,74	0,83
Porosität [%]	44,96	39,80	40,68	35,13

Zusätzlich wurde der Kontaktwinkel (Testflüssigkeit: Wasser) gemäß ISO/TS 14778: 2021-01 gemessen. Die Ergebnisse sind Tab. 4 zu entnehmen.

Tab.4: Randwinkel der verwendeten Papiere nach unterschiedlichen Messzeiten (0,1 s, 1,0 s und 2,0 s) als Mittelwert von jeweils 10 Einzelmessungen.

Papier-Nr.	AP-Anteil	Randwinkel [°]					
		0,1 s		1,0 s		2,0 s	
		MW	Standard-abw.	MW	Standard-Abw.	MW	Standard-abw.
P1	100 % DIP	43,4	2,14	32,1	0,97	27,8	1,00
P2	70 % DIP	36,8	1,12	24,5	1,37	18,8	1,70
P3	30 % DIP	52,0	2,05	35,7	1,97	29,1	1,61
P4	0% DIP	55,2	4,47	38,1	3,55	30,6	3,05

Bei der Auswertung der Messergebnisse fällt auf, dass das Papier P2 bei allen 3 Messzeiten signifikant geringere Randwinkel gegenüber dem Wassertropfen aufweist als die anderen Papiere. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass P2 eine polarere Oberfläche aufweist als die anderen Papiere. Eine wasserbasierte Druckfarbe würde dementsprechend schneller in das Papier eindringen, eine hydrophobe, (pflanzenöl-) basierte Farbe wird dagegen langsamer das Papier benetzen.

2.2 Druckfarbe

Im Rahmen des Projektes wurden die konventionellen und mineralölfreien Druckfarben der 4 Druckfarbenhersteller verwendet, die sich im deutschsprachigen Raum mit der Herstellung von mineralölfreien Druckfarben beschäftigen. Verwendet wurde jeweils die aktuellste Version der neuartigen Druckfarben, so dass der Stand der Technik berücksichtigt wurde.

Die Druckfarben wurden bezüglich Ihrer Oberflächenspannung und ihrer Rheologie untersucht.

Die Oberflächenenergie wurde durch Messung der Randwinkel von verschiedenen Testflüssigkeiten durchgeführt. Dabei ist es notwendig, Testflüssigkeiten zu verwenden, die verschiedenste polare und disperse Anteile besitzen, da ansonsten die Bestimmung sehr ungenau wird. Weiterhin ist es notwendig, dass keine Wechselwirkung zwischen den Druckfarben und den Testflüssigkeiten stattfindet. Daher erfolgten die zur Auswertung verwendeten Messungen mit den in Tab. 5 dargestellten Flüssigkeiten. Nach der Methode von Owens, Wendt, Rabel und Kaelble können aus den Randwinkeln und den Parametern aus Tab. 5 die Oberflächenenergie mit den polaren und dispersen Anteilen bestimmt werden.

Tab. 5: Oberflächenenergie sowie polare und disperse Anteile der verwendeten Testflüssigkeiten.

Testflüssigkeit	Oberflächenenergie [mN/m]	Polarer Anteil [mN/m]	Disperser Anteil [mN/m]
Wasser	72,8	51,0	21,8
Wasser/Ethylenglycol 1:1	57,9	37,9	20,0
Ethanol	22,3	3,3	19,0
Ethylenglycol	30,1	0,0	30,1

Die Oberflächenenergie von Druckfarben spielt an zwei Stellen eine entscheidende Rolle: beim Druckprozess ist die Oberflächenspannung der nassen Druckfarbe von Interesse, beim Deinking die der getrockneten Druckfarbe. Es konnten keine Literaturangaben über den Vergleich der Oberflächenspannungen der beiden Zustände gefunden werden, daher wurden die Messungen an beiden Oberflächen durchgeführt. Wichtig bei den Messungen ist es, dass keine Wechselwirkungen zwischen der Testflüssigkeit und den zu messenden Druckfarben auftreten. Da vor allem die unpolaren Testflüssigkeiten mit Druckfarben wechselwirken und diese anlösen können, beschränkte sich die Auswahl an diesen. Auch das gängige Diiodmethan konnte aus diesem Grund nicht zum Einsatz gebracht werden. Um die Oberflächenspannung und vor allem die polaren und dispersen Anteile genau und mit einer geringen Standardabweichung zu bestimmen ist es notwendig, einen möglichst großen Bereich von polaren und dispersen Testflüssigkeiten für die Messung zu nutzen. Die exemplarisch für eine Druckfarbe (Hersteller 2, Gelb, konventionell, nass) in Abb. 1 dargestellten Ergebnisse zeigen, wie stark die Messungen von den eingesetzten Testflüssigkeiten abhängen. Besonders die Verteilung von polaren und dispersen Anteilen wird maßgeblich durch die Testflüssigkeiten beeinflusst.

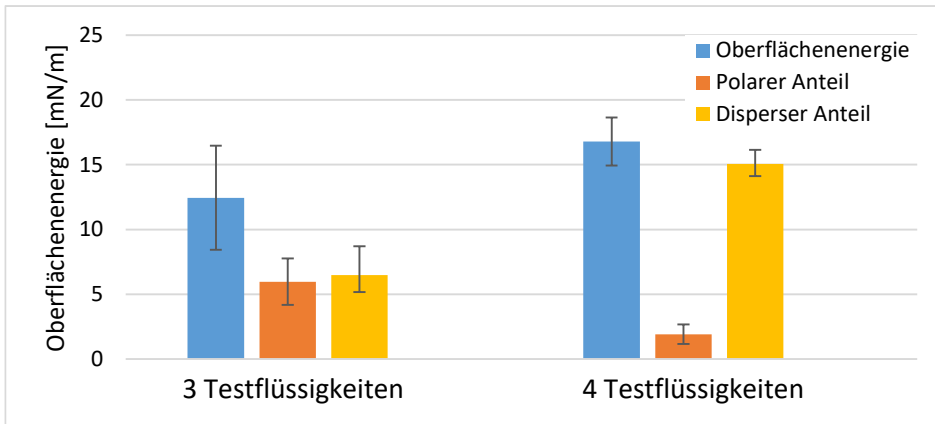


Abb. 1: Exemplarische Darstellung der Oberflächenspannung mit polarem und dispersem Anteil einer Druckfarbe in nassem Zustand, ermittelt mit 3 Testflüssigkeiten (Wasser, Ethylenglykol/Wasser 1:1 und Ethylenglykol) und mit 4 Testflüssigkeiten (zusätzlich Ethanol).

Die beiden folgenden Abbildungen zeigen die Oberflächenspannungen sowie die polaren und dispersen Anteile unter Verwendung der 4 Testflüssigkeiten in Tab. 5.

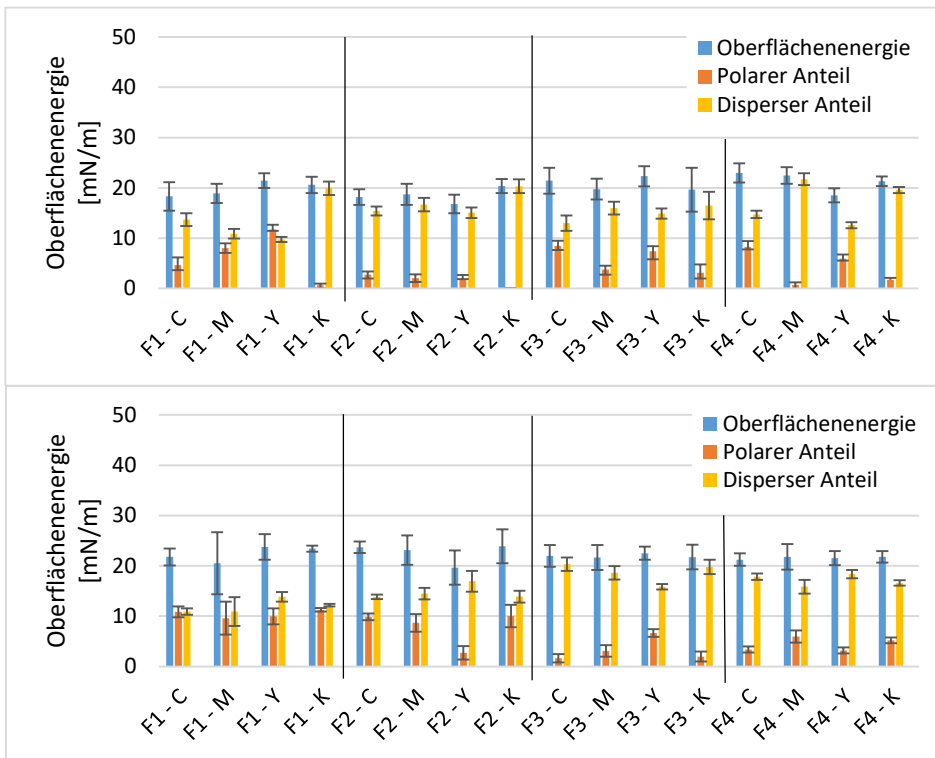


Abb. 2: Oberflächenspannung mit polarem und dispersem Anteil der konventionellen (oben) und mineralölfreien (unten) Druckfarben der Hersteller (F1 bis F4) in nassem Zustand.

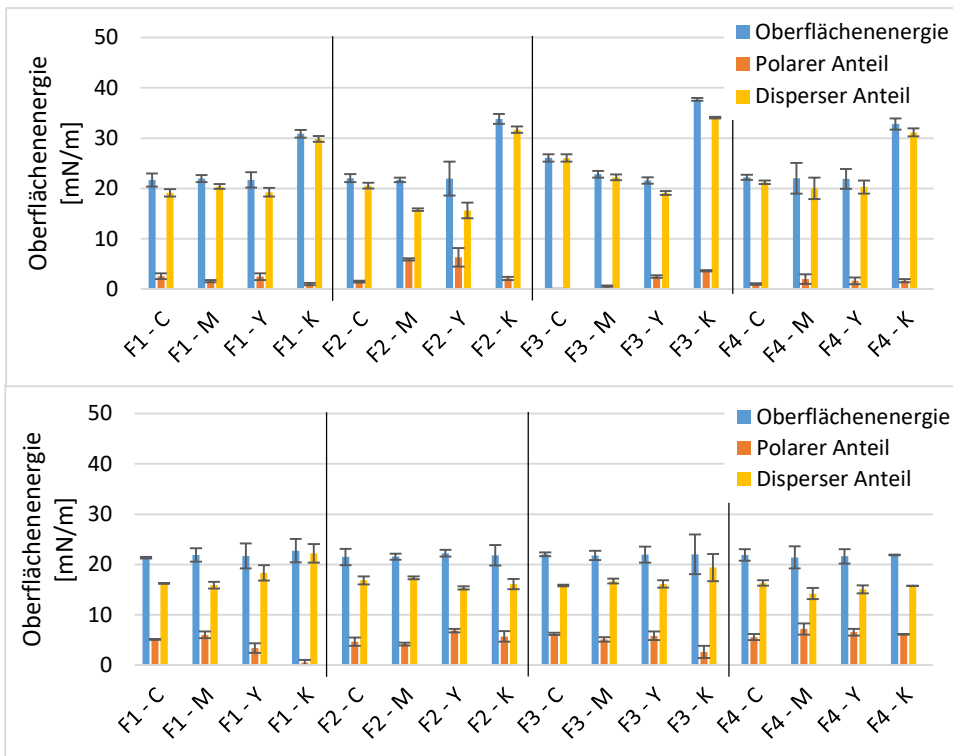


Abb. 3: Oberflächenspannung mit polarem und dispersem Anteil der konventionellen (oben) und mineralölfreien (unten) Druckfarben der Hersteller F1 bis F4 in trockenem Zustand.

Aus den Abbildungen zeigt sich, dass die gesamte Oberflächenenergie beider Aggregatzustände sich nur geringfügig unterscheiden, wohl aber die Verteilung der polaren und dispersen Anteile. Letztere steigen im trockenen Zustand im Regelfall deutlich an.

Zwischen den konventionellen und den mineralölfreien Druckfarben konnten im nassen Zustand nur geringe Unterschiede festgestellt werden, die geringer sind als die Unterschiede zwischen den einzelnen Druckfarben mit gleicher Bindemittelbasis. Für den trockenen Zustand zeigte sich, dass die dispersen Anteile bei den konventionellen Druckfarben etwas höher lagen als bei den mineralöhlhaltigen.

Neben der Oberflächenspannung mit polaren und dispersen Anteilen wurden auch die Randwinkel der Testflüssigkeiten untersucht. Dabei zeigte sich, dass die getrockneten Druckfarbenfilme der mineralölfreien Druckfarben in den meisten Fällen eine höhere Benetzbarkeit mit Wasser aufweisen als die konventionellen Druckfarben, also hydrophiler sind, wie Abb. 4 zu entnehmen ist. Dies ist vor allen bei den schwarzen Druckfarben der Fall, die in der Zeitung den größten Teil der Bedruckung ausmachen.

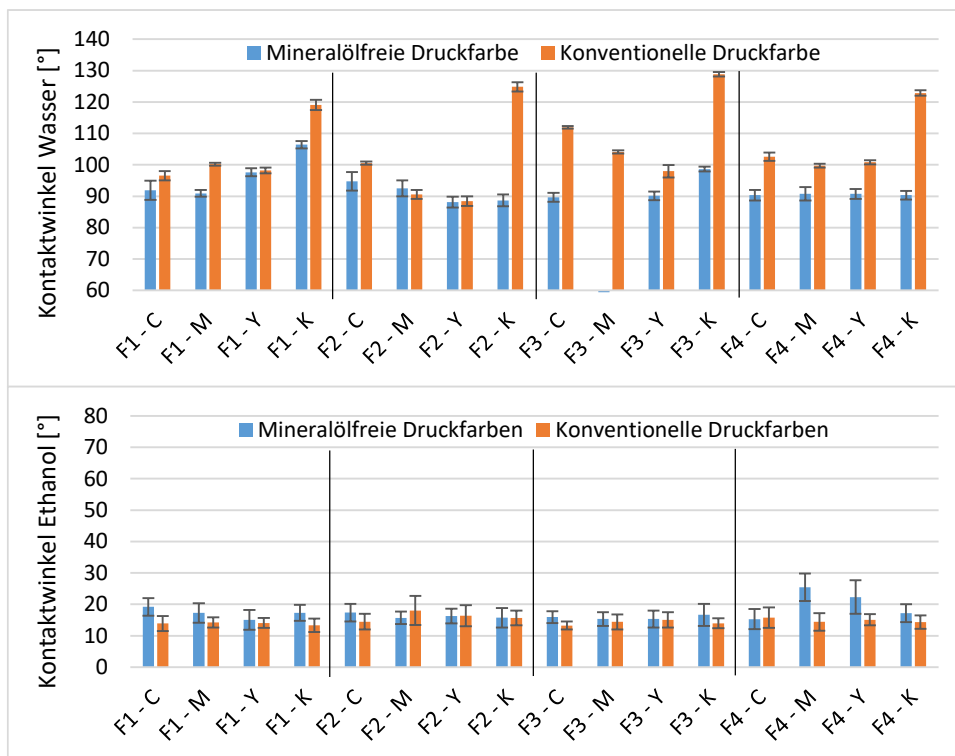


Abb. 4: Randwinkel von Wasser (oben) und Ethanol (unten) auf den Druckfarben der Hersteller F1 bis F4 in trockenem Zustand.

Betrachtet man die Randwinkel von Ethanol (unpolarer als Wasser) auf den getrockneten Druckfarben, so zeigt sich, dass die Randwinkel bei den Filmen aus mineralölfreien Druckfarben höher sind. Dies weist ebenfalls darauf hin, dass hier eine erhöhte Hydrophilie im Vergleich zu den konventionellen Druckfarbenfilmen besteht.

Die Viskosität wurde in einem Rheometer mit einem Kegel-Platte-System gemessen. Dabei wurde sowohl die Viskositätsänderung bei Erhöhung der Scherrate als auch die Viskosität unter konstanter Scherrate von 100 s^{-1} gemessen, nachdem durch Vorscherung der Druckfarbe und eine Ruhezeit von 1 min die Farben einheitlich vorbehandelt wurden. Die Ergebnisse der Messungen bei konstanter Scherrate sind in Abb. 5 dargestellt. Die Messungen zeigen, dass die Druckfarben einer Farbserie (CMYK) sich signifikant voneinander unterscheiden. Betrachtet man die Mittelwerte einer Farbserie, so unterscheidet sich dieser im Fall von Hersteller 2 kaum, bei den Farbserien der Hersteller 3 und 4 erweisen sich die mineralölfreien Druckfarben als höher viskos und bei Farbhersteller 1 lag der Mittelwert der konventionellen Druckfarben höher.

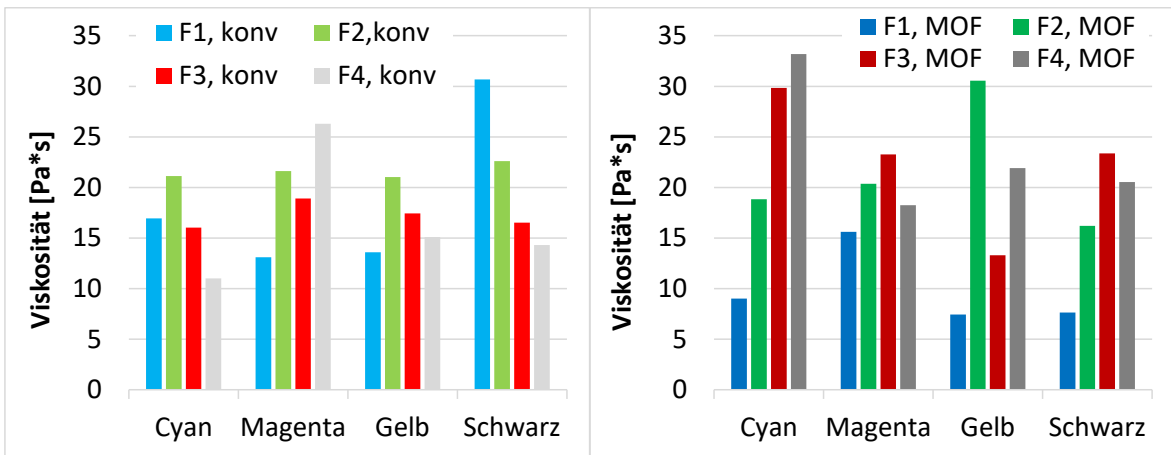


Abb. 5: Viskosität bei einer konstanter Scherrate von 100 s^{-1} der konventionellen (links) und mineralölfreien (rechts) Druckfarben von 4 Farbherstellern; die Farben der Säulen geben den entsprechenden Farbton der Druckfarbe an.

Der Viskositätsverlauf während einer Scherratenrampe (Abb. 6) zeigt auch, dass die Unterschiede innerhalb einer Druckfarbenserie ähnlich groß sind wie zwischen mineralölfreien und konventionellen Druckfarben. Der Unterschied manifestiert sich vor allem im Bereich niedriger Scherraten. Bei hohen Scherraten gleicht sich die Viskosität immer weiter an und es ergibt sich ein ähnliches Bild wie bei den Messungen bei 100 s^{-1} .

