

# Schlussbericht

---

zu IGF-Vorhaben Nr. 20476 N

## Thema

UV-Farben im Bogenoffsetdruck - Deinkbarkeit und migrierfähige Inhaltsstoffe

## Berichtszeitraum

01.01.2019 - 31.12.2020

## Forschungsvereinigung

Kuratorium für Forschung und Technik der Zellstoff- und Papierindustrie im VDP e.V.

## Forschungseinrichtung(en)

Technische Universität Darmstadt

Fachgebiet Papierfabrikation und Mechanische Verfahrenstechnik (PMV)

Alexanderstr. 8

64283 Darmstadt

Sächsisches Institut für die Druckindustrie GmbH (SID)

Mommsenstr. 2

04329 Leipzig

Gefördert durch:

## Zusammenfassung

Die Herstellung hochwertiger grafischer Druckerzeugnisse mittels UV-Bogenoffset-Farben weist gegenüber anderen Drucktechnologien Vorteile auf, die in den letzten Jahren zu höheren Marktanteilen in diesem Segment geführt haben. Hersteller von Bogenoffset-Druckmaschinen bestätigen diesen Trend ebenso wie die Druckfarbenhersteller. Durch neue energieärmere Strahlungstechnologien wie LE-UV und LED-UV haben diese Drucktechnologien weiter an Attraktivität gewonnen.

Im Zuge einer nachhaltigen Produktentwicklung wird sowohl von den Druckfarbenherstellern als auch von den Druckereien und deren Auftraggebern zunehmend Wert auf die Rezyklierbarkeit der Druckprodukte gelegt. Mit Blick auf den Verbleib der grafischen UV-Farben auf dem Bedruckstoff Papier sind dabei zwei verschiedene Aspekte zu betrachten. Gelangen die bedruckten Papiere in den grafischen Papierkreislauf, ist die Deinkbarkeit, also die möglichst vollständige Entfernung der Druckfarben aus dem Faserstoff von großer Bedeutung. Ein Teil der UV-Druckerzeugnisse erreicht aber auch den Verpackungspapierkreislauf. Bei der Herstellung von Verpackungspapieren aus Recyclingmaterial gibt es bis auf den Austrag von ca. 10 % Sortierrückständen keine wirksame Senke für die Entfernung von kritischen Inhaltsstoffen. Einige der UV-Photoinitiatoren gehören zu den gesundheitlich bedenklichen Stoffen. Ein Übergang dieser Stoffe aus dem Verpackungspapier in ein verpacktes Lebensmittel sollte minimiert bzw. vermieden werden.

Innerhalb des Projektes wurden sowohl kommerzielle UV-Druckprodukte von den Druckereien als auch im Technikum hergestellte UV-Druckmuster hinsichtlich Deinkbarkeit und Verbleib von Photoinitiatoren untersucht. Die Deinkbarkeit wurde mit Hilfe der in der Branche weit verbreiteten INGEDE-Methode 11 geprüft. Die Bewertung der Untersuchungsergebnisse erfolgte nach EPRC Score-Card. Bei den kommerziellen Druckprodukten waren ca. 40 % als nicht deinkbar einzustufen. Auch bei den Druckmustern, die im Technikum mit den von den Herstellern zur Verfügung gestellten Papieren und UV-Druckfarben bzw. UV-Lacken gedruckt wurden, ist ein unterschiedliches Deinkingverhalten beobachtet worden. Wesentlicher Parameter, der das Ergebnis der Deinkbarkeitsuntersuchung der UV-Druckerzeugnisse beeinflusst, ist die Schmutzpunktfläche der kleineren und größeren im deinkten Faserstoff zurückgebliebenen Druckfarbenpartikel. Die Untersuchungen in diesem Projekt haben gezeigt, dass die chemische Zusammensetzung der Druckfarbe und die Druckfarbenbelegung die ausschlaggebenden Einflussfaktoren für das Deinkingergebnis darstellen. Der Einfluss der Druckfarbenbelegung könnte durch die Entwicklung einer anerkannten standardisierten UV-Druckform als Muster für die Deinkinguntersuchungen minimiert werden. Andere Faktoren wie die Papiersorte und die Strahlertechnologie bzw. Energieeinträge für die Druckfarbenhärtung sind von geringer Bedeutung. Ein signifikanter Zusammenhang zwischen der Aushärtung des Druckfarbenfilms und der Deinkbarkeit konnte nicht festgestellt werden.

Sechs UV-Druckmuster aus den Pilot-Druckversuchen, die im einstufigen Deinkingverfahren nach INGEDE-Methode 11 eindeutig wegen zu hoher Schmutzpunktflächenbelastung durchgefallen waren, wurden einem zweistufigen Labor-Deinkingverfahren mit zwischengeschalteter Dispergierung unterzogen. Mit dem angewandten 2-Loop-Deinkingverfahren lagen alle finalen Deinkingstoffe auf einem insgesamt sehr niedrigen Schmutzpunktflächenniveau zwischen 12 mm<sup>2</sup>/m<sup>2</sup> und 49 mm<sup>2</sup>/m<sup>2</sup>.

In allen kommerziellen und im Technikum hergestellten UV-Druckerzeugnissen konnten verschiedene Photoinitiatoren in unterschiedlicher Mischung und in verschiedenen Konzentrationen gemessen werden. Insgesamt wurden 12 verschiedene UV-Photoinitiatoren mittels GC/MS im Lösemittlextrakt der Druckerzeugnisse systematisch untersucht. Unter den auch in höheren Konzentrationen gemessenen Photoinitiatoren sind auch Stoffe, deren Übergang ins Lebensmittel mit einem spezifischen Migrationslimit begrenzt ist, wie Benzophenon und ITX. Für den Gebrauch der UV-Druckerzeugnisse und auch für die Rückführung in den grafischen Papierkreislauf stellen Photoinitiatoren kein Problem dar. Diese Stoffe lassen sich durch Flotationsdeinking in unterschiedlichem Ausmaß, aber in jedem Fall wirksam, aus dem Papierkreislauf entfernen. Dadurch ist für die Herstellung von grafischen Recyclingpapieren und von Hygienepapieren nicht mit einer Anreicherung dieser Stoffe zu rechnen.

Der Eintrag von grafischen UV-Drucken in den Verpackungspapierkreislauf ist unter den aktuellen Rahmenbedingungen der Altpapiersammlung und -sortierung technisch unvermeidbar und zulässig. Mit steigenden Mengen von UV-Druckprodukten im Altpapierkreislauf muss mit einer stärkeren Anreicherung von Photoinitiatoren gerechnet werden.

Für einige Druckfarben konnte ein signifikanter Zusammenhang zwischen der Strahlertechnologie bzw. dem Energieeintrag und der Menge an Rest-Photoinitiatoren ermittelt werden. Allerdings ist dieser Effekt nur bei den Druckmustern aus dem Technikum zu beobachten gewesen, bei denen absichtlich sehr hohe und sehr geringe Energieeinträge in den Untersuchungsserien angewandt wurden. Die Differenzen in den Rest-Konzentrationen der Photoinitiatoren in den Druckmustern sind zwar signifikant, aber insgesamt gering. Ein grundsätzliches Problem mit hohen Konzentrationen an Photoinitiatoren in LE-UV oder LED-UV gehärteten Druckmustern im Vergleich zu Quecksilberstrahlern ist nicht zu beobachten. Dies gilt auch für die Konzentrationen an flüchtigen und mittelschwer flüchtigen organischen Stoffen (VOC und SVOC).

Durch die aktuellen Forschungsarbeiten der Farbhersteller zur Verbesserung der Deinkbarkeit von UV-Druckprodukten und zur Anpassung der Rezepturen im Hinblick auf die UV-Photoinitiatoren nach dem Abschluss der REACH-Registrierung werden weitere Impulse zur Entwicklung recyclingfreundlicher UV-Druckerzeugnisse erwartet.