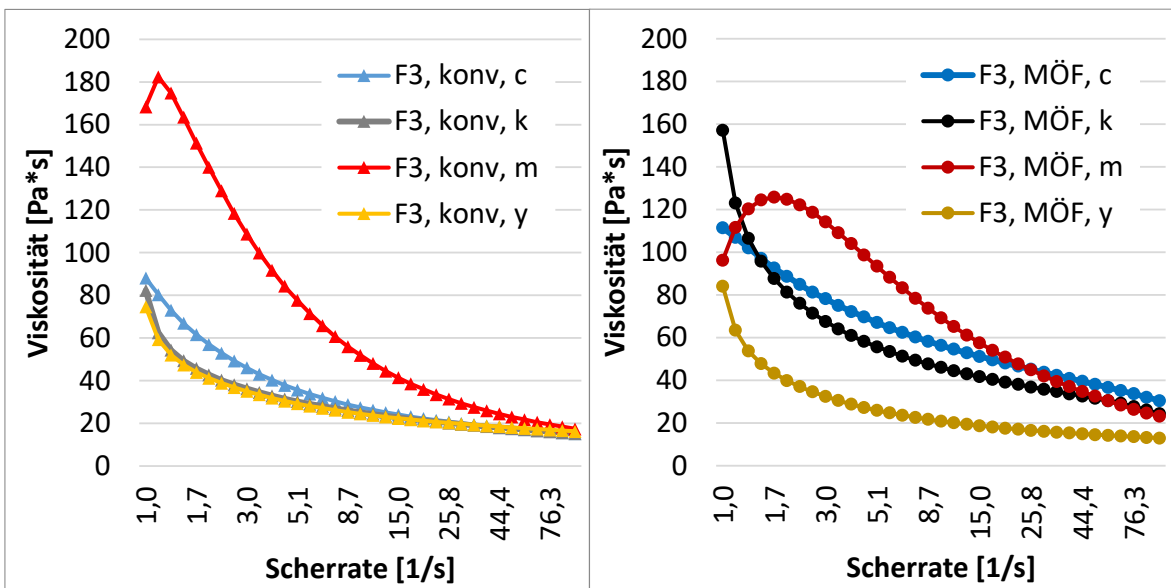


Abb. 6: Viskosität in Abhängigkeit der Scherrate der konventionellen (links) und mineralölfreien (rechts) Druckfarben, exemplarisch dargestellt für die Druckfarben von Hersteller 3.

3 Durchführung der Druckversuche

Obwohl es sich bei den zu untersuchenden Druckfarben um Zeitungsdruckfarben handelt, wurden im Rahmen des Projektes umfangreiche Druckversuche an einer Bogenoffset-Druckmaschine durchgeführt. Zuvor erfolgten Versuche, die sicherstellten, dass es möglich ist, die Zeitungsdruckfarben im Bogenbereich anzudrucken. Dies erwies sich als praktikabel. Jedoch konnten die Andrucke nur mit einem Feuchtmittelzusatz für den Bogenoffset erfolgen. Versuche mit Feuchtmitteln für den Zeitungsdruck verliefen erfolglos und ein Andrucken war nicht möglich.

Um vor allem die Ergebnisse der Deinkingversuche vergleichen zu können, ist eine standardisierte Druckform notwendig, mit der alle Testdrucke angefertigt werden. Diese Druckform (Abb. 7) wurde im Rahmen des Projektes entwickelt. Dabei wurde ein typischer Zeitungsaufbau imitiert, die Druckfarbenbelegung liegt bei 240 %. Der Aufbau der Seite ist dermaßen konzipiert, dass bei Schön- und Widerdruck verschiedene Farbbelegungen an derselben Stelle zu liegen kommen. Diese Druckform wurde mit der INGEDE abgestimmt und von dieser Stelle als Standardtestform für Deinkingversuche bestätigt.



Abb. 7: Druckform zur Durchführung der Druckversuche an einer Bogenoffset-Druckmaschine.

Für die Durchführung der Druckversuche wurden typische Parameter für den Zeitungsdruck verwendet. Die Farbdichte für Schwarz lag bei 1,2, die für die Buntfarben Cyan, Magenta und Gelb lagen bei 0,9 und entsprachen somit den gängigen Farbdichten für den Zeitungsdruck. Die Produktionsgeschwindigkeit lag bei 7.000 Bogen pro Stunde. Aus technischen Gründen mussten die Bogen zwischen dem Schön- und dem Widerdruck für 24 Stunden

getrocknet werden. Andrucke erfolgten sowohl mit den konventionellen als auch mit den aktuellsten Versionen der mineralölfreien Druckfarben der Farbhersteller Flint Group, Hubergroup Deutschland, Schuite & Schuite Druckfarben sowie Sun Chemical.

Neben den 4-Farbandrucken wurden auch Druckmuster hergestellt, bei denen lediglich der Schwarzauszug der Testform Verwendung fand und somit einfarbige Muster mit allen einzelnen Farben (Cyan, Magenta, Gelb und Schwarz) resultierten. An diesen Mustern konnte das Deinkingverhalten der einzelnen Druckfarben untersucht werden. Durch die gleichen Flächendeckungen war die Vergleichbarkeit auch an dieser Stelle sichergestellt, auch wenn dieser Fall als Worst-Case-Szenario für die Buntfarben anzusehen ist, da mit dem Schwarzauszug mehr Druckfarbe übertragen wird als in der Zeitung üblich.

Vergleichende Druckversuche in einer Zeitungsdruckerei erfolgten nicht mit der Standard-Druckform für den Bogenoffset, sondern mit einem realen Auflagenlayout, das sowohl mit mineralölfreien als auch konventionellen Druckfarben angedruckt wurde, um die Vergleichbarkeit zu gewährleisten.

4 Einfluss von Druckfarben auf Gummiwerkstoffe

Neben guten Drucktechnischen Eigenschaften von Druckfarben ist es notwendig sicherzustellen, dass beim Einsatz in Druckmaschinen die hier eingebauten Werkstoffe nicht beschädigen werden. Im Fall von Druckfarben ist vor allem die Wechselwirkung mit den Walzenbelägen einen entscheidenderen Parameter. Aus diesem Grund haben die Druckmaschinenhersteller eine Reihe von Schnelltests entwickelt, mit denen es möglich ist abzuschätzen, ob ungewollte Wechselwirkungen stattfinden. Im Fall von Druckfarben sind dies Tests zur Beständigkeit von Wasch-, Farb- und Feuchtauftragswalzen in Anlehnung an die DIN 53521 [17] und Messungen zur Änderung der Shore-Härte A nach DIN 53505 [18] bzw. deren nachfolgenden Normen DIN ISO 1817 [19] und DIN ISO 7619 [20]. Es handelt sich hierbei um Tests zur Feststellung des Quellverhaltens von einigen in den Druckmaschinen befindlichen Gummiwerkstoffen durch eine Bewertung der Massen- und Volumenänderung. Die Prüfbedingungen sind von allen Herstellern von Gummimaterialien anerkannt und werden in deren Labors nach dem gleichen Verfahren durchgeführt.

Die Auswahl der Gummimaterialien enthält nicht alle Werkstoffe, die sich in den verschiedensten Druckmaschinen des Marktes befinden, sondern stellt ein Modellsystem dar, das in der Branche etabliert und akzeptiert ist. Anhand der Ergebnisse von Tests mit diesem Modellsystem ist es möglich abzuschätzen, ob Druckfarben potenziell Probleme bei den im Markt vorhandenen Werkstoffen verursachen können.

4.1 Messmethoden

4.1.1 Materialverträglichkeit

Die Prüfungen wurden gemäß der DIN 53 521 durchgeführt. Dabei erfolgten alle Prüfungen als Doppelbestimmung. Bei den Prüfkörpern handelte es sich um Gummiprüfproben von Wasch-, Farb- und Feuchtauftragswalzen nach DIN 53502 [21] bzw. der Nachfolgenorm DIN ISO 23529 [22], die als Scheiben von 36,6 mm Durchmesser und einer Mindestdicke von 6 mm zum Einsatz kamen.

Im Rahmen der Messungen wurden die von den Druckmaschinen- und Elastomerherstellern vorgegebenen Elastomerprüfkörper nach vorhergehender Bestimmung von Masse, Volumen und Shore-Härte A in die zu prüfende Druckfarbe eingebracht. Dabei befanden sich Druckfarben und Prüfklappen während der Einlagerungszeit von einer Woche in einem mit einem Deckel verschlossenen Gefäß. Durch Abstandshalter zwischen den einzelnen Prüfklappen wurde sichergestellt, dass diese vollständig mit Druckfarbe umgeben sind. Die Inkubation der Prüfklappen erfolgte über einen Zeitraum von 7 Tagen bei 50 °C. Nach dieser Zeit wurden die Prüfkörper entnommen und die anhaftende Druckfarbe mit nicht-fuselnden Haushaltstüchern möglichst vollständig entfernt. Innerhalb von 5 min nach der Reinigung erfolgt die Bestimmung von Masse, Volumen und Shore-Härte A der Prüfkörper auf einer Analysenwaage mit einer Wägevorrichtung für Dichtebestimmung (Abb. 8) analog zu den Messungen vor der Einlagerung.

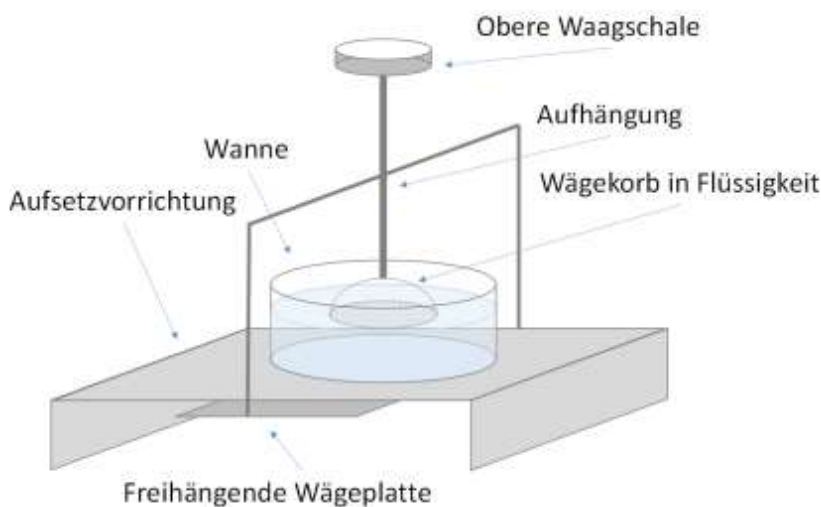


Abb. 8: Prinzipskizze zur Volumenbestimmung an einer Analysenwaage mit Wägevorrichtung zur Dichtebestimmung.

Aus der Masse vor und nach dem Einlagerungszeitraum konnte die Massenveränderung bestimmen werden.

Um die Volumenänderung bestimmen zu können, wurden die Prüfkörper neben der Wägung an Luft noch zusätzlich in einer mit Isopropanol gefüllten Wanne gewogen, wobei der Prüfkörper vollständig unter dem Flüssigkeitsmeniskus liegt. Aus der Differenz der Massenänderung an Luft und in Wasser lässt sich das Volumen berechnen. Da diese Messungen vor und nach der Einlagerung erfolgten, konnte die Volumenänderung und somit das Quellungs- oder Schrumpfungsverhalten auf diese Weise bestimmt werden. Zusätzlich wurde auch das Ablüftverhalten nach der Inkubation untersucht, indem die Prüfkörper im Anschluss an das Einlegen in Druckfarbe für 5 Tage bei Raumtemperatur gelagert wurden. Danach erfolgten ein drittes Mal die Messung von Masse, Volumen und Shore-Härte A, um die Unterschiede bewerten zu können.

4.1.2 Penetrationsverhalten von Farbinhaltsstoffen

Um ein besseres Verständnis für das Schrumpfungs- oder Quellverhalten der Polymermaterialien zu erlangen erfolgten neben den Quelltests auch Untersuchungen mit einem Infrarotspektrometer unter Zuhilfenahme einer ATR-Einheit (Attenuated Total Reflection = Abgeschwächte Totalreflexion). Diese Einheit ermöglicht die Aufnahme von Infrarotspektren an der Oberfläche der Prüfkörper, an der auch der stärkste Effekt auftritt, den Druckfarben verursachen. Bei diesen Messungen wurden vor und nach den oben beschriebenen Quellversuche Infrarotspektren der Prüfkörper aufgenommen. Zusätzlich erfolgten Messungen nach weiteren 4 Wochen Abluftzeit, um die Reversibilität der Effekte zu untersuchen. Durch einen Spektrenvergleich ist es möglich, Unterschiede zwischen den beiden Messungen zu identifizieren und dadurch Rückschlüsse zu ziehen, welche Substanzen in den Werkstoff migriert sind oder ausgetragen wurden.

4.2 Ergebnisse

4.2.1 Materialverträglichkeit

Die Prüfkörper für die Quelluntersuchungen wurden von den Herstellern Felix Böttcher, Sauer Druckwalzenfabriken und Weros Technologies zur Verfügung gestellt. Insgesamt wurden 3 Feuchtwalzen- und 5 Farbwalzenmaterialien sowie 1 Werkstoff für beide Anwendungen in die Untersuchungen miteinbezogen. Diese Werkstoffe sind nach Angaben der Hersteller die Standardwerkstoffe für die Coldset-Anwendung. Untersucht wurde das Verhalten der konventionellen und der aktuellsten Version der mineralölfreien Druckfarben aller 4 Druckfarbenhersteller, die an dem Projekt beteiligt waren.

Abb. 9 zeigt die Massenänderung nach 7 Tagen Einwirkzeit, Abb. 10 die Volumenänderung. Die Änderung der Shore-Härte A findet sich im Anhang des Berichtes. Generell gilt die Volumenveränderung als wichtigster Parameter zur Beurteilung der Wechselwirkungen.

Für beide Druckfarbensysteme, konventionell und mineralölfrei, zeigen sich Unterschiede im Verhalten gegen die Prüfkörper schon innerhalb der einzelnen Druckfarbenserien der Farbhersteller. Diese Unterschiede liegen im Regelfall in der Größenordnung von 1 %. Insgesamt verursachten ca. 80 % der untersuchten Druckfarben eine Massenabnahme und ca. 70 % einen Volumenschwund nach der Inkubation, wobei die Feuchtwalzenmaterialien zu 85 % einen Volumenschwund aufwiesen.

Vergleicht man die Quell- und Schrumpfraten der unterschiedlichen Farbsysteme miteinander so zeigt sich, dass die mineralölfreien Druckfarben stärkere Effekte auf die Gummimaterialien haben als die konventionellen. Vor allem bei den Prüfkörpern von Gummihersteller 2 zeigten sich teilweise leichte Grenzüberschreitungen beider Farbsysteme bei der Volumenmessung, die jedoch maximal 0,5% über dem jeweiligen Grenzwert lagen. Das bedeutet, dass auch die konventionellen, auf dem Markt etablierten Druckfarbensysteme die Prüfung teilweise nicht bestehen würden. Die Auswirkungen auf die Walzenwerkstoffe von Gummihersteller 3 erwiesen sich bei der Mehrzahl der mineralölfreien Druckfarben als grenzwertüberschreitend. Nach Rücksprache mit dem Hersteller handelt es sich bei dem getesteten um einen stärker zum Schrumpfen neigenden Werkstoff. Der Hersteller bietet auch einen

zweiten Werkstoff an, der geringere Schrumpfraten aufweist. Dieser Gummi-Hersteller konzipiert die Gummi-Mischungen derart, dass Druckfarben eher einen Schumpf verursachen. Für die mineralölfreien Druckfarben würde von diesem Hersteller eher der Einsatz des zweiten Gummis empfohlen.

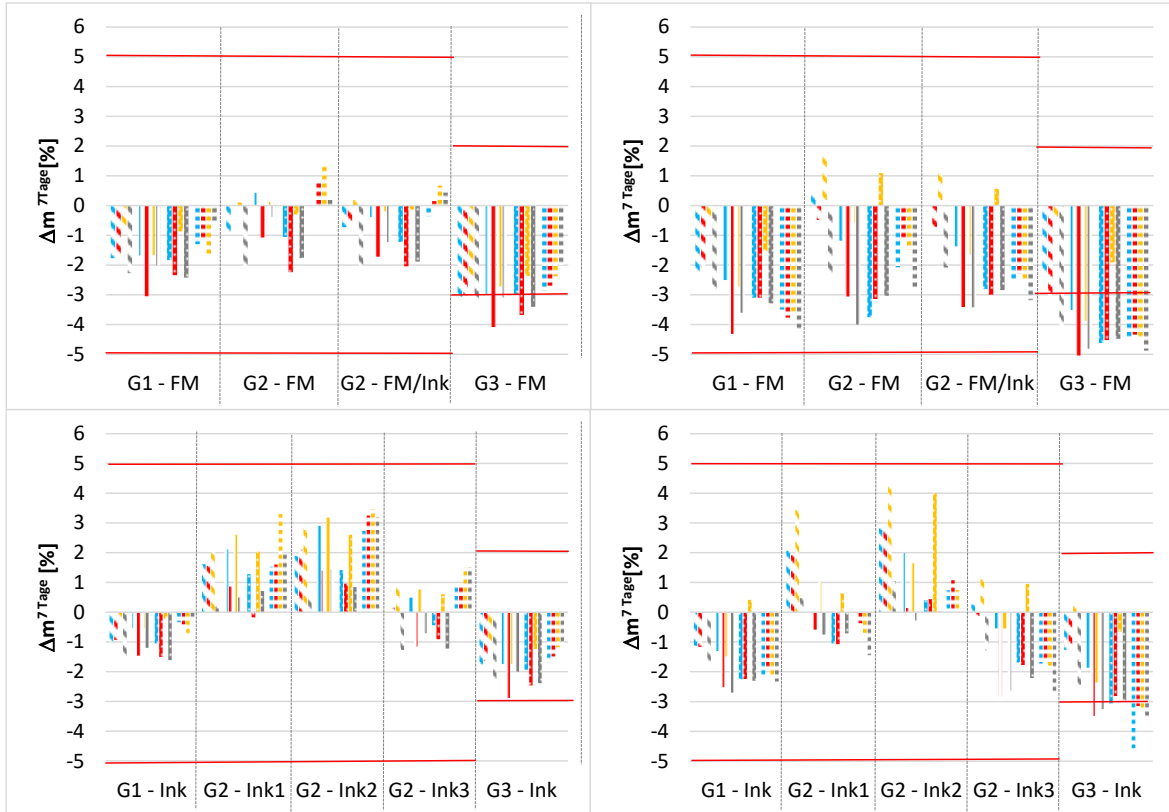


Abb. 9: Massenänderung der Walzenwerkstoffe nach Inkubation in den konventionellen (links) und mineralölfreien (rechts) Druckfarben. Gleiche Schraffuren der Säulen zeigen die Zugehörigkeit zu einem Druckfarbensatz an, die Farbe der Säulen markieren den jeweiligen Farbton. Die Prüfkörper sind auf der Abszisse codiert nach den Gummiherstellern G1 bis G3 und der Anwendung (Ink: Farbwalzen, FM: Feuchtwalzen) Die roten Linien zeigen die von den Gummiherstellern geforderten Grenzwerte.