Die Ziele des Forschungsvorhabens wurden erreicht.

## Inhaltsverzeichnis

<b>Zusammenfassung</b> .....	<b>I</b>
<b>Inhaltsverzeichnis</b> .....	<b>III</b>
<b>Abkürzungsverzeichnis</b> .....	<b>VI</b>
<b>1 Wissenschaftlich-technische und wirtschaftliche Problemstellung</b> .....	<b>5</b>
1.1 Ausgangssituation.....	5
1.2 Stand der Forschung und Entwicklung.....	6
1.2.1 UV-Druckfarben und UV-Druck .....	6
1.2.2 Deinkbarkeit von UV-Druckobjekten.....	7
1.2.3 Eigene Deinkinguntersuchungen.....	8
1.2.4 Deinkinguntersuchungen anderer Institutionen .....	11
1.2.5 Gesundheitlich bedenkliche Inhaltsstoffe in UV-Druckobjekten.....	13
1.3 Arbeitshypothese .....	15
<b>2 Forschungsziel und Lösungsweg</b> .....	<b>16</b>
2.1 Forschungsziel.....	16
2.2 Lösungsweg zur Erreichung des Forschungsziels .....	16
2.2.1 AP 1: Recherche .....	16
2.2.2 AP 2: Bestandsaufnahme kommerzieller UV-Drucke .....	17
2.2.3 AP 3: UV-Druckversuche unter kontrollierten Bedingungen im Pilotmaßstab.....	17
2.2.4 AP 4: Untersuchung und Bewertung kommerzieller Druckprodukte und von Probedrucken im einstufigen Flotationsverfahren.....	18
2.2.5 AP 5: Untersuchung und Bewertung ausgewählter Druckobjekte im zweistufigen Flotationsverfahren .....	19
2.2.6 AP 6: Analytik migrierfähiger Inhaltsstoffe .....	19
2.2.7 AP 7: Ableitung von Maßnahmen zur Optimierung von UV-Druck- und Lackierverfahren hinsichtlich Energieeinsatz, Aushärtung, Deinkbarkeit und Migration.....	20
2.2.8 AP 8: Abschätzung und Modellierung der Auswirkung steigender UV- Druckmengen im grafischen Altpapier hinsichtlich Deinkbarkeit und Inhaltsstoffe .....	20
2.2.9 AP 9: Dokumentation und Berichterstattung.....	20
2.3 Personaleinsatz .....	20
2.3.1 Forschungseinrichtung FE 1 – PMV TU Darmstadt.....	20
2.3.2 Forschungseinrichtung FE 2 – SID.....	21
<b>3 Durchführung, Ergebnisse und Bewertung</b> .....	<b>22</b>
3.1 AP 1: Recherche (SID).....	22

3.2 AP 2: Bestandsaufnahme kommerzieller UV-Drucke (SID) .....	22
3.3 AP 3: UV-Druckversuche unter kontrollierten Bedingungen im Pilotmaßstab .....	23
3.3.1 Rohstoffe und Materialien .....	25
3.3.2 Druckmaschine .....	27
3.3.3 Durchführung der Druckversuche .....	27
3.3.4 Laboruntersuchungen zum Einfluss der Farbschichtdicke .....	28
3.4 AP 4: Untersuchung und Bewertung kommerzieller Druckprodukte und von Pilotdrucken im einstufigen Flotationsverfahren .....	30
3.4.1 Durchführung des einstufigen Flotationsverfahrens nach INGEDE-Methode 11 .....	30
3.4.2 Ergebnisse kommerzieller UV-Drucke .....	31
3.4.3 Ergebnisse der Druckmuster aus den Pilotversuchen nach AP 3 .....	38
3.4.3.1 Muster mit 40 % Druckfarbenbelegung .....	38
3.4.3.2 Einfluss von Druckfarbenalterung und Druckfarbenbelegung .....	42
3.4.3.3 Allgemeiner Überblick .....	47
3.4.3.4 Einfluss der Druckfarbenbelegung (DFB) bis 200 % .....	54
3.4.3.5 Einfluss der Papierklasse .....	56
3.4.3.6 Einfluss der Druckfarbe .....	60
3.4.3.7 Einfluss von Strahlerleistung, Feuchtmittel und Pressungseinstellungen .....	62
3.4.3.8 Vergleich mit konventioneller Offsetdruckfarbe .....	66
3.4.3.9 Einfluss der UV-Lackierung .....	68
3.4.3.10 Matrixbewertung .....	71
3.4.3.11 Zusammenhang zwischen Oberflächenspannung bedruckter Muster und Deinkbarkeit .....	74
3.5 AP 5: Untersuchung und Bewertung ausgewählter Druckobjekte im zweistufigen Flotationsverfahren .....	79
3.5.1 Durchführung des zweistufigen Flotationsverfahrens .....	79
3.5.2 Ergebnisse der zweistufigen Flotationsversuche .....	81
3.5.2.1 Zerfaserungsvergleich Hobart- versus Kenwood-Pulper .....	81
3.5.2.2 Eigenschaftsentwicklung im zweistufigen Deinkingverfahren .....	88
3.6 AP 6: Analytik migrierfähiger Inhaltsstoffe .....	91
3.6.1 Untersuchung der Photoinitiatoren (PI) .....	91
3.6.1.1 Probenvorbereitung und Durchführung der Analysen .....	91
3.6.1.2 Untersuchung der kommerziellen Druckmuster aus AP 2 .....	93
3.6.1.3 Untersuchung der Druckmuster aus AP 3 .....	96
3.6.1.4 Einfluss der Strahlungsleistung auf die Photoinitiatorkonzentration im Druckmuster .....	100
3.6.1.5 PI-Untersuchung UV lackierter Muster .....	102

3.6.1.6	Untersuchung zur Entfernung von Photoinitiatoren während der Altpapieraufbereitung (Zerfaserung und Deinking) .....	105
3.6.2	Untersuchung sonstiger migrierfähiger Inhaltsstoffe.....	113
3.6.2.1	Durchführung der Untersuchung der leicht- und mittelschwerflüchtigen Stoffe mittels Thermodesorption-GC/MS.....	113
3.6.2.2	Ergebnisse der Analyse migrierfähiger Inhaltsstoffe.....	116
3.7	AP 7: Ableitung von Maßnahmen zur Optimierung von UV-Druck- und Lackierverfahren hinsichtlich Energieeinsatz, Aushärtung, Deinkbarkeit und Migration .....	119
3.8	AP 8: Abschätzung und Modellierung der Auswirkung steigender UV-Druckmengen im grafischen Altpapier hinsichtlich Deinkbarkeit und Verbleib von Photoinitiatoren.....	121
3.8.1	Auswirkungen auf die Deinkbarkeit .....	121
3.8.2	Auswirkungen auf die Konzentration an Photoinitiatoren .....	123
3.8.2.1	Auswirkungen auf den grafischen Altpapierkreislauf .....	125
3.8.2.2	Auswirkungen auf den Verpackungskreislauf .....	125
3.8.2.3	Auswirkungen auf die Konzentration an Photoinitiatoren bei der Herstellung von Hygienepapieren.....	128
<b>4</b>	<b>Wirtschaftliche Bedeutung der Forschungsergebnisse für kleine und mittlere Unternehmen (KMU) .....</b>	<b>129</b>
4.1	Voraussichtlicher Nutzen der Forschungsergebnisse .....	129
4.2	Aussagen zur voraussichtlichen Umsetzung der FuE-Ergebnisse.....	131
<b>5</b>	<b>Ergebnistransfer .....</b>	<b>132</b>
<b>6</b>	<b>Danksagung.....</b>	<b>134</b>
	<b>Literaturverzeichnis.....</b>	<b>135</b>

## Abkürzungsverzeichnis

AP	Arbeitspaket
BG	Bestimmungsgrenze
BMS	4-(4-Methylphenylthio)benzophenon
CAS	Chemical Abstract Service (Datenbank chemischer Stoffe)
DEAB	4,4-Bis(diethylamino)benzophenon
DETX	2,4-Diethyl-9H-thioxanthen-9-on
DP	Deinked Pulp
DFB	Druckfarbenbelegung
DMPA	Benzildimethylketal
EPRC	European Paper Recycling Council
ERIC	Effective Residual Ink Concentration
Et-PABA	Ethyl-4-(dimethylamino)benzoat
GC/MS	Gaschromatographie mit massenselektivem Detektor
Hg	Quecksilber (in Abbildungen auch für Quecksilberdampfstrahler verwendet)
INGEDE	Internat. Forschungsgemeinschaft Deinking-Technik e. V.
IPA	Isopropanol
ITX	Isopropylthioxanthon
LE	Low Energy
LED	Light-emitting diode
4-MBP	4-Methylbenzophenon
MBB	Methyl-2-benzoylbenzoat
PI	Photoinitiator
PMV	Papierfabrikation und Mechanische Verfahrenstechnik
P <sub>ow</sub>	n-Octanol-Wasser-Verteilungskoeffizient
PS	Print Substrate, gemäß ISO 12647-2
SID	Sächsisches Institut für die Druckindustrie GmbH
SVOC	Semi Volatile Organic Compounds
TS	Trockensubstanz
TSVOC	Gesamtkonzentration an SVOC-Stoffen (Toluol-Äquivalent)
TVOC	Gesamtkonzentration an VOC-Stoffen (Toluol-Äquivalent)
UP	Undeinked Pulp
VOC	Volatile Organic Compounds

# 1 Wissenschaftlich-technische und wirtschaftliche Problemstellung

## 1.1 Ausgangssituation

Der durch die Digitalisierung ausgelöste Strukturwandel macht vor der deutschen Papier- und Druckindustrie nicht halt, wobei letztere durch rückläufige Entwicklungen bezüglich Anzahl an Betrieben und Beschäftigten sowie Branchenumsatz deutlich stärker betroffen ist als die gesamte Zellstoff- und Papierindustrie. Die relativ geringen Veränderungen der Zellstoff- und Papierindustrie sind durch gewaltige Veränderungen innerhalb der Branche gekennzeichnet. So stellte sich für die Produktion grafischer Papiere, im Zeitraum zwischen 2008 und 2016 ein gravierender Rückgang um 21 % auf 8,35 Mio t ein, während andere Papierproduktionssparten (insbesondere Verpackungspapiere und Karton) durchaus Mengenzuwächse zu verzeichnen hatten.

79 % des Produktionsvolumens der deutschen Druckindustrie entfielen 2015 auf den Offsetdruck. In diesem Druckverfahren vollzieht sich derzeit ein gravierender Wandel, der in der Nutzung neuer Druckfarbensysteme und Trocknungstechnologien liegt und dem Negativtrend entgegenwirken soll. So ist nach Angaben der Maschinenhersteller im Bogenoffsetdruck der Anteil an installierten UV-Druckmaschinen in den Jahren 2010 bis 2016 von 20 % auf 25 % gestiegen und 2021 werden sogar 30 % erwartet. Durch neue UV-Strahlertechnologien (LE-, HR-, H-, LED-UV) werden deutlich mehr Akzidenz-Druckereien angesprochen, die sich durch die schnelle Weiterverarbeitbarkeit der gedruckten Produkte vor allem eine Steigerung der Produktivität versprechen. Nach Aussagen eines Maschinenherstellers wird derzeit in einzelnen Segmenten und Formatklassen ein UV-Anteil von 30 % bis 40 % bei neu installierten hochleistungsfähigen Akzidenzdruckmaschinen erreicht. Über erste LED-UV-Anwendungen im Rollenoffsetdruck wird ebenfalls berichtet, so dass in den kommenden Jahren mit einer deutlichen Zunahme von UV-Druckerzeugnissen im Altpapier zu rechnen ist. UV-Drucke sind unterschiedlich gut deinkbar. Der Entwicklung gut deinkbarer UV-Druckfarben in den letzten Jahren stehen auch immer noch schlecht deinkbare UV-Druckerzeugnisse aus dem Markt entgegen, so dass diese Drucke im grafischen Altpapier als problematisch angesehen werden. Detaillierte und allgemeingültige Aussagen zur Deinkbarkeit der mit unterschiedlichen UV-Strahlertechnologien und UV-Druckfarben erzeugten Druckmuster gibt es nur für sehr ausgewählte Farbserien.

Allerdings ist Altpapier mit einer Einsatzquote von 78 % (2019) der wichtigste Faserrohstoff der deutschen Papierindustrie zur Herstellung von Papier, Karton und Pappe.<sup>1</sup> Grundsätzlich wird das in privaten Haushalten erfasste Altpapier in Sortierbetrieben verschiedenen Altpapiersorten zugeordnet. Eine wichtige Altpapiersorte ist die Sorte 1.11.00 (Deinkingware), die aus grafischen Druckprodukten besteht und für die Herstellung von neuen grafischen Papieren 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 UV-Druckerzeugnisse enthalten sein, welche den Anforderungen an recyclinggerechte Druckerzeugnisse entsprechen sollten.

## 1.2 Stand der Forschung und Entwicklung

### 1.2.1 UV-Druckfarben und UV-Druck

Die durch Bestrahlung mit UV-Licht induzierte Vernetzung von flüssigen Monomeren und Oligomeren sowie den daraus hergestellten Formulierungen ist ein effizientes und leistungsfähiges Verfahren zur Herstellung dünner polymerer Schichten. In der Druckbranche wird es zur Aushärtung von Farben, Tinten und Lacken eingesetzt. Vorteilhaft an diesem Verfahren ist, dass eine große Bandbreite an Bedruckstoffen verarbeitet werden kann und ein hoher Veredelungsgrad (z. B. glänzende, strukturierte oder funktionale Beschichtung) erreicht wird.

Durch die Entwicklung von neuartigen UV-Strahlern, die im Wesentlichen auf eisen-dotierten Quecksilberdampf Lampen (LE-, LEC-, HR-UV) oder LEDs beruhen, werden verstärkt Akzidenzdruckmaschinen mit UV-Ausrüstung installiert, die zur Herstellung von Flyern, Plakaten und Geschäftsdrucksachen eingesetzt werden.<sup>2</sup> Zur Veranschaulichung ist in **Abb. 1-2.1** die Strahlungsverteilung der verschiedenen UV-Strahler dargestellt.

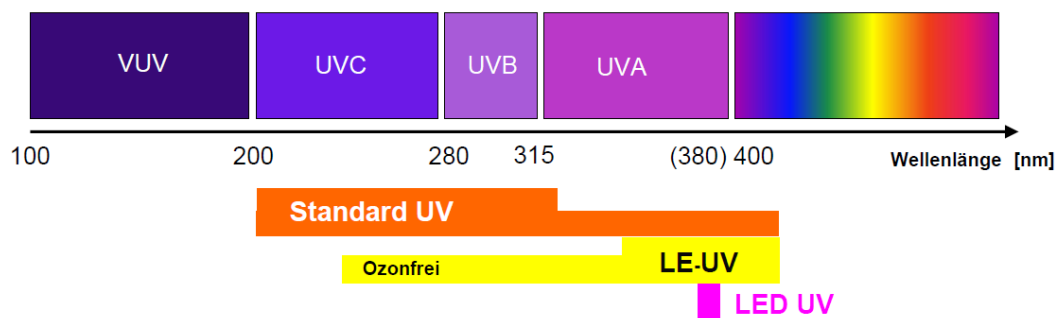


Abb. 1-2.1: Strahlungsverteilung verschiedener UV-Strahler<sup>3</sup>

Man kann erkennen, dass der Wellenlängenbereich der emittierten Strahlung bei den eisen-dotierten Strahlern (in der Grafik als LE-UV bezeichnet) wesentlich enger ist als bei konventionellen UV-Strahlern. Bei LEDs wird sogar nur Strahlung einer bestimmten Wellenlänge emittiert. Es gibt LEDs mit einer Wellenlänge von 365, 375, 385 oder 395 nm. Allen Varianten ist gemein, dass die Strahlung langwelliger und damit energieärmer ist als bei konventionellen UV-Strahlern.