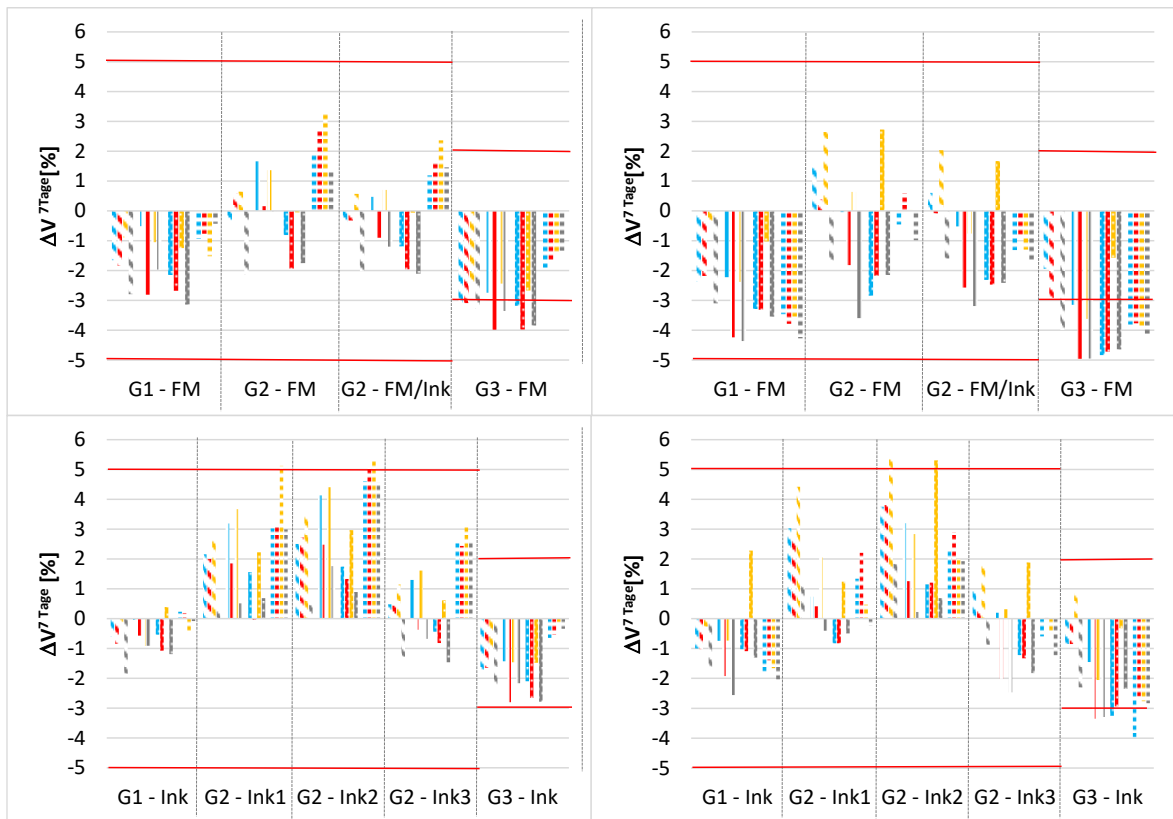


Abb. 10: Volumenänderung der Walzenwerkstoffe nach Inkubation in den konventionellen (links) und mineralölfreien (rechts) Druckfarben. Gleiche Schraffuren der Säulen zeigen die Zugehörigkeit zu einem Druckfarbensatz an, die Farbe der Säulen markieren den jeweiligen Farbton. Die Prüfkörper sind auf der Abszisse codiert nach den Gummih Herstellern G1 bis G3 und der Anwendung (Ink: Farbwalzen, FM: Feuchtwalzen) Die roten Linien zeigen die von den Gummih Herstellern geforderten Grenzwerte.

Bei der Verträglichkeit der Walzenwerkstoffe ist generell zwischen kurzfristig zu erwartenden Veränderungen und der Langlebigkeit der Walzenbezüge zu unterscheiden. Zu den kritischen kurzfristigen Veränderungen zählt vor allem das übermäßige Quellen der Werkstoffe. Dies kann zum einen zum sogenannten Trompeteneffekt (Aufstellen des Werkstoffes am Rand der Walze) oder zum Erhöhen des Drucks im Walzenspalt führen. Beides kann in höherem Maße zu Problemen im Druckprozess führen als ein Schrumpfen der Gummimaterialien. Die in den Abbildungen angegebenen Grenzwerte sind nach Aussage der Gummih Hersteller nicht als absolute Werte zu verstehen, sondern dienen eher als Richtwerte, um vor allem die kurzfristigen Effekte abzuschätzen.

Die langjährige Erfahrung mit den konventionellen Druckfarben zeigt, dass keine Probleme im Feld auftreten, auch wenn teilweise eine Grenzwertüberschreitung vorliegt. Da der Effekt bei den mineralölfreien Druckfarben bezüglich der maximalen Volumen- und Massenzunahme in einer ähnlichen Größenordnung wie bei den konventionellen Systemen liegt, ist davon auszugehen, dass auch hier keine den Druckprozess gefährdenden kurzfristigen Effekte in den Druckmaschinen zu erwarten sind.

Allerdings ist davon auszugehen, dass die verstärkte Schrumpfung bzw. Quellung sich auf die Langlebigkeit der Gummimaterialien auswirken wird. Da die Prüfungen sowohl im Rahmen des Forschungsprojektes als auch bei den Routineprüfungen bei den Gummiherstellern über 7 Tage erfolgen, ist eine Langzeitauswirkung nicht abzuleiten. In wie weit sich die neuartigen mineralölfreien Druckfarben auf die Langlebigkeit der Walzenmaterialien auswirken, wird erst durch Erfahrungswerte aus der Praxis bei der Verwendung dieser Druckfarben abschätzbar werden.

Um ein besseres Verständnis für den Einfluss der Druckfarbenöle auf die Materialverträglichkeit zu bekommen, erfolgten auch Versuche, bei denen das Quell- bzw. Schrumpfverhalten von reinen Druckfarbenölen auf die Walzenwerkstoffe getestet wurde. Diese Messungen erfolgten mit vegetabilen Ölen (niederviskos, hochviskos), Mineralölen (niederviskos, hochviskos) und Bitumen. Wie in Abb. 11 zu sehen ist, führte lediglich das niederviskose vegetabile Öl bei einer Farbwalze zu einer leichten Volumenzunahme. In allen anderen Fällen führten alle getesteten Öle zu einer Massen- und Volumenabnahme. Der Effekt erwies sich bei den Mineralölen durchweg als stärker, verglichen mit den vegetabilen Ölen. Letztere zeigten einen ähnlichen Effekt auf die Prüfkörper wie das Bitumen.

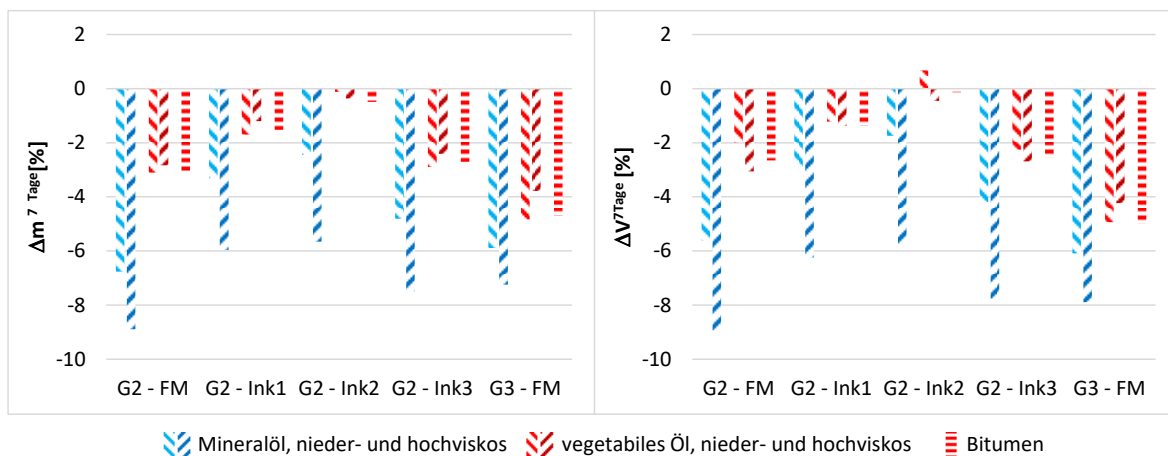


Abb. 11: Massen- (Δm , links) und Volumenänderung (ΔV , rechts) ausgewählter Walzenwerkstoffe nach Inkubation in den Druckfarbenölen. Die Prüfkörper sind auf der Abszisse nach den Gummiherstellern G2 und G3 und der Anwendung (Ink: Farbwalzen, FM: Feuchtwalzen).

Neben den Untersuchungen an den Referenzsubstanzen wurden im Laufe des Projektes eine Vielzahl von Messungen bei den Gummiherstellern durchgeführt, da immer mehr Druckereien Pilotversuche mit den mineralölfreien Druckfarben durchführen. Dabei zeigte sich, dass die getesteten mineralölfreien Druckfarben für die verschiedenen im Markt befindlichen Walzenmaterialien keine kritischen Effekte hervorriefen und nach Aussagen der Gummihersteller die Druckversuche nicht an der Materialverträglichkeit der individuell verwendeten Walzenwerkstoffe scheiterte.

In Gesprächen mit den Gummiherstellern, bei denen die Ergebnisse der Materialverträglichkeitsversuche diskutiert wurde, kristallisierte sich heraus, dass der Referenzprüfsatz nach wie vor seine Gültigkeit hat, was die aktuellen Untersuchungen unterstreichen.

4.2.2 Wechselwirkungen zwischen Druckfarben und Gummi

Neben den Versuchen bezüglich der Materialverträglichkeit wurden infrarotspektroskopischen (IR) Untersuchungen mit Druckfarben durchgeführt. Durch den Spektrenvergleich vor und nach der Inkubation und der Auswertung der sich verändernden Banden sollten Rückschlüsse auf Migrationsvorgänge im Walzenmaterial gezogen werden.

Die IR-Spektren vor und nach der Inkubation zeigten nur geringfügige Änderungen. Auch das Ablüften der Prüfkörper veränderte die Spektren nicht signifikant. Diese Beobachtungen galten für alle untersuchten Walzenwerkstoffe. In Abb. 12 sind die Spektren vor und nach der Einwirkung aller Gelb-Druckfarben auf einen Gummiwerkstoff dargestellt. Diese Spektren sind als repräsentativ für alle durchgeführten Untersuchungen zu sehen. Es zeigt sich, dass lediglich an einer Stelle im Spektrum bei ca. 1530 cm^{-1} Veränderungen sichtbar werden. Vor allem die Druckfarben der Hersteller 3 und 4 scheinen Komponenten zu enthalten, die dauerhaft in die Gummimaterialien migrieren und dort verbleiben. Dieser Effekt konnte bei den Druckfarben der Hersteller 1 und 2 nur in sehr wenigen Ausnahmen festgestellt werden.

Um welche Substanzen es sich bei den Migranten handelt, konnte anhand der Infrarotspektren nicht geklärt werden, da nur eine zusätzliche nicht-signifikante Bande in den Spektren gefunden werden konnte.

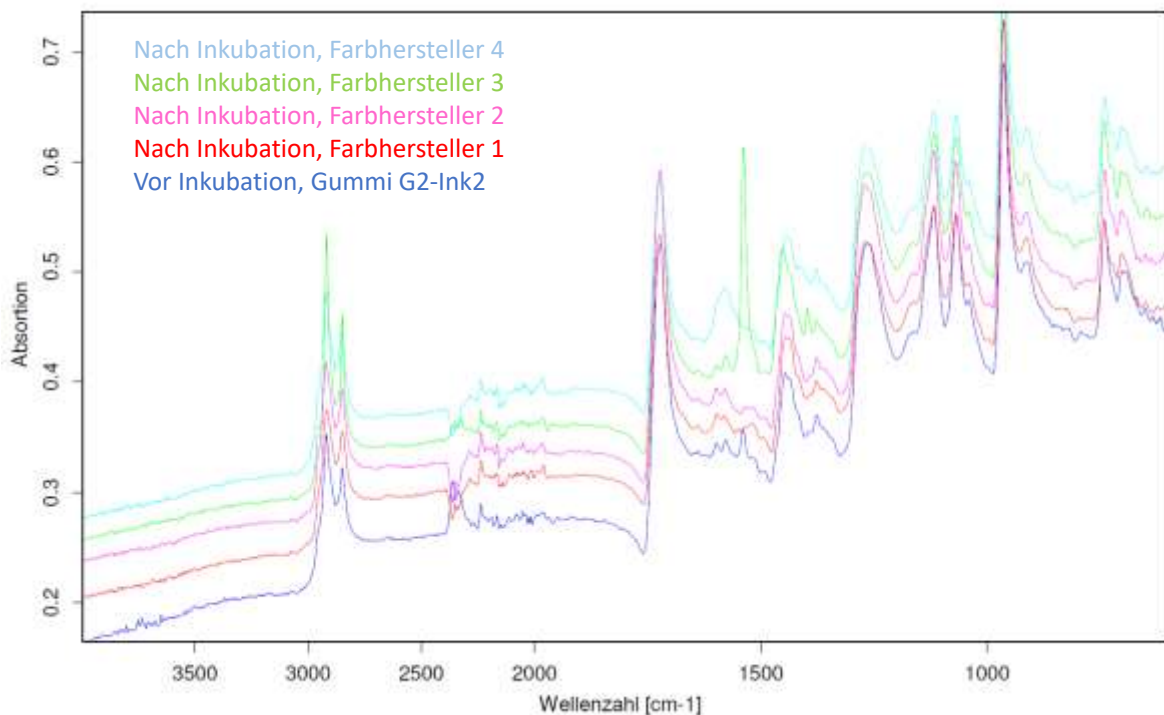


Abb. 12: Infrarotspektren aller in die Untersuchung einbezogenen gelben Druckfarben vor und nach dem Einwirken auf den Walzenwerkstoff G2-Ink2.

5 Deinking

Bei vorangegangenen Projekten für das Umweltbundesamt [15] und die AGRAPA [27] erwies sich die Deinkbarkeit von Druckerzeugnissen, die mit mineralölfreien Druckfarben hergestellt wurden, als schlechter, verglichen mit konventionell produzierten. Dabei wurde aber auch deutlich, dass die Druckfarben im AGRAPA-Projekt, das auf das des Umweltbundesamtes folgte, schon eine Verbesserung in der Deinkbarkeit zeigten.

Für das vorliegende Projekt wurden die neuesten Generationen an mineralölfreien Druckfarben aller 4 Hersteller verwendet und das Deinkingverhalten auf verschiedenen Papieren untersucht.

Zeitungspapier ist ein wichtiger Rohstoff für das Papierrecycling. Im Jahr 2022 wurden in Deutschland 1,88 Mio. Tonnen der Altpapiersorte 1.11.00 (Deinkingware) in den Papierkreislauf zurückgeführt [13]. In der DIN EN 643 [14] ist festgeschrieben, dass in dieser Altpapiersorte mindestens 30% Zeitungen enthalten sein müssen. Weitere Altpapiersorten, die zu großen Anteilen aus alten Zeitungen (verkauft oder unverkauft) bestehen, sind die 1.09.00 (Zeitungen und Illustrierte), die 2.01.00 (Zeitungen) und die 2.02.01 (unverkaufte Zeitungen). Aus diesen Altpapiersorten werden zum großen Anteil erneut graphische Papiere hergestellt. Daher ist sicherzustellen, dass die in dieser Mischung enthaltenen Altpapiere ein möglichst gutes Deinkingverhalten aufweisen.

5.1 Messmethode

Zur Bewertung der Deinkbarkeit (Druckfarbenentfernung) wird die INGEDE-Methode 11 als weit verbreitete Labormethode herangezogen. Diese Methode simuliert die zwei wesentlichen Verfahrensschritte, die auch im technischen Prozess des Altpapierdeinkens stattfinden:

- a) die Ablösung der Druckfarben während der Zerfaserung und
- b) den Austrag der Druckfarben während des Flotationsprozesses.

In Abb. 13 ist die Durchführung der INGEDE-Methode 11 einschl. der benötigten Geräte, Chemikalien und Verfahrensbedingungen schematisch dargestellt.

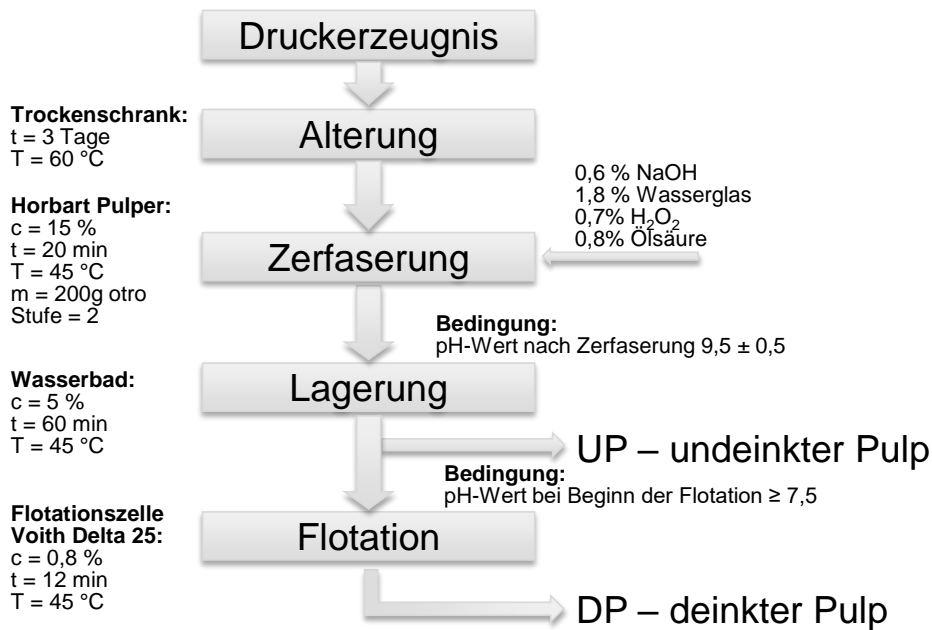


Abb. 13: Schematische Darstellung der Laborflotation nach INGEDE-Methode 11 [23].

Um die Bedingungen während des realen Prozesses der Altpapieraufbereitung möglichst realistisch simulieren zu können, muss das Druckprodukt zunächst gealtert werden. Dies wird mit einer beschleunigten Alterung über 3 Tage bei 60 °C im Trockenschrank durchgeführt. Dieser Prozess soll die natürliche Alterung des Druckproduktes im Zeitraum von der Herstellung bis zur Altpapieraufbereitung widerspiegeln.