Den Anwendern ist dabei oft nicht klar, dass bei den neuen Verfahren die gleichen Vorgehensweisen und die gleiche Sorgfalt wie bei konventioneller UV-Härtung erforderlich sind. Beim Druck von UV-Farbe auf Papier ist der Aushärtungsgrad nicht

ohne weiteres erkennbar. Es ist möglich, dass die Bedruckung trocken erscheint, die Farbe im Inneren aber noch nicht vollständig durchgehärtet ist.

Der Einsatz der neuen UV-Strahlertechnologien im Bereich des Akzidenzdrucks bringt gegenüber konventionellen Druckverfahren folgende Vorteile mit sich:<sup>4</sup>

- Es liegt sofort nach dem Druckvorgang ein (mechanisch) trockener Bogen vor.
- Es ist keine Schutz-Lackierung notwendig.
- Die Farben haben eine hohe Kratz- und Scheuerfestigkeit.
- Es ist kein Puder erforderlich, um das Druckbild zu schützen.
- Es entsteht durch den emittierten Wellenlängenbereich kein Ozon.
- Es lassen sich hochwertig veredelte Druckprodukte mit hohem Glanz herstellen.
- Insbesondere auf ungestrichenem Papier lässt sich eine bessere Druckqualität erreichen.
- Durch ein erweitertes Angebot von Druckprodukten lässt sich Mehrwert schaffen, um so dem Preiswettbewerb zu entgehen.
- Es lassen sich kürzere Lieferzeiten realisieren.
- Die Strahler verbrauchen weniger Energie als herkömmliche UV-Strahler.

Diese Vorteile bieten für den Drucker einen hohen Komfort. Zusätzlich zu den wirtschaftlichen Erwägungen kommen bei den UV-LEDs Erwartungen aus dem privaten Umfeld zum Tragen (z. B. langlebig, energiesparend, modern, praktisch) und die Entscheidung für eine Neuinvestition mit zukunftsorientierter Technologie.

### **1.2.2 Deinkbarkeit von UV-Druckobjekten**

Deinkende Papierfabriken müssen grafische Altpapiersorten (überwiegend 1.11.00 nach DIN EN 643)<sup>5</sup> verarbeiten, da ungebleichten Fasern aus anderen Altpapiersorten ungeeignet für die Herstellung von (hellen/weißen) Papieren sind. Das eingesetzte Altpapier besteht dabei immer aus einer Mischung verschiedenster Druckerzeugnisse und damit auch Papiersorten, Druckverfahren und Druckfarben. Einzelne UV-bedruckte Zeitschriftencover oder komplette UV-Druckerzeugnisse fallen dabei bezüglich ihrer Deinkbarkeit nicht unbedingt negativ auf, da sie massebezogen in einer homogenen Altpapiermischung derzeit noch einen geringen Anteil ausmachen. Der Effekt kann jedoch deutlich anders ausfallen, wenn die UV-Mengenanteile insgesamt steigen, weil z. B. Remittenden, Druckereiausschuss oder Überproduktionen an UV-Druckerzeugnissen in den Altpapieraufbereitungsprozess eingetragen werden. Daher sollte jedes einzelne Druckerzeugnis bestimmte Mindestanforderungen an die Deinkbarkeit erfüllen, die europaweit mit einem Deinkingversuch<sup>6</sup> nach INGEDE-Methode 11 geprüft und gemäß den Richtlinien des European Paper Recycling Council (EPRC)<sup>7</sup> mit dem "Deinkability Score" bewertet werden. So müssen beispielsweise Druckerzeugnisse, die das Umweltzeichen Blauer Engel<sup>8</sup> nach DE UZ 195 erhalten wollen, die Deinkbarkeit mit INGEDE-Methode 11 nach EPRC nachweisen. Auch das EU Ecolabel für Druckerzeugnisse verlangt seit 2012 für die Produktgruppe Druckerzeugnisse (028) einen Nachweis über die Deinkbarkeit nach EPRC.<sup>9</sup>

### 1.2.3 Eigene Deinkinguntersuchungen

Die Forschungseinrichtung 1 (PMV) hat maßgeblich an der Entwicklung der INGEDE-Methode 11 und dem Bewertungsschema des EPRC mitgearbeitet. Deinkbarkeit wird heutzutage standardmäßig nach INGEDE-Methode 11 geprüft. Die letzte Bestandsaufnahme im Auftrag der INGEDE von Druckerzeugnissen, die in großen Mengen in den Altpapieraufbereitungsanlagen der Papierfabriken ankommen, machte deutlich, dass sich Zeitschriften mit UV bedruckten Umschlägen in ihrem Deinkingverhalten nur unwesentlich von den identischen Zeitschriften ohne diese UV-Umschläge oder anderen Zeitschriften gleichen Druckverfahrens, die allerdings keine UV bedruckten Umschläge verwenden, unterscheiden.<sup>10</sup>

Anders sehen jedoch Deinkingergebnisse aus, bei denen das Probematerial zu 100 % aus UV bedruckten oder UV lackierten Druckerzeugnissen besteht. Deinkinguntersuchungen von UV-Druckmustern und UV-Lackierung, durchgeführt sowohl für die INGEDE als auch für andere Kunden, belegen seit 2006 immer wieder eine unzureichende Deinkbarkeit.<sup>11, 12, 13, 14, 15, 16, 17</sup> Allen Untersuchungen ist durchgängig gemein, dass der problematische Parameter bei der Deinkbarkeitsbewertung von UV-Drucken die Schmutzpunkte sind. Beispielhaft ist in **Abb. 1-2.2** das Deinkingergebnis nach INGEDE-Methode 11 von zwei bedruckten und mit UV-Lackierung versehenen DIN A 4-Bögen dargestellt.<sup>14</sup>

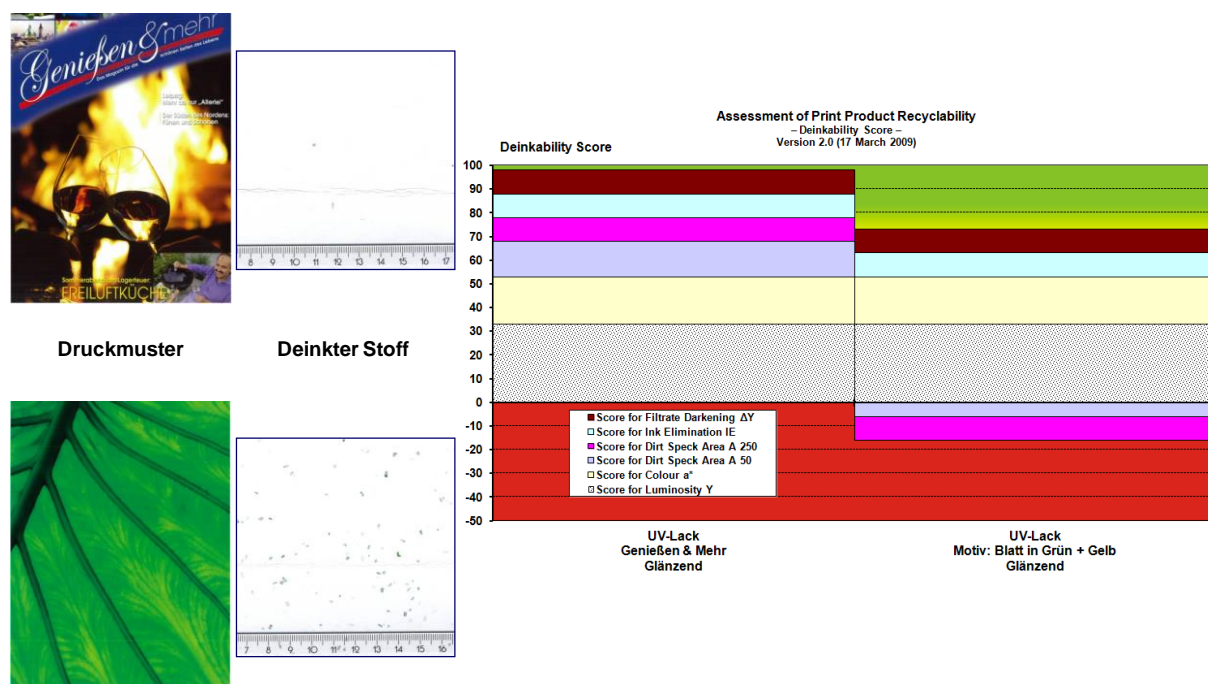


Abb. 1-2.2: Deinkingergebnisse<sup>14</sup> von UV lackierten Drucken nach INGEDE-Methode 11

Die Abbildung zeigt optisch das Problem zu vieler Schmutzpunkte im deinkten Stoff des grün bedruckten Musters. Umgesetzt in die Deinkbarkeitsbewertung wird die zu hohe Schmutzpunktfäche im rechten Teil der Abbildung durch die in negativer Y-Richtung weisenden pinkfarbenen Säulenanteile dargestellt. Das zweite Druckmuster

eines UV lackierten Zeitschrifteneinbandes weist dagegen kaum Schmutzpunkte auf und erreicht eine fast vollständige Deinkbarkeit mit einem Deinkability Score von 98 Punkten. Die ausschlaggebenden Gründe für das unterschiedliche Deinkingverhalten der beiden Lackierungen konnte nicht ermittelt werden.

**Abb. 1-2.3** zeigt die Ergebnisse einer für die INGEDE durchgeführten Untersuchung mit mehreren verschiedenen Druckmustern mit UV-Farben.<sup>13</sup> Neben jeweils zwei kommerziellen UV-Zeitschriften (Mag. 1 & Mag. 2) auf gestrichenen Papieren und zwei kommerziellen Zeitungen (News 1 & News 2) auf holzfreien Papieren mit UV-Preprint sind Deinkingergebnisse von 10 einseitigen Probedrucken (Proofprints, abgekürzt mit Proof Pr. A, B und 1 - 8) nach INGEDE-Methode 11 dargestellt. Diese Proofprints wurden alle auf einer KBA Rapida 105 Druckmaschine hergestellt. Die Probedrucke A und B unterscheiden sich in der eingesetzten Papiersorte (A = ungestrichen, B = gestrichen), während die Probedrucke 1 bis 8 auf identischem Papier (gestrichen, holzfrei) mit unterschiedlichen UV-Druckfarben angefertigt wurden.

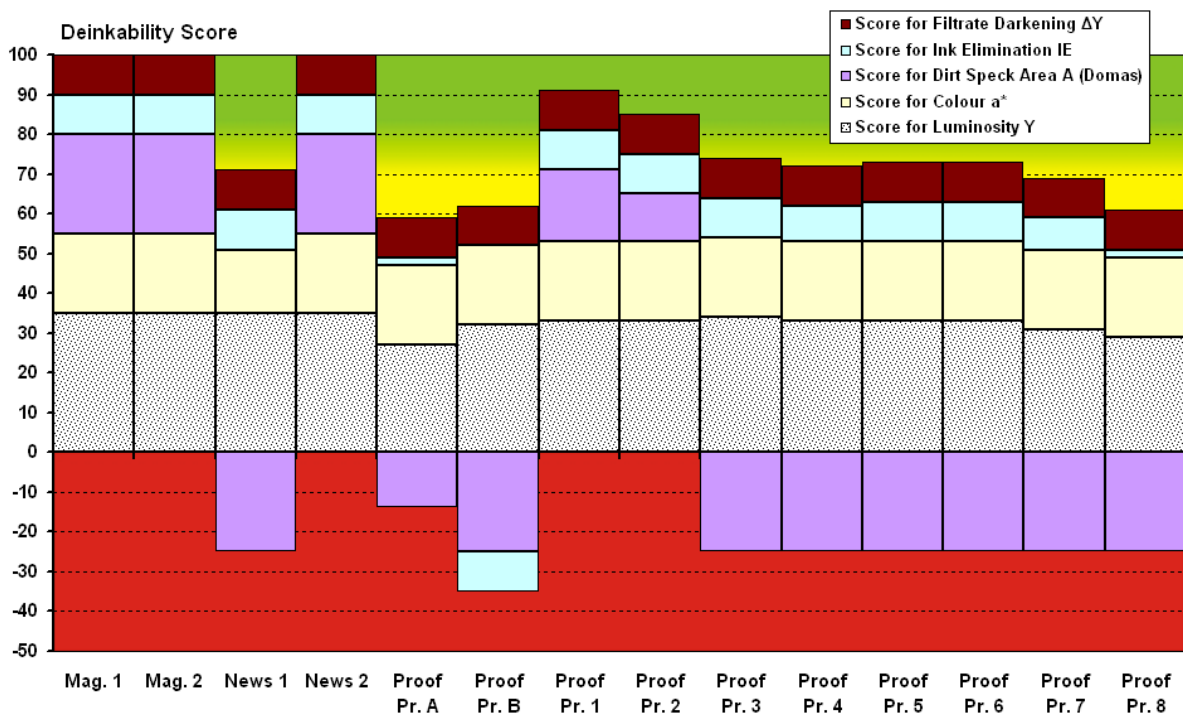


Abb. 1-2.3: Deinkingergebnisse<sup>13</sup> von UV-Drucken nach INGEDE-Methode 11

Weitergehende Analysen zeigten, dass die Ablösung der UV-Druckfarben vom Papier zumindest bei gestrichenen Papieren nicht der Grund für die unzureichende Deinkbarkeit ist. Vielmehr wird die schlechte Deinkbarkeit auf die Druckfarbenpartikelgröße und damit auf das Fragmentierverhalten der Druckfarbenfilme zurückgeführt. Eine Veränderung der Zerfaserungsdichte hatte schon damals zu einer Reduzierung der Schmutzpunktfläche nach der Flotation geführt.

Anzumerken ist, dass die vielzitierte INGEDE-Methode 11 bis Ende 2017 mit einer konstanten Feststoffdichte von 15 % bei der Zerfaserung gearbeitet hat. Seit Januar 2018 ist nach INGEDE-Methode 11 bei der Zerfaserung von Druckerzeugnissen mit

einem Aschegehalt über 20 % eine konstante Faserstoffdichte von 12 % einzustellen (Feststoffgehalt = Faserstoffgehalt + Aschegehalt). Damit steigt mit dem Aschegehalt des zu untersuchenden Druckerzeugnisses der Feststoffgehalt bei der Zerfaserung und damit die Viskosität, was insgesamt zu einer verbesserten Fragmentierung der Druckfarbe beiträgt und der Praxisfahrweise von Deinkinganlagen entspricht, mit höherem Aschegehalt auch höhere Feststoffgehalte einzustellen.