Die anschließende Zerkleinerung erfolgt unter Zugabe der Deinkingchemikalien Natriumhydroxid, Wasserglas, Wasserstoffperoxid und Ölsäure in einem Labor-Pulper unter standardisierten Bedingungen (15 % Stoffdichte, Zerkleinerungszeit 20 min., Temperatur 45 °C und einer mittleren Geschwindigkeit (Stufe 2 entspricht einer Drehzahl von 285 min⁻¹)). Mit diesen Bedingungen wird der Prozess des in der Altpapieraufbereitung häufig eingesetzten Hochkonsistenz-Pulpers nachgestellt.

Während der nachfolgender Lagerung des Faserstoffes über einen Zeitraum von 60 min. bei 45 °C wird die Ablösung und Stabilisierung des Druckfarbenfilms durch die zugegebenen Deinkingchemikalien unterstützt. Nach der Lagerung wird das Material für die Probe „Undeinked Pulp“ (UP) entnommen. Der Rest wird einer Flotation unter standardisierten Bedingungen (Stoffdichte, Zeit und Temperatur) unterzogen. Bei diesem Prozess lagern sich die hydrophoben Farbpartikel aus der Faserstoffsuspension an den Gasblasen an, werden an die Oberfläche transportiert und dort abgetrennt. Im vorliegenden Projekt wurde mit einer Delta 25 Laborflotationszelle (Voith) mit einem Lufteintrag von ca. 7,4 l/min und einer Rührgeschwindigkeit von 1.470 U/min gearbeitet. Der Auslauf der Faserstoffsuspension nach der Flotation wird für die Herstellung der Labor-/Nutschenblätter „Deinked Pulp“ (DP) verwendet, an denen wiederum verschiedene optische Eigenschaften gemessen werden, um die Qualität des Faserstoffes nach dem Deinkingprozess zu bewerten.

Die Ablösung der Druckfarbenpartikel und der Austrag während des Flotationsprozesses wird von verschiedenen Faktoren beeinflusst. Dazu gehören z. B.

- Oberflächen- und andere Eigenschaften von Bedruckstoff Papier und Druckfarbe,
- Eindringtiefe der Druckfarbe in das Papier, ggf. zusätzlicher Lackauftrag, Bedingungen beim Druckprozess und Aushärtung des Druckfarbenfilms,
- Eigenschaften der Druckfarbenpartikel (Partikelgröße und -form, Hydrophobizität der Druckfarbenpartikel)
- Größe und Anzahl der in die Flotationszelle eingetragenen Luftblasen und Strömungsverhältnisse,
- Stoffdichte in der Flotationszelle.

Untersuchte Parameter:

Folgende optische Parameter sind zur Bewertung der Deinkbarkeit nach INGEDE-Methode 11 untersucht worden:

- Der **Hellbezugswert Y** und der **Farbort a^*** an den Nutschenblättern des deinkten Faserstoffes DP gemäß INGEDE-Methode 2 und DIN 6174. Für die Herstellung der Nutschenblätter werden Filter mit einem Durchmesser von 150 mm (MN 618 der Fa. Machery-Nagel) verwendet.
- Die **Schmutzpunktfäche A** (angegeben in den zwei Kategorien $> 50 \mu\text{m}$ (A50) und $>250 \mu\text{m}$ (A250)) an den Laborblättern des deinkten Faserstoffes DP als Maß für die während der Flotation nicht ausgetragenen Druckfarbenpartikel.
- Der **Farbaustrag** (engl.: Ink Elimination IE) gemäß INGEDE-Methoden 1 und 2 an den Nutschenblättern des undeinkten (UP) und deinkten Faserstoffes (DP). Für die Herstellung der Nutschenblätter werden wiederum Filter mit einem Durchmesser von 150 mm (MN 618 der Fa. Machery-Nagel) eingesetzt.
- Die **Filtratverdunkelung**, gemessen am Filtrat, das bei der Herstellung der Nutschenblätter des deinkten Faserstoffes (DP) anfällt. Die Filtratverdunkelung wird mit Hilfe von $0,45 \mu\text{m}$ -Filtern (Zellulose-Nitrat-Filter der Fa. Sartorius) bestimmt. Untersuchungsparameter ist der Hellbezugswert Y des Filters, dessen Verlust als Filtratverdunkelung ΔY angegeben wird.

Bewertung der Deinkingergebnisse:

Für die Bewertung der Deinkbarkeit hat das European Paper Recycling Council (EPRC) eine Scorecard entwickelt und veröffentlicht [24]. Alle sechs oben fettgedruckten Parameter tragen zur Bewertung der Deinkbarkeit bei.

Zur vergleichenden Bewertung der Deinkingbarkeit von Druckprodukten werden die oben genannten Qualitätskriterien (Hellbezugswert Y, Farbkoordinate a^* , Schmutzpunktfächen A50 / A250, Farbaustrag IE und Filtratverdunkelung ΔY) in den sogenannten „Deinkability Score“ zusammengeführt, welcher die Deinkbarkeit in 4 Kategorien einteilt. Aus allen 6 Einzelergebnissen wird der Deinkability Score in Form eines gestapelten Säulendiagramms dargestellt, in dem sich die Gesamtsäule aus den sechs Einzelwerten (Y, a^* , A50, A250, IE

und ΔY) in Abhängigkeit der erreichten Punktzahlen zusammensetzt. Abb. 14 zeigt die Abstufung an 4 fiktiven Beispielen.

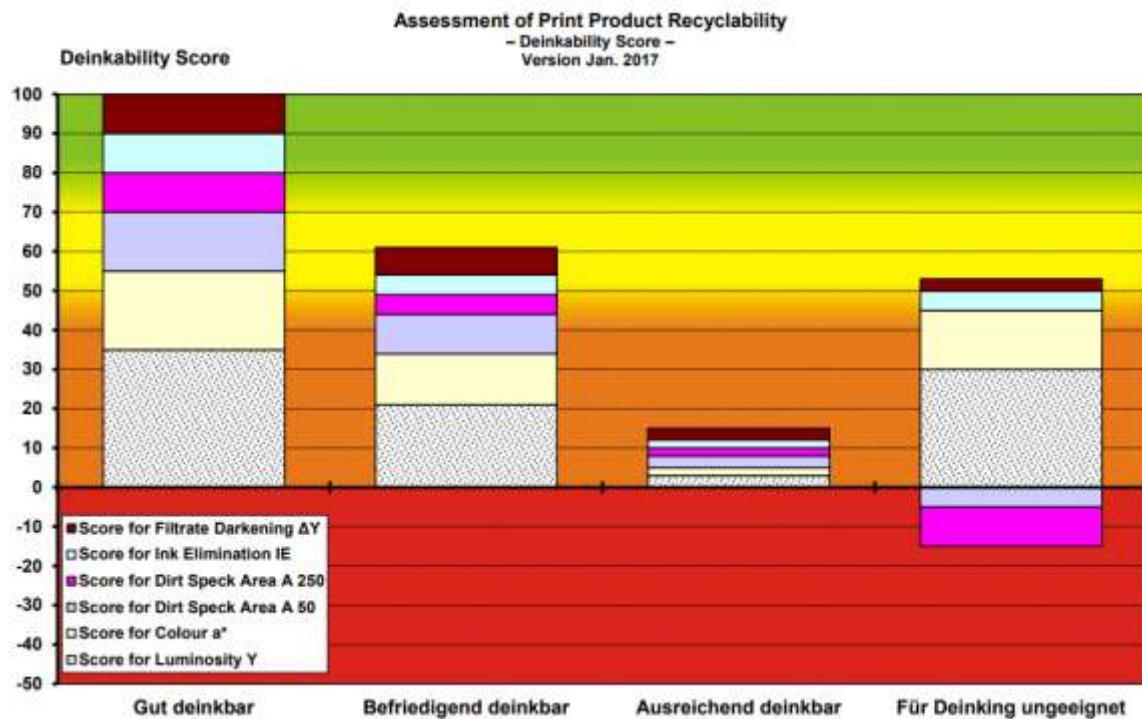


Abb. 14: Auswertung der Deinkbarkeitsuntersuchungen mittels Deinkability Score nach [24].

Die Klassifizierung der Deinkbarkeit erfolgt entsprechend der in Tab. 6 dargestellten Einstufung. Beim Erreichen oder Überschreiten des Zielwertes für das jeweilige Bewertungskriterium bekommt das Druckprodukt die Höchstzahl der für dieses Kriterium vorgesehenen Punkte. Wenn die Mindestanforderung auch nur in einem Kriterium nicht erreicht wird, resultiert eine negative Masszahl (Score) und damit die Bewertung "Nicht geeignet für das Deinking", unabhängig von den Ergebnissen der anderen Kriterien.

Tab. 6: Bewertung der Deinkbarkeit mittels Deinkability Score nach [24].

Score	Bewertung
100-71	Gut deinkbar
70-51	Befriedigend deinkbar
50-0	Ausreichend deinkbar
Einer oder mehrere negative Werte	Nicht geeignet für das Recycling

Abb. 15 zeigt eine Übersicht über die Deinkbarkeit der heute üblichen Druckverfahren/Druckfarben.

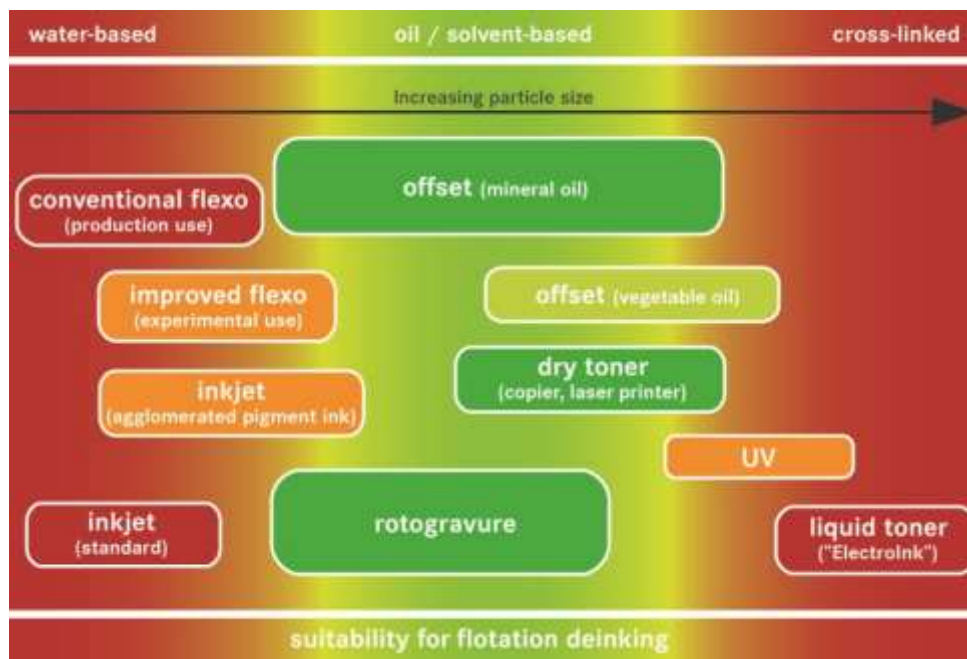


Abb. 15: Deinkbarkeit von Druckerzeugnissen (grüner Bereich: gut deinkbar, roter Bereich: nicht geeignet zum Deinken) nach [25].

Während wasserbasierte Druckfarben, wie Flexodruck- oder InkJet-Druckfarben, beim Deinken häufig Probleme bei den Parametern Filtratverdunkelung und Ink Elimination zeigen, weisen die vernetzten Druckfarbenfilme, insbesondere beim UV-Druck und bei den Flüssigtonern, häufig Probleme mit zu hohen Schmutzpunktflächen im deinkten Stoff auf. Konventionelle (mineralölbasierte) Offsetdruckfarben können mittels Flotationsdeinking im Allgemeinen sehr gut aus dem Faserstoff entfernt werden.

Untersuchungen zu Druckprodukten, die mit den in der Entwicklung befindlichen mineralölfreien Coldset-Offset-Druckfarben gedruckt wurden, zeigen in einigen Fällen Probleme mit den Schmutzpunktflächen, die auf dem Laborblatt nach dem Deinkingversuch gemessen werden und als Verunreinigung des Faserstoffs anzusehen sind.

Die Entwicklung pflanzenölbasierter Zeitungsdruckfarben ist aufgrund der umfänglichen Diskussion über Mineralöle in papierbasierten Lebensmittelverpackungen seit 2009 und der in den letzten Jahren verstärkten regulatorischen Aktivitäten zur Förderung von mineralölfreien Zeitungsdruckfarben in der EU sehr verstärkt worden.

5.2 Ergebnisse

5.2.1 Vergleich Muster mineralölfreie Druckfarbe vs. konventionelle Druckfarbe

Mit den insgesamt 4 unterschiedlich zusammengesetzten Papieren und 4 verschiedenen Druckfarbensystemen (konventionell und mineralölfrei) standen für die Deinkingversuche jeweils 16 verschiedene Papier-/Druckfarbenkombinationen bereit, die auf ihr Deinkingver-

halten untersucht und verglichen werden sollen. In Abb. 16 sind zunächst alle Deinkingversuche mit den 16 verschiedenen Papier-/Druckfarbenkombinationen mit den **konventionellen** Druckfarben dargestellt. Sie sind in 4 Paketen geordnet nach der Nummer des Beindruckstoffs Papier, links die 4 Muster auf Papier 1, rechts die 4 Muster auf Papier 4 etc.

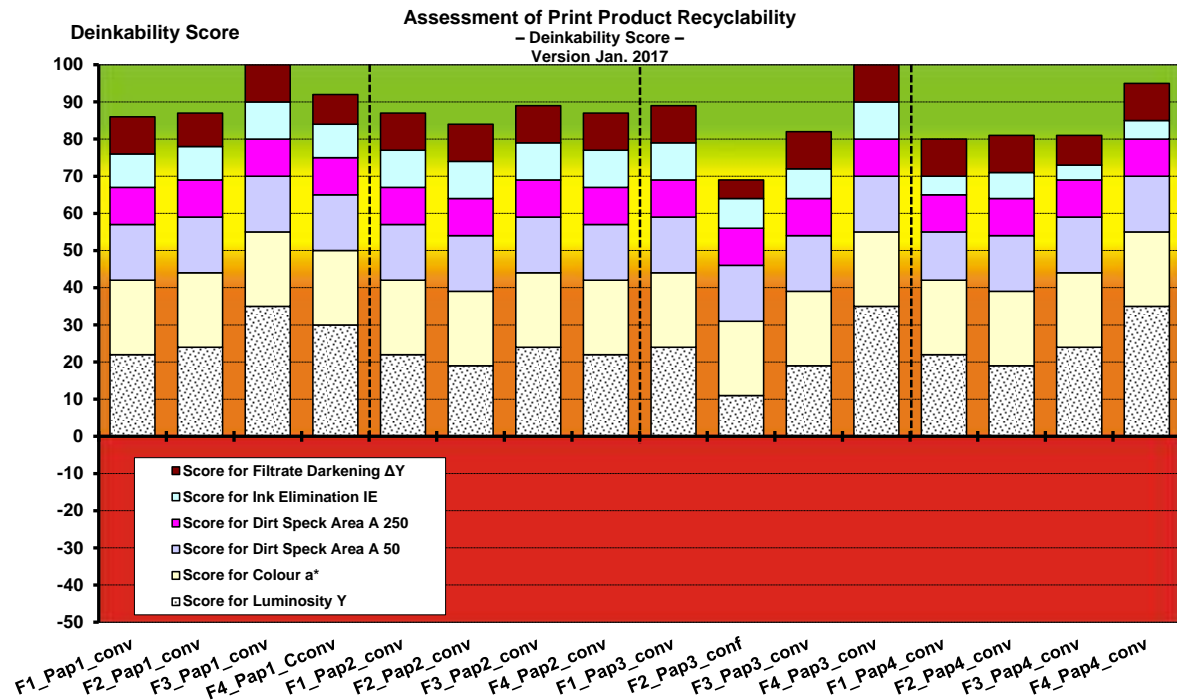


Abb. 16: Deinkbarkeit von Druckmustern der konventionellen Druckfarben (F1 bis F4) auf Papier 1 (Pap1) bis 4 (Pap4).

Mit einer Ausnahme (Papier 3/Farbe 2) sind alle mit konventionellen Zeitungsdruckfarben bedruckten Muster mit Deinkingscores zwischen 81 und 100 Punkten gut deinkbar. Abweichungen von der maximalen Punktzahl ergeben sich vor allem im Hellbezugswert. Auffällig ist, dass nur auf Papier 4 gedruckte Muster auch Einbußen in der Ink Elimination zeigen. Das nur bedingt geeignete Muster Papier 3/Farbe 2 zeigt zusätzlich zu einem deutlich geringeren Score im Hellbezugswert auch Abstriche in der Filtratverdunkelung.

In Abb. 17 sind die Deinkingergebnisse für die 16 Kombinationen Papier/Druckfarbe für die **mineralölfreien** Farben zusammengestellt. Im Vergleich zu den konventionellen Druckfarben ist der Deinkability Score aller 16 Muster auf den gleichen Papieren im Durchschnitt um 20 Punkte geringer.

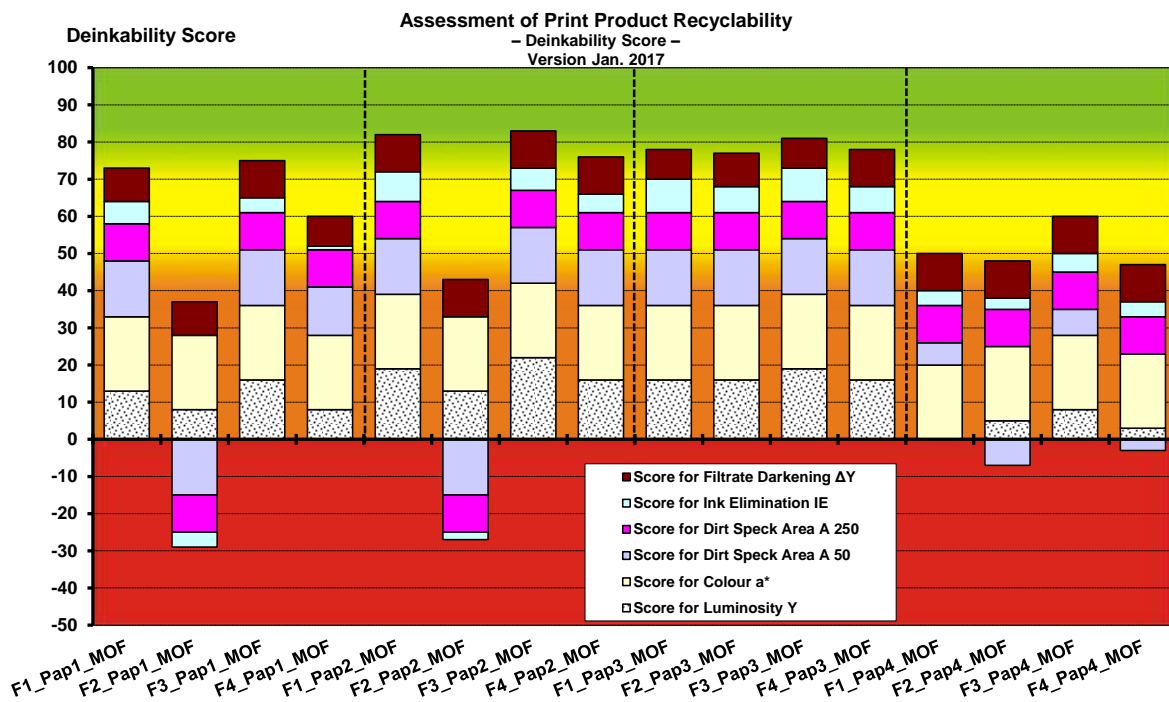


Abb. 17: Deinkbarkeit von Druckmustern der mineralölfreien Druckfarben (F1 bis F4) auf Papier 1 (Pap1) bis 4 (Pap4).

Von den 16 untersuchten Farb-/Papierkombinationen weisen 11 Muster eine befriedigende oder gute Deinkbarkeit auf, ein Muster eine schlechte Deinkbarkeit und 4 Muster sind aufgrund der negativen Werte eines oder mehrerer Kriterien nicht geeignet für das Deinking.

Vergleicht man die Papiere untereinander, fällt zunächst auf, dass alle Muster auf dem Papier 3 mit Deinkability Score zwischen 77 und 81 Punkten gut deinkbar sind. Die Unterschiede zwischen den einzelnen Druckfarben auf Papier 3 sind auch sehr gering. Auch die 4 Druckmuster auf Papier 4 weisen untereinander mit Score-Werten zwischen 47 und 60 keine größeren Unterschiede auf, allerdings liegen diese auf deutlich geringerem Niveau als bei Papier 3. Alle Druckmuster auf Papier 4 sind nicht oder nur ausreichend fürs Deinking geeignet. Dies ist vor allem auf die schlechten Hellbezugswerte der Muster auf Papier 4 zurückzuführen. Auch die Ink Elimination ist bei den Mustern auf Papier 4 geringer als bei Papier 3. Interessanterweise ist dieses Phänomen auch bei den konventionellen Druckfarben auf Papier 4 zu beobachten (siehe Abb. 16), so dass hier vermutlich die Zusammensetzung des Papiers ursächlich ist. Während die Abtrennung der großen Schmutzpunkte ($> 250 \mu\text{m}$) bei den Mustern auf Papier 4 sehr gut funktioniert, gibt es deutliche Einbußen bei den kleinen Schmutzpunkten, deren schlechte Entfernbare auch zu den negativen Ergebnissen bei den Kombinationen F2_Pap4 und F4_Pap 4 führt.

Bei den Papieren 1 und 2 scheint der Einfluss der Druckfarbe auf das Ergebnis der Deinkbarkeit deutlich höher zu sein (größere Differenzen in den Ergebnissen der 4 Druckfarben auf dem gleichen Papier). Während die Druckfarben 1 und 3 (die Kombinationen F1_Pap1; F3_Pap1 sowie F1_Pap2 und F3_Pap2) eine gute Druckfarbenablösung und -entfernung zeigen, sind die Ergebnisse mit der Farbe 4 etwas schlechter und die Ergebnisse mit der

Farbe 2 deutlich schlechter. Während die Farbe 4 zu etwas schlechteren Werten für die Ink Elimination führt, sind es bei der Druckfarbe 2 sowohl die schlechte Ink Elimination, als auch die unbefriedigende Schmutzpunkentfernung für die kleinen und großen Druckfarbenpartikel.

Bei einer Bewertung der Deinkingergebnisse im Hinblick auf die Druckfarben ist festzustellen, dass die mineralölfreie Druckfarbe F3 auf allen Papieren die besten Deinkingergebnisse gebracht hat. Etwas geringer waren die Score-Werte für die Druckfarbe F1. Die Druckfarbe F2 ist aufgrund der Probleme mit der Schmutzpunkentfernung auf den Papieren 1, 2 und 4 (nur kleine Schmutzpunktpartikel) kritischer zu sehen.

Zusammenfassend lassen sich folgende Aussagen ableiten:

- Wie auch bei der Deinkbarkeit anderer Druckmuster mit unterschiedlichen Druckverfahren/Druckfarben zeigen die Ergebnisse bei den mineralölfreien Druckfarben, dass weder das Papier noch die Druckfarbe allein den entscheidenden Einfluss auf das Deinkingergebnis haben. Eine Prognose bzw. Übertragbarkeit der Ergebnisse eines Musters auf andere Druckverfahren und Druckpapiere ist nicht zielführend.
- Die 4 untersuchten mineralölfreien Zeitungsdruckfarben haben keinen signifikanten negativen Einfluss auf die Filtratverdunkelung und auf den Farbort im Deinkingversuch.
- Der Austrag der großen Schmutzpunkte erfolgt bei den untersuchten mineralölfreien Druckmustern in 14 von 16 Fällen sehr gut. Wenn es zu Problemen in diesem Parameter kommt, dann ist die Entfernung sehr unbefriedigend.
- Der Hellbezugswert der deinkten mineralölfreien Zeitungsdrucke ist größeren Schwankungen unterworfen. Für diesen Parameter ist die Helligkeit des Papiers der ausschlaggebende Faktor, die Zusammensetzung der Druckfarbe ist von untergeordneter Bedeutung. Der Hellbezugswert der deinkten Muster ist insbesondere auf dem Papier 4 (0 % DIP) für alle 4 Druckfarben unbefriedigend bzw. deutlich schlechter als bei den anderen 3 Papieren.

5.2.2 Vergleich der Ergebnisse der Deinkbarkeitsversuche mit den Eigenschaften der Papiere und der Druckfarben bzw. des Druckfarbenfilms

In den in diesem Projekt durchgeführten Deinkinguntersuchungen wurden 4 verschiedene Zeitungsdruckpapiere mit einem Altpapieranteil von 100 % DIP (P1) bis 0 % DIP (P4) eingesetzt. Zunächst soll der Einfluss der gemessenen **Papiereigenschaften** auf die Deinkbarkeit diskutiert werden. In Auswertung der Deinkinguntersuchungen fällt insbesondere das Papier 4 auf, da alle 4 Druckfarben auf diesem Papier zu unbefriedigenden Deinkingergebnissen führten. Betrachtet man die chemisch-physikalischen Parameter des Papiers P4 (0 % DIP), stellt man zunächst fest, dass es die höchste Grammaturnummer aller untersuchten Papiere hat (siehe Kap. 2.1). Dies sollte aber eher positiv für das Deinkingergebnis sein, da bei gleichbleibender Farbauftragsmenge mehr Fasern zur Verfügung stehen.

Des Weiteren hat das Papier P4 im Vergleich zu den anderen 3 Papieren die geringste Porosität. Die damit im Zusammenhang stehenden Phänomene wie das Eindringen der

hydrophoben Druckfarbe in den Bedruckstoff Papier sowie die Auswirkungen auf die Ablösung und Zerkleinerung der Druckfarbenpartikel sind bis heute nicht ausreichend untersucht. Zunächst könnte man vermuten, dass eine geringere Porosität und das damit verbundene geringere Eindringen der Farbe in den Faserverbund und in die Fasern zu einer höheren Farbdichte in den äußeren Faserschichten und möglicherweise geringeren Bindungskraft der Druckfarbe an den Fasern führt, so dass ein effektiverer Farbauftrag möglich ist. Sollte die Bindungskraft der Druckfarben an den Fasern allerdings noch ausreichend hoch sein, könnten durch die Anreicherung der Druckfarben in den äußeren Faserschichten diese Fasern dann eine zu hohe Farbbelegung aufweisen, so dass der Deinkingversuch dann keine optimale Farbablösung mehr gewährleistet.

Weitere Unterschiede in den Eigenschaften des Papiers P4, insbesondere gegenüber dem Papier P3, das deutlich bessere Deinkingergebnisse mit den gleichen Druckfarben zeigt, waren nicht festzustellen. Auch ein Einfluss des in Kap. 2.1 beschriebenen signifikant geringeren Randwinkels von Wasser auf dem Papier P2 auf das Deinkingergebnis ist nicht erkennbar.

Vergleicht man die Deinkingeigenschaften mit den gemessenen **Druckfarbenparametern** Viskosität, Oberflächenenergie und Randwinkel, so können teilweise Einflüsse abgeleitet werden. Die oben beschriebene erhöhte Hydrophilie der getrockneten Farbfilme aus mineralölfreien Druckfarben kann sich negativ auf die Flotation auswirken. Bei diesem Prozess werden die Druckfarbenpartikel aus der wässrigen Deinkinglösung ausgetragen. Da Wasser ein sehr polares Lösemittel ist, kann sich der erhöhte polare Anteil und somit die gesteigerte Hydrophilie der mineralölfreien Druckfarbenfilme negativ auf den Austrag auswirken. Die Wechselwirkungen mit dem Wasser sind erhöht und damit auch die Retention. Ein Anhaften der Partikel an die Luftblasen bei der Flotation wird dadurch erschwert und es kommt zu einem geringeren Farbaustrag beim Deinkingprozess.

Bei den Korrelationsversuchen zwischen dem Deinkingverhalten und den rheologischen Eigenschaften der Druckfarben konnten keine signifikanten Zusammenhänge gefunden werden. Dies kann daran liegen, dass es sich bei den rheologischen Eigenschaften um Druckfarbeneigenschaften in der flüssigen Phase handelt, beim Deinking jedoch Eigenschaften des ausgehärteten Druckfarbenfilms einen Einfluss haben.

5.2.3 Untersuchungen zu Einflussfaktoren auf Deinkbarkeit der mineralölfreien Druckfarben

Im Rahmen des vorliegenden Projektes sollten bei den Druckmustern, die eine schlechte Deinkbarkeit aufwiesen, die Ursachen dafür ermittelt und durch Variation der Verfahrensbedingungen beim Deinkingversuch Optimierungsvorschläge erarbeitet werden.

Zunächst sollte geklärt werden, ob es Unterschiede im Deinkingverhalten der Einzelfarben gibt. Aus früheren Untersuchungen ist bekannt, dass es durch die unterschiedlichen Rezepturen der Öle und Bindemittel in Schwarz- im Vergleich zu den Buntfarben und durch die unterschiedlichen Eigenschaften der Rußpartikel im Vergleich zu den anderen Farbpigmenten Differenzen in der Deinkbarkeit geben kann.

Wie in Kap. 3 beschrieben, wurden für diese Untersuchungen Druckmuster hergestellt, bei denen lediglich der Schwarzauszug der Testform Verwendung fand und somit einfarbige

Muster mit allen einzelnen Farben (Cyan, Magenta, Gelb und Schwarz) hergestellt werden konnten. Aufgrund der auffälligen Deinkingergebnisse der MÖF Druckfarbe F2 (siehe Abb. 17), wurden diese Untersuchungen mit den Einzelfarben von F2 auf allen 4 Papieren durchgeführt, so dass wiederum 16 verschiedene Druckmuster resultierten. Mit diesen 16 Mustern wurde das Deinkingverhalten untersucht. Durch die gleichen Flächendeckungen war die Vergleichbarkeit der Deinkingergebnisse an dieser Stelle sichergestellt, auch wenn dieser Fall als Worst-Case-Szenario für die Buntfarben anzusehen ist, da mit dem Schwarzauszug mehr Druckfarbe übertragen wird als in der Zeitung üblich. Die Deinkingergebnisse sind in Abb. 18 dargestellt.

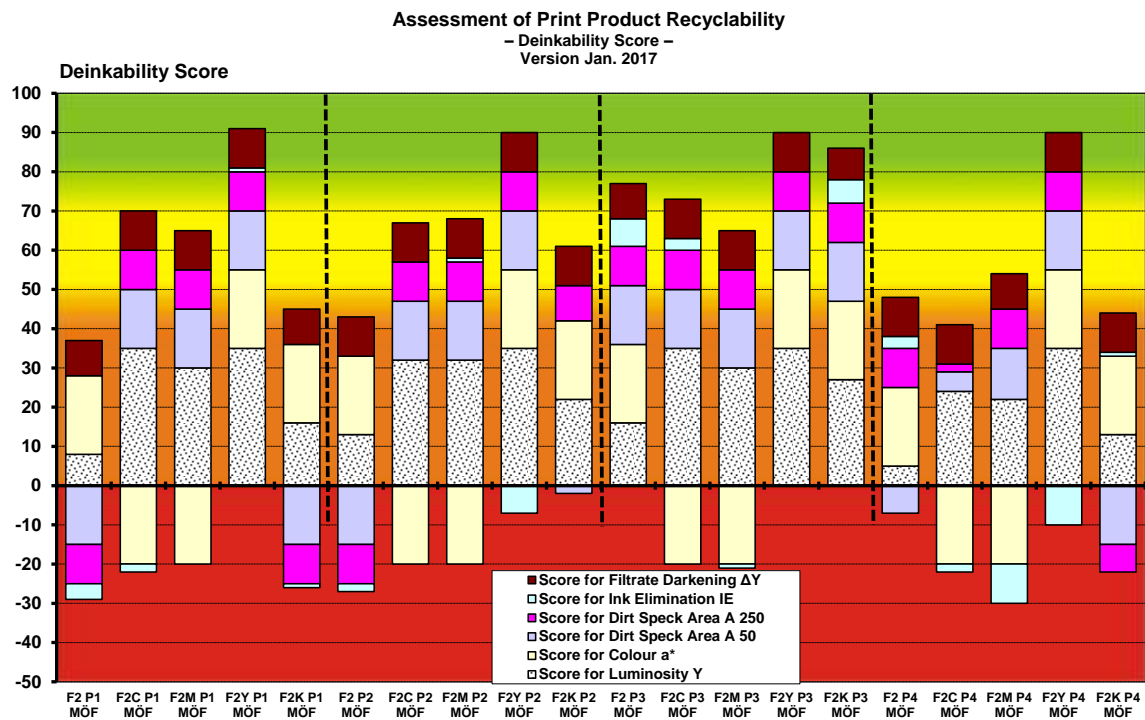


Abb. 18: Deinkingergebnisse für Druckmuster des Schwarzauszuges mit den Einzelfarben (C: Cyan, M: Magenta, Y: Gelb, K: Schwarz) von MÖF F2 auf den 4 verschiedenen Papieren sowie dem jeweiligen Zusammendruck aller Farben (linke Säulen).

In der Abbildung sind die Deinkingergebnisse der verschiedenen Papiere in 5er Blöcken separat, jeweils getrennt durch die schwarzen gestrichelten Linien dargestellt. In jedem der Blöcke zeigt die linke gestapelte Säule das Deinkingergebnis des Vierfarbdrucks auf diesem Papier aus Abb. 17, daneben sind die Ergebnisse der einzelnen Druckfarben in der Reihenfolge Cyan – Magenta – Gelb – Schwarz dargestellt.

Diese Ergebnisse sind nicht so einfach zu interpretieren wie die Deinkingergebnisse des Standardversuchs mit dem Vierfarbdruck (z. B. in den Abb. 16 und 17). Grundsätzlich macht die Auswertung des Farbortes a^* durch die Lage der vier unterschiedlichen Einzelfarben im $L^*a^*b^*$ -Farbraum wenig Sinn. Wie aus Abb. 18 erkennbar, resultieren beim Deinken der Farben Cyan und Magenta jeweils 20 negative Score-Punkte, bei den Farben Gelb und

Schwarz jeweils 20 positive Score-Punkte. Eliminiert man den Farbort aus den Deinkingergebnissen, entsteht Abb. 19.

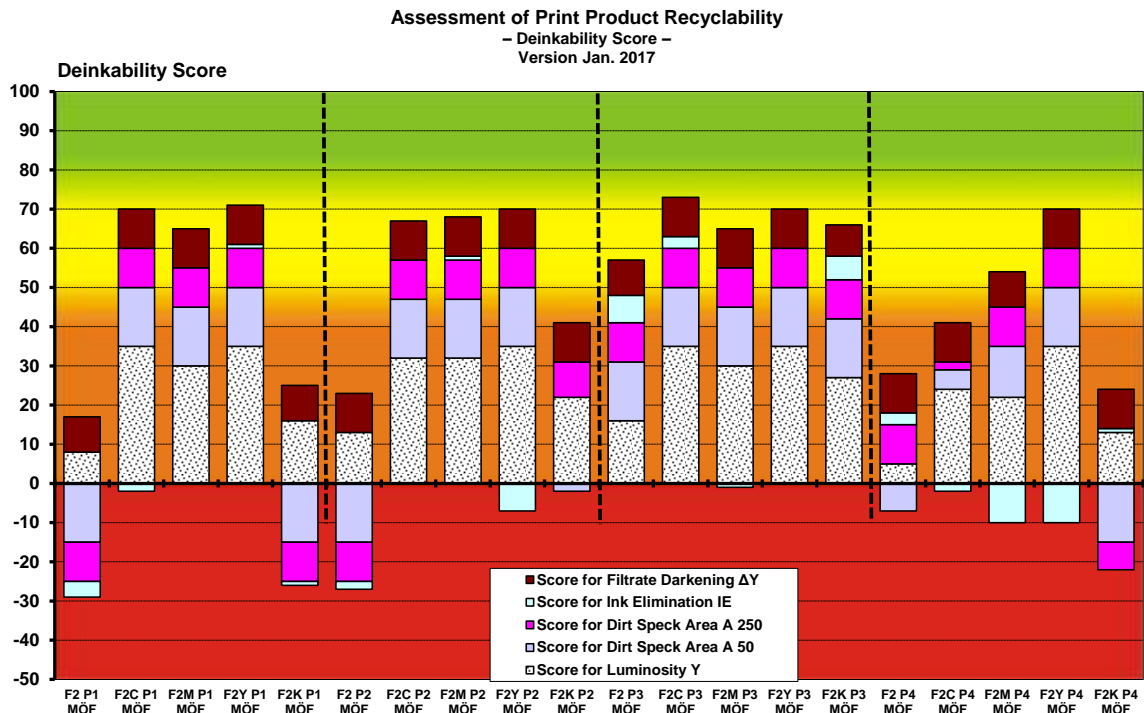


Abb. 19: Deinkingergebnisse für Druckmuster der Einzelfarben von MÖF F2 auf den 4 verschiedenen Papieren mit Eliminierung des Farborts a*.

Für die Auswertung der Ink Elimination der Einzelfarben hätte man auch die optimale Wellenlänge für die jeweilige Farbe heranziehen können. Dies ist hier nicht erfolgt, um bei der Bewertung möglichst nah an den Ergebnissen des Vierfarbdrucks zu bleiben. Die Hellbezugswerte der Einzelfarben sind in jedem Fall höher als die Ergebnisse des Vierfarbdrucks. Dies ist darauf zurückzuführen, dass im Vierfarbdruck insgesamt eine deutlich höhere Druckfarbenmenge auf dem Papier aufgetragen wurde als bei den 4 einzelnen Farben. Insbesondere, wenn beim Vierfarbdruck mehrere Farbpartikel übereinander gedruckt werden, wird die Helligkeit der deinkten Papiere negativ beeinflusst. In Abb. 20 sind die undeinkten und deinkten Labor-/Nutschenblätter des Deinkingversuchs der 4 Einzelfarben dargestellt.