Ein letztes Beispiel zeigt den Einfluss von 10 % konventionellen UV-Druckmustern (klassische Quecksilberdampfstrahler) in einer Altpapiermischung auf die finale Schmutzpunktflächenbelastung bei Anwendung eines zweistufigen Flotationsdeinkingprozesses mit dazwischen geschalteter Dispergierstufe. Dieser zweistufige Deinkingprozess ist heute in den Papierfabriken "Stand der Technik" und wurde vom PMV in einem AiF-Vorhaben<sup>18</sup> bereits als zweistufiges Laborverfahren ausgearbeitet. Im Vorlauf zu diesem Projekt sind die gezeigten Ergebnisse in **Abb. 1-2.4** entstanden, bei dem sich nur der pinkfarbene Balken auf UV-Drucke bezieht.<sup>17</sup> Die restlichen Balken sind Ergebnisse mit Flüssigtonerdrucken (LEP) und der unterste Balken stellt die Referenz-Altpapiermischung ohne UV- bzw. Flüssigtoneranteile dar. Diese Altpapiermischung weist nach einem zweistufigen Labor-Deinkingverfahren die niedrigste Schmutzpunktfläche von 26 mm<sup>2</sup>/m<sup>2</sup> auf. Mit 10 % LEP-Druckanteilen steigt der Wert auf 42 bis 45 mm<sup>2</sup>/m<sup>2</sup>. Das Deinken von 100 % LEP-Anteilen lässt den Schmutzpunktflächenwert um den Faktor 10 auf 447 mm<sup>2</sup>/m<sup>2</sup> ansteigen. Ein Anteil von 10 % UV-Druck in der gleichen Altpapiermischung hat deutlich stärkere Auswirkungen als ein 10 %iger Flüssigtoneranteil, da die Schmutzpunktfläche nach dem zweistufigen Deinkingprozess etwa vierfach höher liegt und 199 mm<sup>2</sup>/m<sup>2</sup> erreicht.

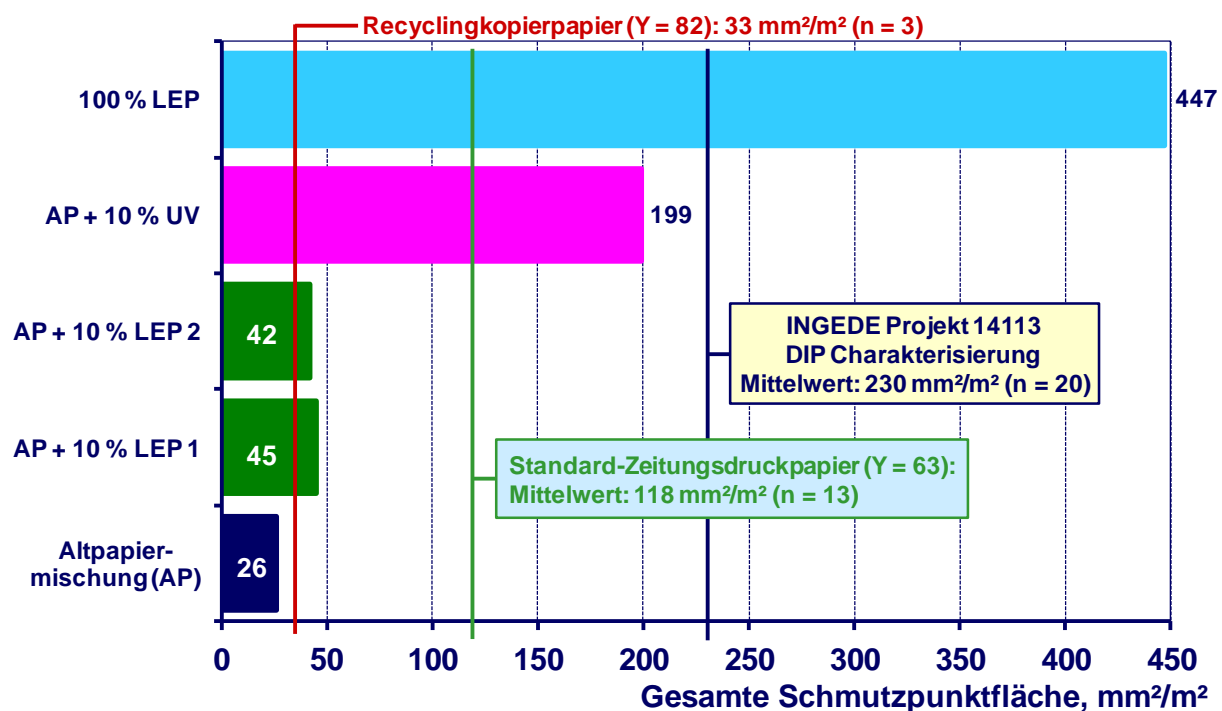


Abb. 1-2.4: Deinkingergebnisse<sup>17</sup> von Altpapiermischungen nach 2-stufiger Flotation

Da es für zweistufige Labordeinkingprozesse bisher keine Bewertungskriterien für Schmutzpunkte gibt, sind in Abb. 1-2.4 verschiedene senkrechte Linien eingezeichnet. Sie stellen Mittelwerte der Schmutzpunktfläche aus verschiedenen Untersuchungen dar. Der niedrigste Wert von  $33 \text{ mm}^2/\text{m}^2$  stammt aus Messungen von drei kommerziellen hochweißen Recycling-Kopierpapieren mit einer Helligkeit Y von 82. Die Standard-Altpapiermischung bleibt nach dem zweistufigen Deinkingverfahren unter diesem Mittelwert, während alle anderen Proben, auch die mit 10 % Flüssigtoneranteil, darüber liegen. Für 13 Standard-Zeitungsdruckpapiere mit einer durchschnittlichen Helligkeit von 63 wurde ein Schmutzflächenwert  $118 \text{ mm}^2/\text{m}^2$  ermittelt. Die Altpapiermischung mit 10 % UV-Anteil und die 100 % Flüssigtonerdrucke überschreiten diesen Wert deutlich. Schließlich ist als dritte Kennlinie noch die durchschnittliche Schmutzpunktfläche von Deinking-Fertigstoff aus den Anlagen der INGEDE-Mitgliedsfirmen aus den Jahren 2013 bis 2015 dargestellt, die im Rahmen eines INGEDE-Projektes<sup>19</sup> ermittelt wurde, und für 20 untersuchte Deinkinganlagen einen Mittelwert von  $230 \text{ mm}^2/\text{m}^2$  ergab.

#### 1.2.4 Deinkinguntersuchungen anderer Institutionen

Mit der Zusammensetzung von UV-Druckfarben und der Deinkbarkeit der daraus hergestellten Druckerzeugnisse hat sich auch die Fogra / München in zwei öffentlich geförderten IGF-Projekten beschäftigt.<sup>20, 21</sup> In beiden Projekten kamen klassische Mitteldruck-Quecksilberstrahler zur Trocknung des UV-Druckfarbenfilms zum Einsatz. Im ersten Forschungsprojekt<sup>20</sup> erwiesen sich Polyetheracrylate im Vergleich zu Polyesteracrylaten bezüglich des Deinkingverhaltens des Druckfarbenfilms positiv. Härtere Druckfarbenfilme verbesserten das Deinkingverhalten ebenso wie höhere Glasübergangstemperaturen. Die Deinkingergebnisse lieferten eine breite Spanne an Schmutzpunktwerten von relativ niedrig bis zu sehr hoch. Eine Einstufung in "deinkbar" bzw. "nicht deinkbar" ist damals nicht vorgenommen worden. Im zweiten Forschungsprojekt<sup>21</sup> ging es um den gezielten Einsatz von RAFT-Substanzen (Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer Polymerization) zur Verbesserung der Deinkbarkeit. Es zeigte sich auch hier, dass die Ergebnisse in Bezug auf die Schmutzpunkte im deinkten Stoff bevorzugt vom Präpolymer und der Auswahl des Photoinitiators abhingen. Die RAFT-Agenzien hatten dagegen keinen Einfluss. Der Deinkbarkeits-Score reichte von nicht deinkbar bis zu guten 95 Punkten und deckte für die untersuchten UV-Drucke mehr oder weniger das gesamte Spektrum ab. Zu den neuen UV-Strahlertechnologien gibt es in beiden Schlussberichten keine Aussagen.