Abb. 21: Undeinkte (links oben) und deinkte (rechts oben) Nutschenblätter sowie Laborblätter (unten) und Filter (mitte) des Deinkingversuchs vom Einzelfarbdruck von MÖF F2 auf Papier P1.

Betrachtet man die entstandenen Säulen in Abb. 19, fällt zumindest bei Papier P1 auf, dass das Bild beim Vierfarbdruck dem des Schwarzdruckes ähnlich ist. Aus den Ergebnissen

könnte man schließen, dass der Schwarzanteil der Farbe (der in der vorliegenden Druckform auch mit realistischen Farbauftragsmengen gegenüber der Standard-Druckform angedruckt wurde) ursächlich für die unbefriedigenden Ergebnisse für den Austrag der großen und kleinen Schmutzpunkte ist. Bei den 3 Buntfarben liegt dagegen ein guter Austrag der kleinen und großen Schmutzpunktartikel vor.

Bei den anderen Papieren ist dieser Analogieschluss aus den Ergebnissen des Vierfarbdrucks im Vergleich zum Schwarzdruck nicht möglich. Die schlechte Entfernung der Schmutzpunkte der Farbe 2 auf Papier 2 ist durch die Ergebnisse des Schwarzanteils zunächst nicht zu erklären.

Die Ergebnisse der Druckmuster auf Papier 4 sind ebenfalls nicht eindeutig. Hier zeigt die Schwarzfarbe unbefriedigende Ergebnisse für den Schmutzpunktaustrag, der in diesem Maße beim Vierfarbdruck nicht gemessen wurde.

Weitere Untersuchungen zu den Einflussfaktoren der Deinkingparameter hatten die Variation der Zerfaserungszeit, -stoffdichte,- temperatur sowie der Chemikalienrezeptur zum Inhalt. Diese Versuche wurden mit den beiden nicht deinkbaren Kombinationen aus Druckfarbe F2/Papier P4 und F4/Papier P4 durchgeführt, also den Mustern mit den Problemen beim Austrag der kleinen Schmutzpunkte.

Aus Gründen der Kapazitäten im Drucktechnikum und der Verfügbarkeit bzw. der erforderlichen Chargengleichheit bei den Druckfarben mussten für diese Untersuchungen allerdings Druckmuster verwendet werden, die bereits 16 Monate lang am PMV gelagert wurden. In Abb. 21 sind die Ergebnisse der Parametervariation am Beispiel des Druckmusters F2/P4 dargestellt.

Dabei wurde links das Ergebnis des Deinkingversuchs des frischen Druckmusters (nach Alterung gemäß INGEDE 11) dargestellt. In den folgenden Versuchen wurde jeweils nur ein Parameter gegenüber dem Standardverfahren geändert, also entweder die Chemikalienrezeptur, die Zerfaserungszeit, die Zerfaserungsstoffdichte oder die Temperatur bei der Zerfaserung.

- Die Chemikalienrezeptur wurde in den Stufen 1 (Natriumhydroxid und Natriumsilicat um 33 % erhöht) und 2 (Natriumhydroxid und Natriumsilicat um 66 % erhöht gegenüber Standard) variiert,
- die Zerfaserungszeit von 20 min in der Standardvorgehensweise auf 25 min bzw. 30 min.
- Die Zerfaserungsstoffdichte wurde von 15 % auf 10 % reduziert und
- ein Versuch durchgeführt, in dem die Zerfaserungstemperatur auf 60 °C statt 45 °C angehoben wurde.

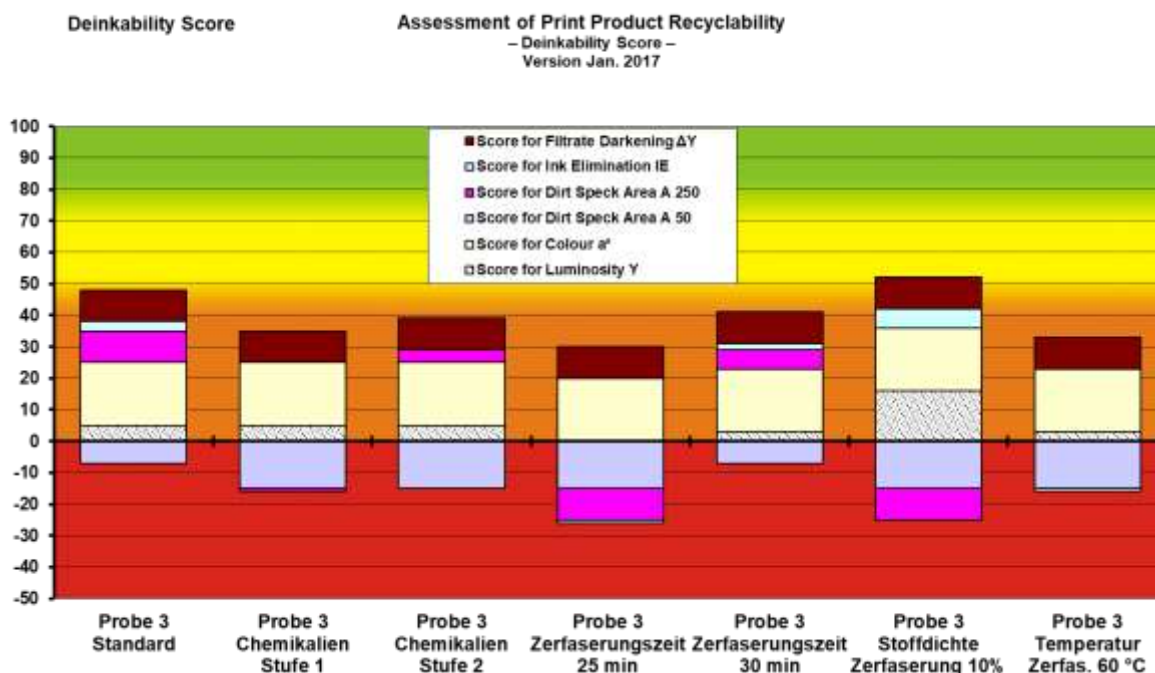


Abb. 21: Deinkingergebnisse der Druckmuster F2/P4 (Probe 3) nach Parametervariation beim Deinking.

In Abb. 22 sind die Ergebnisse für die Parametervariation beim Deinken des Musters F4/P4 enthalten. Für den Versuch mit der erhöhten Zerfaserungstemperatur war nicht mehr genügend Material vorhanden.

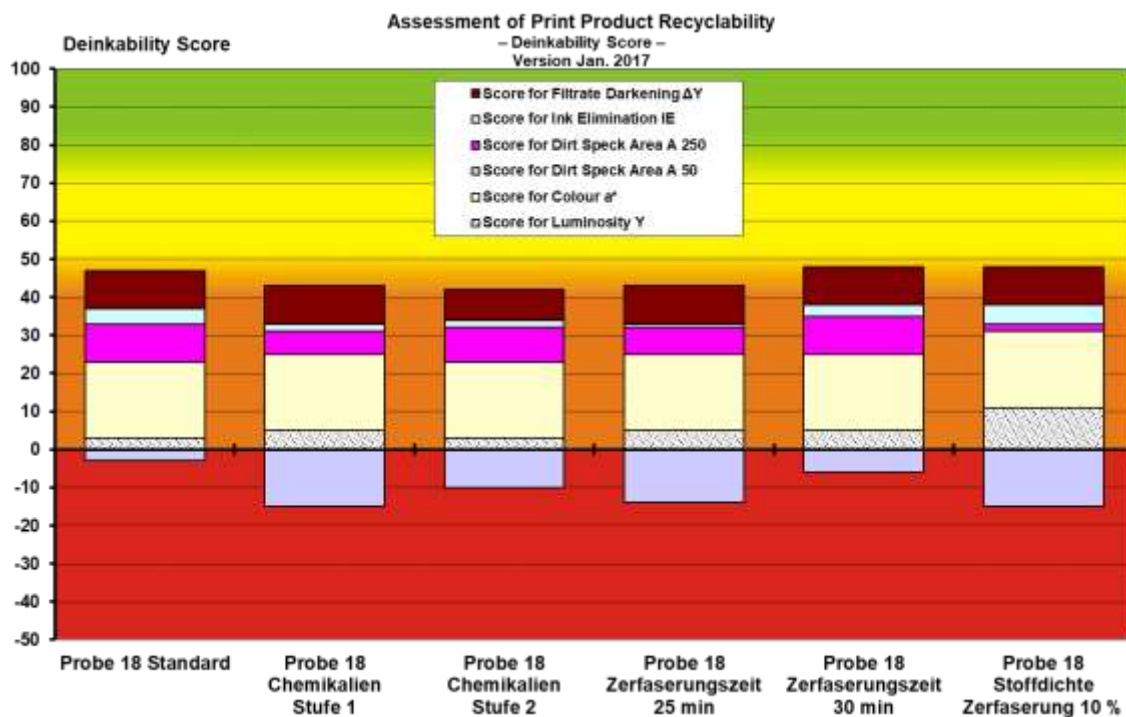


Abb. 22: Deinkingergebnisse der Druckmuster F4/P4 (Probe 18) nach Parametervariation beim Deinking.

Die Ergebnisse lassen sich folgendermaßen zusammenfassen:

- Die lange Lagerdauer von 16 Monaten schlägt sich grundsätzlich in einer insgesamt schlechteren Deinkbarkeit (Proben F2/P4 und F4/P4) aller Versuchsvarianten nieder, insbesondere zu Lasten der Schmutzpunktfläche. Erklärt werden kann dies mit der Alterung von Druckfarben und Papier, was sich auch in einer deutlich schlechteren Ausbeute aller alten Druckerzeugnisse niederschlägt (Holzstofffasern werden mit zunehmendem Alter spröder, vergilben, werden hydrophober und flotieren besser, wodurch die Ausbeute schlechter wird).
- An die Ergebnisse der Ausgangsprobe kommen noch am ehesten die beiden Varianten mit der um 10 min verlängerten Zerfaserungszeit und der reduzierten Zerfaserungsstoffdichte heran.
- Auffallend ist bei beiden Mustern, dass die zerfaserten undeinkten Proben aller Varianten eine höhere Helligkeit als der Standardversuch aufweisen. Nach dem Deinken hat insbesondere die Variante mit niedrigerer Zerfaserungsstoffdichte eine höhere Helligkeit, was mit Blick auf den Gesamt-Score nicht unbedingt zu erkennen ist.
- Für a^* und ΔY wird für alle Proben und Varianten immer die volle Punktzahl erreicht (bis auf eine Ausnahme), so dass die Variationen auf diese beiden Parameter keinen Einfluss haben.
- Der größte Einfluss wird auf die Schmutzpunktfläche ausgeübt.

5.2.4 Untersuchungen zum Einfluss der Standzeit der Farbe auf Deinkbarkeit

Aus Voruntersuchungen und Erfahrungen der Druckereien ist bekannt, dass das Alter der Druckfarbe einen Einfluss auf die verfahrenstechnischen Parameter der Druckfarbe hat. Aus diesem Grund wurde untersucht, wie sich das Deinkingverhalten des Druckmusters auf Papier 1 und Papier 2 nach längerer Standzeit der mineralölfreien Druckfarbe F1 ändert. Die Ergebnisse sind Abb. 23 zu entnehmen.

Die Druckfarben wurden in den verschlossenen Gebinden in der Versuchsdruckerei der Fogra bei konstant 20°C über einen Zeitraum von ca. 15 Monaten gelagert. Nach diesem Zeitraum wurden die Gebinde geöffnet und die Druckfarben mit der Bogenoffsetmaschine angedruckt. Die Druckfarben wiesen keine Haut oder sonstige Veränderungen wie beispielsweise Entmischung auf. Das drucktechnische Verhalten der gealterten Druckfarbe war vergleichbar mit dem der frischen Druckfarbe. Somit war die Herstellung von Druckprodukten mit den gealterten Druckfarben problemlos möglich.

Sowohl auf Papier 1 als auch auf Papier 2 zeigt das Druckmuster mit der älteren Farbe ein signifikant besseres Deinkingverhalten als das Druckmuster mit der mit der frischen Druckfarbe. Während das Druckmuster auf Papier 2 mit der ca. 1 Jahre alten Farbe gut deinkbar ist (Score: 85 Punkte), zeigt die neue Farbe im Deinkingversuch Einbußen beim Hellbezugswert und der Ink Elimination. Bei dem Druckmuster auf Papier 1 verhält es sich ähnlich, allerdings ist das Deinkingergebnis mit einem Score von 74 Punkten beim Druckmuster mit der alten Druckfarbe auf Papier 1 ebenfalls wegen Einbußen in Hellbezugswert und Ink Elimination nicht so gut wie auf Papier 2. Das Druckmuster mit der neuen Druckfarbe auf

Papier 2 zeigt dann noch schlechtere Werte bei den beiden o. g. Parametern, so dass dieses Muster mit einem Deinking Score von 60 Punkten insgesamt nur als bedingt geeignet zum Deinking eingestuft wird.

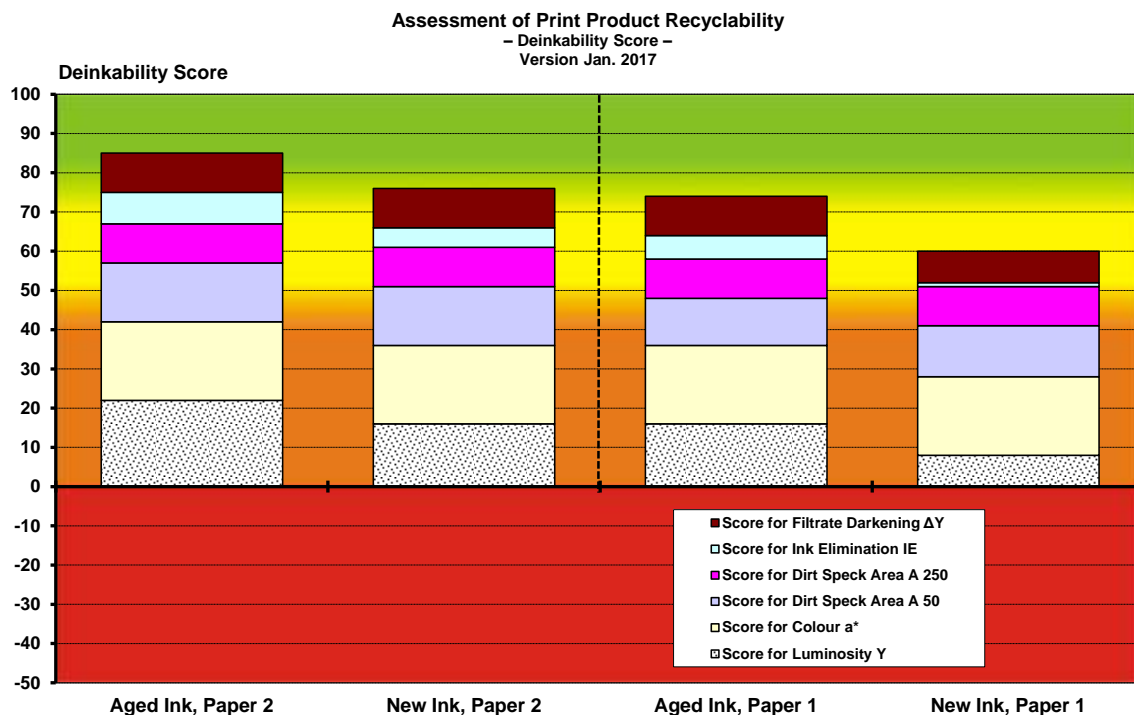


Abb. 23: Deinkbarkeit von Druckmustern der mineralölfreien Druckfarbe F1 auf Papier 1 und 2 mit neu produzierter und ca. 1 Jahr alter Druckfarbe.

5.2.5 Vergleich Rollenoffset-/Bogenoffsetdruck

Die Ergebnisse der Kombination Papier 1 und Druckfarbe 1 konnten zusätzlich zu dem Bogenoffset-Druck im Technikum mit Versuchen an einer Zeitungsdruckmaschine ergänzt werden. In Abb. 24 sind die Deinkingergebnisse der Druckversuche dargestellt. Auf der linken Seite der Abbildung finden sich die Ergebnisse des Drucks mit der mineralölfreien Farbe 1 aus dem Rollenoffset- und der Bogenoffsetdruck. Unter Berücksichtigung der Abweichungen, die aus den Flotationsversuchen und den Messunsicherheiten der einzelnen Parameter resultieren, sind die Deinkingergebnisse nahezu deckungsgleich. Beide Muster sind mit Deinkingscores von 89 und 87 gut deinkbar, wobei es beim Hellbezugswert und der Ink Elimination geringfügige Abweichungen gibt. Offensichtlich haben die Unterschiede, die sich aus den Druckbedingungen in den verschiedenen Druckmaschinen ergeben, keinen signifikanten Einfluss auf das Deinkingergebnis. Rechts ist im Vergleich dazu das Ergebnis des Rollenoffsetdrucks mit der Kombination Papier 1 mit konventioneller Druckfarbe 1 dargestellt. Bedingt durch den deutlich höheren Score für den Hellbezugswert erreicht dieses Muster einen Deinkingscore von 99, die anderen Parameter sind auf vergleichbarem Niveau wie die Drucke mit der mineralölfreien Farbe.

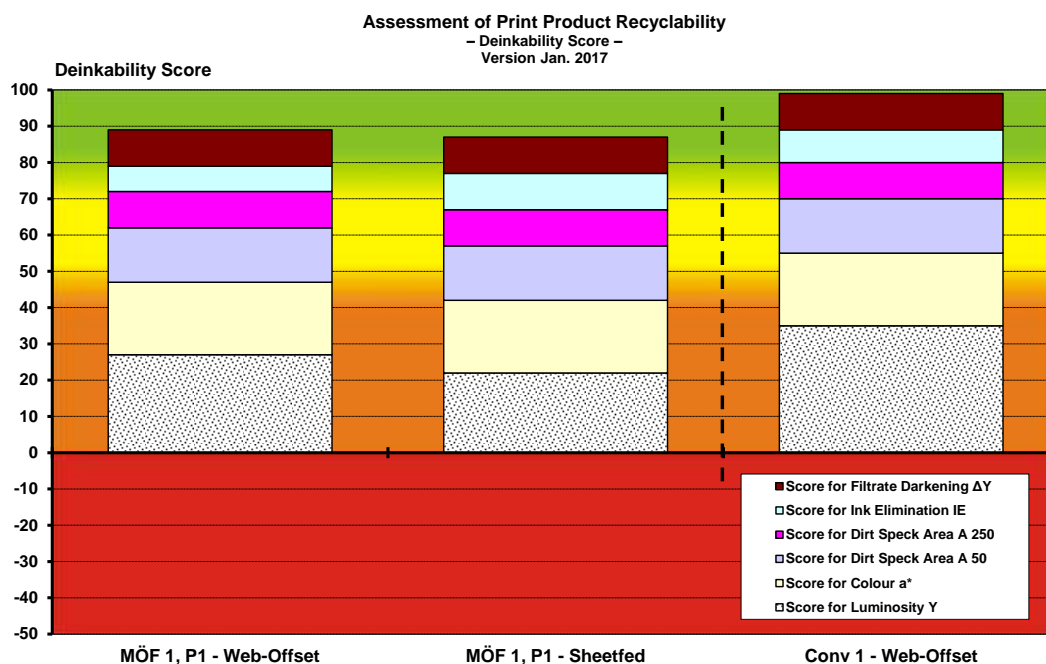


Abb. 22: Exemplarische Deinkbarkeit von Druckerzeugnissen mit Papier 1 im Bogen- und Rollenoffsetdruck.

6 Mineralölfreiheit

Die bisherigen Ergebnisse der Untersuchungen zur Mineralölfreiheit haben gezeigt [26], dass der Nachweis der Anforderungen der Vergabekriterien für den Blauen Engel nach DE UZ 195 [16] im Hinblick auf die Mineralölfreiheit (Abwesenheit von MOSH und MOAH im Kettenlängenbereich C20 bis C35) bei den bisher entwickelten mineralölfreien Zeitungsdrukfarben nicht sicher geführt werden konnte. Ob die erhöhten Konzentrationen an Mineralölkohlenwasserstoffen in den Druckfarben und Druckerzeugnissen aus Kontaminationen der Druckfarbe durch mineralöhlhaltige Farbsysteme in den Behältern, Rohren, Tanks, etc. der Farbhersteller oder Druckmaschinen resultiert oder auch eine analytische Problemstellung die Ursache ist (Fehlinterpretation durch Harzbestandteile und andere Inhaltsstoffe in den Druckfarben), konnte nicht abschließend geklärt werden. Daher wurden diese Untersuchungen an den aktuellen Farbserien der 4 Druckfarbenhersteller wiederholt.

6.1 Messmethode

Folgende Anforderungen legt die DE-UZ 195 bezüglich der Mineralölfreiheit von Druckfarben im Coldset-Offset-Druck fest:

- Von den aliphatischen Kohlenwasserstoffen dürfen als konstitutionelle Bestandteile nur Stoffe der Kettenlänge C10 bis C20 eingesetzt werden; zusätzlich dürfen die folgenden hochmolekularen Verbindungen ohne Löseeigenschaften eingesetzt werden, wenn sie eine Kohlenstoffzahl $C > 35$ aufweisen und der Anteil mit Kohlenstoffzahl C20 bis C35 max. 5 % beträgt: mikrokristalline Wachse, Vaseline, Polyolefin-,

Paraffin- oder Fischer-Tropsch-Wachse.

- Zur Bedruckung von Erzeugnissen dürfen nur Druckfarben eingesetzt werden, in denen als konstitutionelle Bestandteile weniger als 0,1 Gew.-% aromatische Kohlenwasserstoffe aus Mineralöl verwendet werden.

Im Unterschied zu den vorangegangenen Projekten [26, 27] wurden im vorliegenden Projekt keine bedruckten Papiere, sondern nur die Druckfarben selbst (vor dem Andruck) auf MOSH und MOAH untersucht, da die Anforderungen der Mineralölfreiheit nach den Vergabekriterien des Blauen Engel (DE-UZ 195) nur für die Druckfarben selbst gelten. Es wurden alle 4 im Projekt eingesetzten Farbsysteme (alle von unterschiedlichen Herstellern), einzeln in den Farben Cyan, Magenta, Gelb und Schwarz nach der Referenzmethode des BfR [28] in den Kettenlängenbereichen C10A bis C20E sowie C20E bis C35E untersucht und bewertet. Die in [29] enthaltenen Hinweise zur Interpretation der Chromatogramme und zur Untersuchung von Druckfarben wurden berücksichtigt. Abb. zeigt die Methode zur MOSH-/MOAH-Untersuchung in schematischer Form.

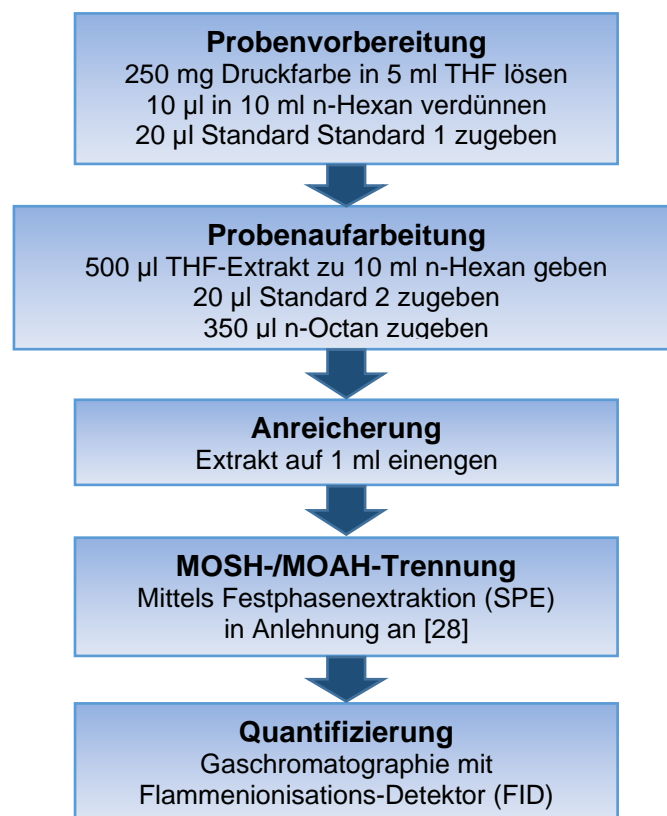


Abb. 25: Schematische Darstellung der Mineralöl-(MOSH-/MOAH-) Bestimmung in Druckfarbe in Anlehnung an [28].

In Abb. 26 ist ein typisches Chromatogramm der Untersuchung der MOAH-Fraktion einer mineralölfreien Offset-Coldset-Druckfarbe vor dem Andruck dargestellt. Es enthält die

scharfen Peaks, die aus den zugegebenen internen Standards resultieren, und einen breit gezogenen Berg (sog. „Hump“) mit wenigen aufgesetzten Einzelpeaks. Die Interpretation der Lage dieses Bergs, der Peakform, der Kohlenstoffanzahl des Peakmaximums und der Peakflanken erfordert viel Erfahrung, ist aber unbedingt erforderlich, um das Vorhandensein von Mineralölverbindungen sicher gegen falsch positive Signale anderer Stoffe, z. B. Harze, abzugrenzen.

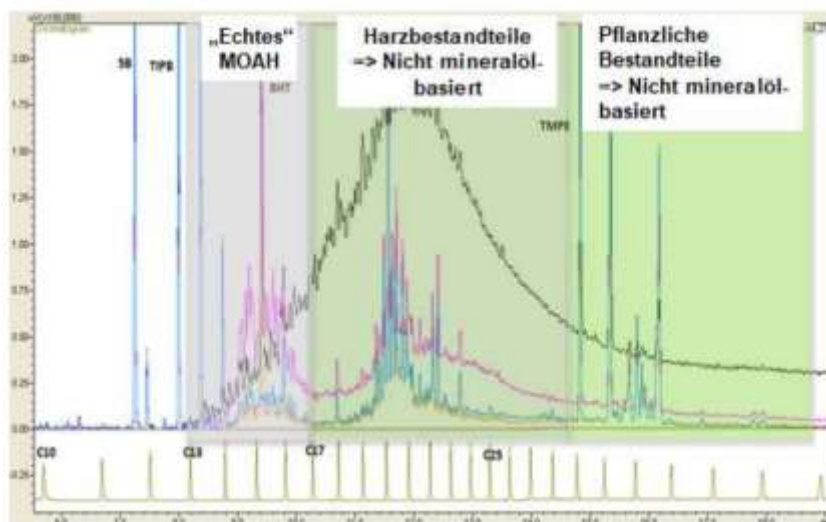


Abb. 26: Chromatogramm der MOAH-Fraktion einer Druckfarbe [Quelle: eigene Darstellung Moritz J. Weig GmbH & Co. KG, aus [26]].

Üblicherweise eluieren bei den hier untersuchten pflanzenölbasierten Zeitungsdruckfarben die „echten MOAH“ im Bereich C13 bis C17, im Bereich von C17 bis C25 Harzbestandteile (nicht mineralölbasiert) und von C26 bis C30 pflanzliche Bestandteile (nicht mineralölbasiert). Allerdings sind nicht in jeder mineralölfreien Druckfarbe alle Bestandteile enthalten, die Peakberge können sich auch überschneiden, so dass die Interpretation und Quantifikation äußerst komplex ist. Der Abzug von Peakspitzen und Signalen von Stoffen, die nicht zu den MOAH gehören, ist in der BfR-Methode ausdrücklich vorgesehen [29].

6.2 Ergebnisse

Die Chromatogramme der untersuchten Druckfarben wiesen im Wesentlichen die oben genannten Merkmale auf und konnten dementsprechend nach dem üblichen Schema ausgewertet werden. Eine Besonderheit fiel bei der Auswertung des MOAH-Chromatogramms der Farbserie 3 auf. Aufgrund des hohen Anteils an MOSH-Verbindungen im Extrakt der Druckfarbe ist die MOSH-/MOAH-Trennung nicht vollständig verlaufen, so dass im Chromatogramm der MOAH-Verbindungen ein deutlicher Durchbruch an MOSH-Verbindungen erkennbar war. In einem neuen Ansatz wurde daraufhin die unzureichend getrennte MOSH- und MOAH-Fraktion einer zusätzlichen Trennung unterzogen und die MOSH damit aus der MOAH-Fraktion eliminiert (Abb. 277).

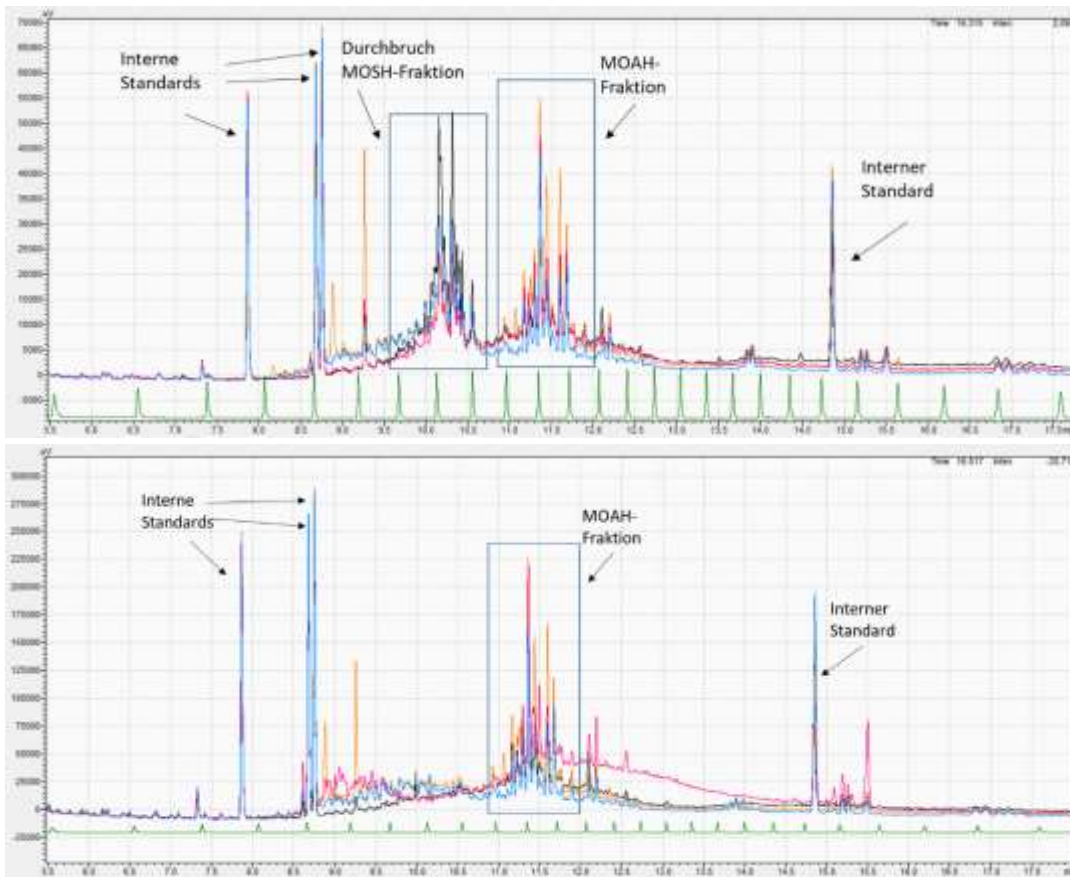


Abb. 27: MOAH-Chromatogramm Farbserie 3 nach erster MOSH-/MOAH-Trennung (oben) und nach zusätzlicher MOSH-/MOAH-Trennung (unten) [Quelle: eigene Darstellung Moritz J. Weig GmbH & Co. KG / PMV].

In den beiden nachfolgenden Tabellen sind die Messwerte für die Bestimmung der MOSH- und MOAH-Verbindungen der relevanten Kohlenstoff-Kettenlängen zusammengestellt. Die Bezeichnungen der Kettenlängen mit A bedeuten Anfang des Peaks; E heißt Ende des Peaks. Alle Werte sind angegeben in % (Massenanteil der jeweiligen Mineralölfraction bezogen auf die Masse der Druckfarbe). Ihnen liegt die desintegrierte Fläche des Signals im Chromatogramm in den jeweiligen Retentionszeitbereichen zugrunde, wobei die aufsitzenden Peaks und ggf. Signale anderer Stoffgruppen im Chromatogramm abgezogen wurden.

Tab. 7: Massenanteile der MOSH-Fractionen in den Druckfarben in [%]. A bezeichnet den Integralbeginn am Anfang des Peaks, E das Integralende am Ende des entsprechenden Peaks.

Farbserie	Integralbereich	Cyan	Magenta	Gelb	Schwarz
1	C10A-C20E	2,1	2,8	1,9	2,0
	C20E-C35E	1,7	2,3	1,8	5,3
2	C10A-C20E	1,2	1,5	1,1	1,2
	C20E-C35E	0,6	1,5	0,9	0,1
3	C10A-C20E	10,5	7,0	9,7	6,8
	C20E-C35E	0,7	0,9	0,8	0,9
4	C10A-C20E	0,5	0,5	0,4	0,5
	C20E-C35E	0,0	0,0	0,0	0,1

Tab. 8: Massenanteile der MOAH-Fractionen in den Druckfarben in [%]. A bezeichnet den Integralbeginn am Anfang des Peaks, E das Integralende am Ende des entsprechenden Peaks.

Farbserie	Integralbereich	Cyan	Magenta	Gelb	Schwarz
1	C10A-C20E	0,5	0,5	0,5	0,5
	C20E-C35E	0,6	0,7	0,6	1,7
	Σ MOAH_{C10-C35}	1,1	1,2	1,1	2,2
2	C10A-C20E	0,2	0,3	0,3	0,2
	C20E-C35E	0,2	0,4	0,3	0,1
	Σ MOAH_{C10-C35}	0,4	0,7	0,6	0,3
3	C10A-C20E	0,4	0,3	0,4	0,4
	C20E-C35E	0,1	0,4	0,2	0,2
	Σ MOAH_{C10-C35}	0,5	0,7	0,6	0,6
4	C10A-C20E	0,1	0,1	0,1	0,1
	C20E-C35E	0,1	0,1	0,1	0,1
	Σ MOAH_{C10-C35}	0,2	0,2	0,2	0,2

In allen Druckfarben sind MOSH C10A-C20E messbar, aber in sehr unterschiedlichem Umfang. Die Anteile variieren zwischen 0,4 - 0,5 % in der Farbserie 4 bis zu 6,8 - 10,5 % in den Einzelfarben der Farbserie 3. In den Vergabekriterien reglementiert sind die MOSH der Kettenlänge C20 bis C35 mit max. 5 % als Bestandteile zugelassener Wachse. Drei Farbserien weisen mit Massenanteilen von 0 bis 1 % sehr geringe Konzentrationen dieser MOSH-Fraktion auf. In der Farbserie 1 wurden mit 1,7 bis 2,3 % in den Buntfarben und 5,3 % bei der schwarzen Farbe signifikant höhere Werte gemessen.

Für den Einsatz von MOAH als konstitutionelle Bestandteile der Offset-Coldset-Druckfarben gelten in den Vergabekriterien mit einem maximal zulässigen Massegehalt von 0,1 % strenge Vorgaben, die auch hohe Herausforderungen an die Analytik stellen. In der Farbserie 4 sind die als MOAH gemessenen Stoffe in den beiden Fraktionen in Konzentrationen um jeweils 0,1 % (gesamt 0,2 %) und damit im Bereich der Bestimmungsgrenze des Messverfahrens enthalten. In den anderen drei Farbserien wurden MOAH-Konzentrationen (Summe der beiden Fraktionen) von 0,3 % bis 1,2 % gemessen. Lediglich die schwarze Farbe der Farbserie 1 weist mit 2,2 % MOAH, davon 1,7 % in der Kettenlänge C20E bis C35E höhere Werte auf. Laut der Angaben der Druckfarbenhersteller werden in den mineralölfreien Druckfarben nur Öle eingesetzt, die gemäß den Vergabekriterien der DE-UZ 195 zulässig sind. Demnach sind die hier gemessenen Werte, insbesondere im Bereich der MOAH-Verbindungen, eher als Verunreinigung in den Produktions-, Abfüll- und Transportsystemen der Farben anzusehen, die nach oberflächlicher Reinigung im Wesentlichen immer noch für konventionelle, mineralöhlhaltige Farben eingesetzt werden. Außerdem ist insbesondere die MOAH-Messung durch das Vorhandensein von Harzbestandteilen und anderen Bindemitteln sowie anderen pflanzlichen Bestandteilen in der Druckfarbe überlagert, so dass die Messung nicht so zuverlässig und präzise ist, wie der Messwert dies vielleicht vortäuscht.

In 3 der untersuchten 4 Farbserien wurden keine signifikanten Unterschiede im MOSH-/MOAH-Gehalt zwischen den Buntfarben und der schwarzen Druckfarbe gemessen. Lediglich die Druckfarbenserie F1 wies bei der Schwarzfarbe im Bereich der MOSH C20E bis C35E und MOAH C20E bis C35E etwa dreimal so hohe Messwerte auf wie die Buntfarben. Zwei der 4 Farbserien waren auch Bestandteil der Untersuchungen in [26], sind seitdem aber weiter entwickelt worden. Der Vergleich des MOSH-/MOAH-Gehaltes der Druckfarben der Farbserien 1 und 3 sind Abb. 28 zu entnehmen.