Mitteilungen jüngerer Datums zur Deinkbarkeit von UV-Drucken, die mit LED Strahlern gehärtet worden sind, stammen überwiegend von der INGEDE bzw. von Vertretern von INGEDE-Mitgliedsfirmen. In einer Pressemitteilung<sup>22</sup> der INGEDE von 2015 wird pauschal behauptet, dass "Low Energy" UV-Druckerzeugnisse schlecht deinkbar seien. Auf dem UV-Symposium der Fogra 2016<sup>23</sup> wurden Deinkingergebnisse von UV-Offsetdruckfarben eines Druckhauses vorgestellt, die auf ungestrichenen Papieren eine gute Deinkbarkeit und auf gestrichenen deutlich zu hohe Schmutzpunkte aufwiesen. Dies steht im Widerspruch zu typischen Deinkingergebnissen mit

konventionellen Druckfarben. Auf einer Veranstaltung im Druckhaus Berlin-Mitte hat sich Dr. Wenig von Steinbeis Papier<sup>24</sup> im März 2017 zum Deinkingverhalten von UV-Drucken mit der Aussage geäußert, dass verschiedene Tests belegen würden, dass "ein befriedigendes Deinking nicht möglich sei und dass die mit UV-Technik bedruckten Papiere für die Herstellung grafischer Recyclingpapiere ungeeignet seien".

In einer Veröffentlichung der EPEA<sup>25</sup> von 2017 wird in Kapitel 3.1 eine ungenügende Deinkbarkeit nicht als Nachteil des Druckverfahrens erwähnt. Stattdessen wird in Kapitel 8 unter der "Cradle to Cradle" Betrachtung davon gesprochen, dass es möglich erscheint, deinkbare UV-Inkjet-Farben zu entwickeln. Im Schlusskapitel wird dann schließlich eingeräumt, dass die Deinkbarkeit von UV-Druckerzeugnissen immer noch als problematisch einzustufen ist. Beim INGEDE-Symposium 2018 in München erklärte Roland Schröder vom Druckfarbenhersteller Huber<sup>26</sup> die Absicht, sich an der Entwicklung deinkbarer UV-Druckfarben aktiv zu beteiligen. Im März 2021 hat Hubergroup mit einer Pressemitteilung die Weiterentwicklung seiner UV-Druckfarbserien zu gut deinkbaren Farben bekannt gegeben.<sup>27</sup> In der Zwischenzeit wurde vor allem auch über die in der Zusammenarbeit von Siegwirk und Stora Enso entwickelten gut deinkbaren UV-Druckfarben für den LE-/LED- und konventionellen UV-Druck berichtet.<sup>28</sup>

Bezüglich UV-Lackierungen gibt es einen Forschungsbericht der PTS<sup>29</sup> aus dem Jahr 2014, aus dem hervor geht, dass alle untersuchten Lackierungen, sowohl Dispersions- als auch UV-Lacke, auf konventionellem Offsetdruck auf verschiedenen Papieren auch nach dem Flotationsdeinking noch unzureichend hohe Schmutzpunktbelastungen aufwiesen. In der Zusammenfassung wird ausgeführt, dass im Hinblick auf die Deinkbarkeit nur 30 % der untersuchten Drucke mit Dispersionslackierung und 10 % der Drucke mit UV-Lackierung als gut deinkbar eingestuft wurden. Zur UV-Druckfarbentrocknung und der angewandten UV-Strahlertechnologie gibt der Schlussbericht keine Informationen.

In einer Veröffentlichung der INGEDE von 2018 wurden die UV-Deinkingergebnisse der letzten Jahre in einer Grafik (**Abb. 1-2.5**) zusammengestellt.<sup>30</sup> Lediglich zwei Ergebnisse beziehen sich speziell auf die LED-UV-Strahlertechnologie (Säule ganz rechts und fünfte Säule von rechts). Die Ergebnisse dieser beiden Muster zeigen auch ein negatives Deinkingverhalten.



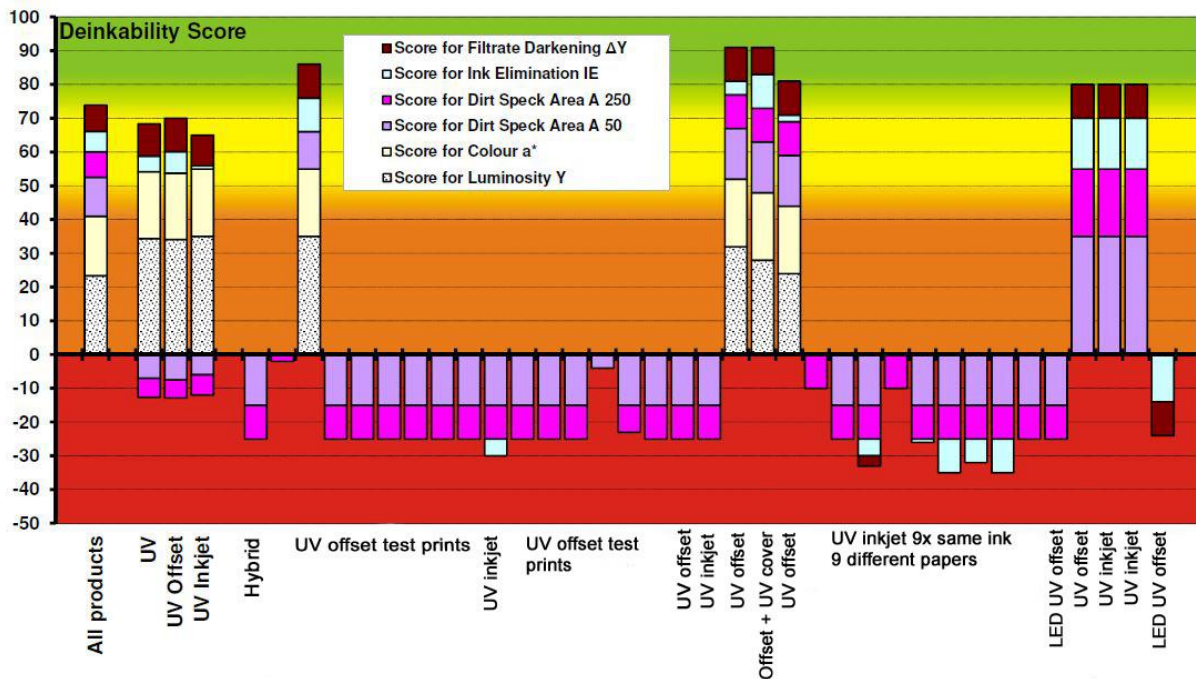


Abb. 1-2.5.: Deinkingergebnisse<sup>30</sup> der INGEDE von UV-Druckmustern

Die Beispiele zur Bewertung der Deinkbarkeit von Druckmustern mit UV-Druckfarben bzw. UV-Lackierungen belegen eindeutig, dass es bezüglich des Deinkingverhaltens Beispiele für eine zufriedenstellende Deinkbarkeit gibt, in der Mehrheit allerdings eine unzureichende Deinkbarkeit attestiert werden muss. Es liegen keine ausreichenden allgemeingültigen Erkenntnisse über die Wechselwirkung von UV-Druckfarbe, eingesetzter Papiersorte, Druckbedingungen und Deinkbarkeit von UV-Offsetdruckerzeugnissen vor, lediglich für einzelne UV-Druckfarben wurden Untersuchungsergebnisse dazu publiziert.<sup>28</sup> Auch systematische Untersuchungen zu Unterschieden in der Deinkbarkeit von UV-Druckmustern, die mit unterschiedlicher UV-Strahlertechnologie hergestellt worden sind, gibt es bisher nicht.