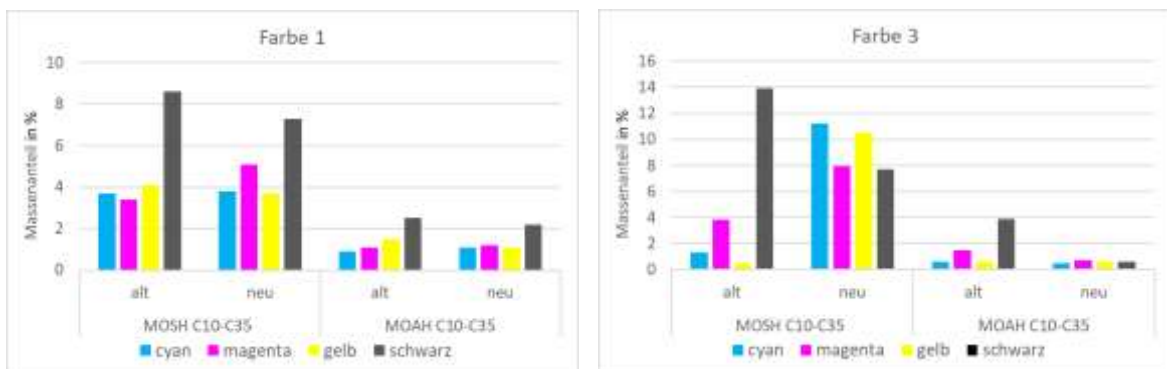


Abb. 28: Darstellung der MOSH- und MOAH-Anteile in den Druckfarben aus dem Forschungsvorhaben für das Bundesumweltamt [26] und dem aktuellen Forschungsprojekt.

In der Farbe 1 sind die MOSH-/MOAH-Anteile auf gleichem Niveau wie in der vorherigen Untersuchung. Die Messwerte für die MOSH-Verbindungen in der aktuellen Farbe 3 sind tendenziell höher geworden, allerdings sind die MOAH-Werte in der neu entwickelten Farbe 3 in allen 4 Einzelfarben sehr gering und signifikant gesunken im Vergleich zu der früheren Untersuchung.

Im Folgenden soll der Beitrag der Mineralöle bzw. der Stoffe, die durch die Messmethode als Mineralöle angegeben werden, für den Altpapierkreislauf bewertet werden. Dafür soll zunächst die Menge der Tageszeitungen berücksichtigt werden, die in Deutschland im Wesentlichen im Coldset Offset-Druck hergestellt werden. Dazu sollen die vom BDZV veröffentlichten Daten zur Anzahl verkaufter Tageszeitungen im 2. Quartal 2023 herangezogen werden (siehe Abb. 29).

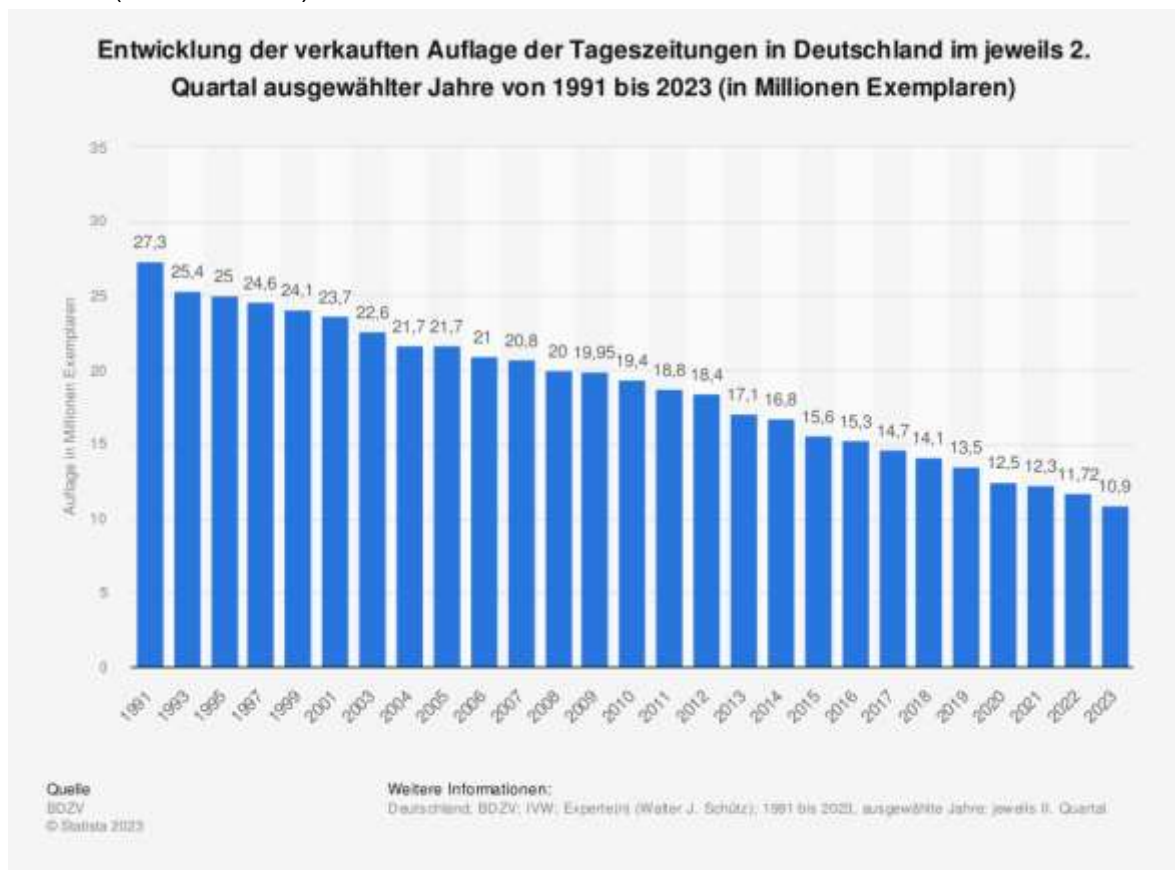


Abb. 29: Entwicklung der verkauften Tageszeitungen im 2. Quartal ausgewählter Jahre zwischen 1991 und 2023 [30]

Nach diesen Angaben wurden im 2. Quartal 2023 in Deutschland 10,9 Mio. Tageszeitungen verkauft, das entspricht ca. 43 Mio. Tageszeitungen im Jahr 2023. Im Durchschnitt der letzten 32 Jahre fiel die Zahl an verkauften Tageszeitungen um ca. 0,51 Mio. pro Quartal, das entspricht ca. 2 Mio. verkauften Tageszeitungen pro Jahr. Geht man von dem hypothetischen Fall aus, dass eine Tageszeitung im Durchschnitt 150 g wiegt und die Tageszeitungen in Deutschland zu 100 % wieder in das Altpapier gelangen, hätte man im Jahr 2023 mit einem Eintrag von ca. 43 Mio. Exemplaren x 0,15 kg = 6,45 Mio. kg = 6.450 Tonnen Alt-Tageszeitungen zu rechnen. Unter der Annahme, dass die Druckfarbe ca. 3 % der Masse der Tageszeitung ausmacht, wären das im Jahr 2023 ca. 193,5 Tonnen Druckfarbe im Altpapiereintrag. Bei den höchsten gemessenen Anteilen an MOSH und MOAH in der Druckfarbe in diesem Projekt (worst case-Betrachtung mit 10 % MOSH (C10 bis C35) und 1 %

MOAH (C10 bis C35)) wären das 19,4 Tonnen MOSH und 1,94 Tonnen MOAH, die ins Altpapier gelangen könnten. Bezogen auf die Gesamtmenge an ca. 17,0 Mio. Tonnen Altpapier, die in Deutschland pro Jahr für die Papierproduktion verbraucht werden (Daten für 2022) [31], läge der durchschnittliche MOSH/MOAH-Eintrag durch die Tageszeitungen in das Altpapier bei ca. 1,1 mg/kg MOSH und 0,1 mg/kg MOAH. Für die kommenden Jahre ist mit einer fallenden Tendenz zu rechnen, da der Anteil an Zeitungen im Altpapier weiter sinken wird.

Analoge Berechnungen für Wochenzeitungen, die mit vergleichbaren Druckverfahren/-farben hergestellt werden und mit ähnlicher Quote wie die Tageszeitungen ins Altpapier gelangen sollten, würden bei einem jährlichen Verkauf von 6,68 Mio. Exemplaren [32] mit beispielhaften 450 g je Exemplar zu einem zusätzlichen Eintrag von 3.006 Tonnen bedruckten Zeitungen in das Altpapier führen. Unter Berücksichtigung der getroffenen Annahmen für den MOSH und MOAH-Gehalt bedruckter Tageszeitungen wäre mit den Wochenzeitungen ein zusätzlicher durchschnittlicher Eintrag von 0,5 mg MOSH pro kg Altpapier und 0,05 mg MOAH je kg Altpapier verbunden.

Sollten durch zukünftige regulatorische Entwicklungen die mineralöhlhaltigen Zeitungsdruckfarben immer stärker durch mineralölfreie Zeitungsdruckfarben ersetzt werden, ist der Anteil an Verunreinigungen, der jetzt noch im Versuchsstadium entwickelten und zum Einsatz gekommenen pflanzenölbasierten Farben weiter rückläufig.

Bei der Einordnung dieser Ergebnisse ist weiterhin zu berücksichtigen, dass sich die MOSH/MOAH-Verbindungen aufgrund ihres hohen Dampfdruckes nicht signifikant im Altpapierkreislauf anreichern. Durch die Trocknung reduziert sich die Konzentration an Mineralölen im Papierherstellungsprozess um ca. 30 %. Ein überdurchschnittlich hoher Teil der Tageszeitungen ist in der Altpapiersorte 1.11.00 (Deinkingware, vgl. DIN EN 643:2014) enthalten und wird im Rahmen der Druckfarbenentfernung in der Altpapieraufbereitung (Deinking) um weitere 50...60 % entfrachtet (Quelle: Eigene Untersuchungen).

7 Literaturverzeichnis

- [1] Europäische Kommission:
TRIS Datenbanken: Zweiundzwanzigste Verordnung zur Änderung der Bedarfsgegenstände-Verordnung.
Notifizierungsnr. 2020/510/D.,
https://ec.europa.eu/growth/tools-databases/tris/de/index.cfm/search/?trisation=search_detail&year=2020&num=510&mLang=de&CFID=1223322&CFTOKEN=7a61fe211c50c1a6-A43FC1AE-0C62-EC48-BA0DA678486619A2.
Abgerufen am 25.08.2020

- [2] Bundesinstitut für Risikobewertung:
BfR-Mitteilung 035/2023 vom 27. Juli 2023: Neue EFSA-Risikobewertung: Einige Mineralöl-Rückstände in Lebensmitteln bleiben gesundheitlich problematisch.
<https://www.bfr.bund.de/cm/343/neue-efsa-risikobewertung-einige-mineraloel-rueckstaende-in-lebensmitteln-bleiben-gesundheitlich-problematisch.pdf>.
Abgerufen am 30.07.2023
- [3] AGRAPA:
Fortschreibung der Selbstverpflichtung für eine Rücknahme und Verwertung gebrauchter graphischer Papiere.
https://www.agrapa.de/fileadmin/0001-Gemeinsame-Dateien/Fortschreibung_AGRAPA-Selbstverpflichtung_2023.pdf
Stand: 20.04.2023
- [4] N.N.:
<https://www.circular-economy-initiative.de/>;
Abgerufen am 22.06.2023
- [5] EFSA Panel on Contaminants in the Food Chain (CONTAM):
Scientific Opinion on Mineral Oil Hydrocarbons in Food. EFSA Journal 2012;10(6):2704. [185 pp.] doi:10.2903/j.efsa.2012.2704. www.efsa.europa.eu/efsajournal
- [6] WWF:
PAK, POSH, MOSH, MOAH Mineralölrückstände in Lebensmitteln - mögliche Ursachen,
Studie 2017
- [7] STÄHLE, S:
MOSH/MOAH - Mineralölübergänge auf Lebensmittel. Informationen zum Sachstand Lebensmittelverband Deutschland (ehem. BLL), 2015
<https://www.lebensmittelverband.de/de/verband/positionen/bll-stellungnahme-sachstand-mineraloel>. Abgerufen am 26.08.2020
- [8] Bundesinstitut für Risikobewertung:
Fragen und Antworten zu Mineralölbestandteilen in Lebensmitteln, Aktualisierte FAQ des BfR vom 12. Dezember 2017.
https://www.bfr.bund.de/de/fragen_und_antworten_zu_mineraloelbestandteilen_in_lebensmitteln-132213.html. Abgerufen am 24.08.2020
- [9] Bundesinstitut für Risikobewertung:
Fragen und Antworten zu Mineralölbestandteilen in Lebensmitteln, Aktualisierte FAQ des BfR vom 31. Juli 2023. <https://www.bfr.bund.de/cm/343/fragen-und-antworten-zu-mineraloelbestandteilen-in-lebensmitteln.pdf>. Abgerufen am 01.08.2023

- [10] PACK, E. C.; JANG, D. Y.,CHA, M. G. et al:
Potential for short-term migration of mineral oil hydrocarbons from coated and uncoated food contact paper and board into a fatty food simulant
Food Additives & Contaminants: Part A, DOI: 10.1080/19440049.2020.1730985, 2020
- [11] CANAVAR, Ö., KAPPENSTEIN, O.; LUCH, A.;
The analysis of saturated and aromatic mineral oil hydrocarbons in dry foods and from recycled paperboard packages by online HPLC–GC–FID,
Food Additives & Contaminants: Part A, DOI: 10.1080/19440049.2018.1543955, 2018
- [12] GRUBER, L.; FENGLER, R.; FRANZ, R. et al:
Leitlinien zur Abschätzung der MOSH/MOAH-Migration aus Verpackungen in Lebensmitteln mit dem Ziel der Minimierung; BLL, 2019
- [13] Deutsche Papierindustrie e.V.:
Papier 2023-Ein Leistungsbericht. https://www.papierindustrie.de/fileadmin/0002-PAPIERINDUSTRIE/07_Dateien/XX-LB/PAPIER2023-digital.pdf, Abgerufen am 22.06.2023
- [14] DIN EN 643:2014-11
Papier, Karton und Pappe - Europäische Liste der Altpapier-Standardsorten; Deutsche Fassung
- [15] STOLPER, P.:
Weiterentwicklung und Einsatz mineralölfreier Zeitungsdruckfarben im Zeitungsdruck,
Umweltbundesamt, Forschungskennzahl 3715313190
- [16] Umweltzeichen Blauer Engel. Vergabekriterien DE-UZ 195 Druckerzeugnisse. Ausgabe Januar 2021 Version 4. Online verfügbar unter <https://produktinfo.blauer-engel.de/uploads/criteriafile/de/DE-UZ%20195-202101-de%20Kriterien-V4.pdf> ;
Abruf am 22.07.2023
- [17] DIN 53521:1987-11
Prüfung von Kautschuk und Elastomeren; Bestimmung des Verhaltens gegen Flüssigkeiten, Dämpfe und Gase
- [18] DIN 53505:2000-08
Prüfung von Kautschuk und Elastomeren - Härteprüfung nach Shore A und Shore D

- [19] DIN ISO 1817:2016-11
Elastomere oder thermoplastische Elastomere - Bestimmung des Verhaltens gegenüber Flüssigkeiten
- [20] DIN ISO 7619-1:2012-02
Elastomere oder thermoplastische Elastomere - Bestimmung der Eindringhärte - Teil 1: Durometer-Verfahren (Shore-Härte)
- [21] DIN 53502
Prüfung von Elastomeren und mit Elastomeren beschichtete Gewebe; Probekörper, Richtlinien für die Herstellung
- [22] DIN ISO 23529
Elastomere - Allgemeine Bedingungen für die Vorbereitung und Konditionierung von Prüfkörpern für physikalische Prüfverfahren
- [23] INGEDE Method 11 „Assessment of print product recyclability – Deinkability test“. January 2018, 18 Seiten. Online verfügbar unter <https://www.ingede.com/ingindx/methods/ingede-method-11-2018.pdf>; Abruf am 24.06.2023
- [24] European Paper Recycling Council (EPRC): Assessment of Printed Product Recyclability - Deinkability Score. Issue 2, January 2017. Online verfügbar unter <https://www.paperforrecycling.eu>; Abruf am 30.07.2023
- [25] FAUL, A.:
Ungenügende Deinkbarkeit und ihre Konsequenzen. bvdM Treffpunkt Innovation, Berlin, 2018
- [26] STOLPER, P.:
Weiterentwicklung und Einsatz mineralölfreier Zeitungsdruckfarben im Zeitungsdruck, Umweltbundesamt, Forschungskennzahl 3715313190, Abschlussbericht 2021, UBA-Texte 99/2021. Online verfügbar unter <https://www.umweltbundesamt.de/publikationen/weiterentwicklung-einsatz-mineraloelfreier>; Abruf am 18.07.2023
- [27] STOLPER, P.:
Mineralölfreie Coldset-Druckfarben, Studie im Auftrag der Agrapa e. V. , Schlussbericht, München, Mai 2022.
- [28] Bundesinstitut für Risikobewertung (BfR): Bestimmung von Kohlenwasserstoffen aus Mineralöl (MOSH und MOAH) oder Kunststoffen (POSH, PAO) in Verpackungsmaterialien und trockenen Lebensmitteln mittels Festphasenextraktion und GC-FID. Online verfügbar unter <https://www.bfr.bund.de/cm/343/bestimmung-von-kohlenwasserstoffen-aus-mineraloel-oder-kunststoffen.pdf>; Abruf am 22.07.2023

- [29] Bundesinstitut für Risikobewertung (BfR) und Kantonales Labor Zürich: Messung von Mineralöl – Kohlenwasserstoffen in Lebensmitteln und Verpackungsmaterialien. Online verfügbar unter <https://www.bfr.bund.de/cm/343/messung-von-mineraloel-kohlenwasserstoffen-in-lebensmitteln-und-verpackungsmaterialien.pdf>; Abruf am 22.07.2023
- [30] BDZV: Entwicklung der verkauften Auflage der Tageszeitungen in Deutschland im jeweils 2. Quartals ausgewählter Jahre von 1991 bis 2023. Online verfügbar unter <https://de.statista.com/statistik/daten/studie/72084/umfrage/verkaufte-auflage-von-tageszeitungen-in-deutschland/>; Abruf am 29.07.2023
- [31] Die Papierindustrie e.V.: Kennzahlen Zellstoff- und Papierfabriken in Deutschland. Online verfügbar unter https://www.papierindustrie.de/fileadmin/0002-PAPIERINDUSTRIE/07_Dateien/1_Statistik/2022/PresseZahlen_2022.pdf; Abruf am 06.07.2023
- [32] BDZV: Entwicklung der verkauften Auflage der Wochenzeitungen in Deutschland im jeweils 4. Quartal ausgewählter Jahre von 1975 bis 2022. Online verfügbar unter <https://de.statista.com/statistik/daten/studie/3747/umfrage/auflage-deutscher-wochenzeitungen-seit-1975/>; Abruf am 09.07.2023