### 1.2.5 Gesundheitlich bedenkliche Inhaltsstoffe in UV-Druckobjekten

UV reaktive Druckfarben bestehen im Wesentlichen aus Pigmenten, reaktiven Harzen (Oligomeren bzw. Prepolymeren), Reaktivverdünnern (Monomeren) und Photoinitiatoren sowie Füllstoffen und anderen Additiven.<sup>31</sup> Ein großer Teil dieser Stoffe reagiert beim UV-Druck in Sekundenbruchteilen ab und bildet ein stabiles Polymernetzwerk. Das Ausmaß dieser Reaktion hängt sehr stark von der Aushärtung des UV-Films ab.<sup>32</sup> Sollte der Druckfarbenfilm nur an der Oberfläche, nicht aber im Inneren komplett ausgehärtet sein, ist der Anteil der nicht vernetzten Bestandteile deutlich höher. Durch frühere Untersuchungen ist bekannt, dass insbesondere monomere Photoinitiatoren in bedruckten Papieren und Kartons, auch für Lebensmittelverpackungen, enthalten sind und auf verpackte Lebensmittel übergehen können. Nach dem sogenannten ITX-Skandal haben die Druckfarbenhersteller stärkeres Augenmerk auf den Einsatz von UV-Photoinitiatoren mit geringem Migrationspotential und vorliegender toxikologischer Bewertung gelegt. Dies gilt insbesondere für den Einsatz bei der Bedruckung von



Lebensmittelverpackungen. Der Europäische Druckfarbenverband EuPIA hat im Jahr 2013 eine Liste mit geeigneten UV-Photoinitiatoren für die verschiedenen UV-Verpackungsdruckerzeugnisse veröffentlicht. Diese Liste wird regelmäßig überprüft und angepasst. Die aktuelle Fassung stammt aus dem Jahr 2020.<sup>33</sup> Es kann davon ausgegangen werden, dass im Bereich der Lebensmittelverpackungen im europäischen Raum fast ausschließlich für Lebensmittelkontaktmaterialien geeignete, migrationsarme UV-Druckfarben und -Lacke verwendet werden, nicht aber für die Herstellung anderer Verpackungen und grafischer Druckerzeugnisse.

Ein großer Teil der UV bedruckten und/oder lackierten grafischen Papiere sowie der Verpackungspapiere und -kartons gelangen in den Altpapierkreislauf. Bei der Herstellung von altpapierhaltigen Verpackungspapieren und Kartons werden die Inhaltsstoffe der UV-Bedruckung nur zu einem kleinen Teil entfernt, so dass Photoinitiatoren in altpapierhaltigen Verpackungen und den enthaltenen Lebensmitteln seit einigen Jahren von den Lebensmitteluntersuchungsämtern und anderen Institutionen regelmäßig überwacht und ihr Übergang in das Lebensmittel bewertet wird.<sup>34, 35, 36</sup> In der BfR-Empfehlung XXXVI ist für den Übergang einiger wichtiger bewerteter UV-Photoinitiatoren (hier: Benzophenon und 4,4'-Bis(dimethylamino)-benzophenon) ein Grenzwert für den maximal zulässigen Übergang der Stoffe aus der altpapierhaltigen Verpackung in das Lebensmittel vorgegeben.<sup>37</sup> Für andere Photoinitiatoren gibt es spezifische Migrationslimits (SML-Werte). Für alle nicht bewerteten Stoffe gilt nach wie vor: Der Übergang in Lebensmittel darf nicht mehr als 10 µg/kg betragen (nicht nachweisbar).<sup>38</sup> Ob und in welchem Ausmaß die Konzentrationen an Photoinitiatoren in Lebensmittelverpackungspapieren durch den möglicherweise steigenden Eintrag von UV-Druckerzeugnissen im Verpackungspapierkreislauf beeinflusst werden, kann aktuell nicht belastbar abgeleitet werden.

Die Konzentration an Oligomeren aus den UV-Druckfarben wird im Wesentlichen über die Bestimmung der Globalmigration aus den Verpackungen in das Lebensmittel untersucht. Eine Einzelstoffanalytik ist aufgrund der Komplexität dieser Stoffe und der geringen Konzentration einer einzelnen Verbindung nicht sinnvoll. Im Jahr 2018 kam es aufgrund von Umstufungen von Photoinitiatoren und der freiwilligen Selbstverpflichtung der Druckfarbenhersteller zur Substitution bestimmter Photoinitiatoren zu Umrezeptierungen. Dadurch sind seit Beginn des Jahres 2018 neue UV-Farbrezepturen<sup>39</sup> auf dem Markt (betrifft alle Strahlertechnologien). Bei der Entwicklung neuer UV-Druckfarben ist die Deinkbarkeit mittlerweile ein entscheidendes Kriterium.

### **1.3 Arbeitshypothese**

Das UV-Druckverfahren bietet durch die Auswahl der Rohstoffe (Papier und Druckfarbe), der eingesetzten UV-Strahlertechnologie zur Druckfarbentrocknung sowie den Produktionsbedingungen (z. B. Geschwindigkeit, Strahlerleistung, Druckpressung, Farbbelegung, Feuchtmittelführung, finale Lackierung) die Möglichkeit, die Druckerzeugnisse hinsichtlich Druckqualität, Deinkbarkeit und Konzentration migrierfähiger Inhaltsstoffe zu optimieren. Mit der Bestandsaufnahme kommerzieller Druckerzeugnisse wird der "Status Quo" beschrieben, während die systematischen Druckversuche im Pilotmaßstab Auskunft darüber geben werden, welche Druckparameter die Deinkbarkeit und die Konzentration migrierfähiger Inhaltsstoffe in welcher Art und Weise beeinflussen werden. Daraus können Empfehlungen abgeleitet und Zukunftsszenarien bezüglich dieser beiden Eigenschaften entwickelt werden.

## **2 Forschungsziel und Lösungsweg**

### **2.1 Forschungsziel**

In dem Verbundvorhaben der ausführenden Forschungseinrichtungen SID (Sächsisches Institut für die Druckindustrie) und PMV (Papierfabrikation und Mechanische Verfahrenstechnik) werden gemeinsam mit der gesamten Produktionskette, repräsentiert durch bvdM (Bundesverband Druck und Medien), VdL (Verband der deutschen Lack- und Druckfarbenindustrie), VDMA (Verband Deutscher Maschinen- und Anlagenbau) und VDP (Verband Deutscher Papierfabriken), systematische Untersuchungen zur Deinkbarkeit von grafischen UV-Druckobjekten und dem Verbleib von migrierfähigen Inhaltsstoffen durchgeführt. Ziel der Untersuchungen ist es, folgende Sachverhalte objektiv bewerten zu können:

- Deinkbarkeit von UV-Druckerzeugnissen in Abhängigkeit von der angewandten UV-Strahlertechnologie,
- Einfluss von UV-Lackierungen auf die Deinkbarkeit,
- Einfluss der Druckbedingungen auf die Deinkbarkeit von UV-Druckobjekten unter Berücksichtigung von Druckfarbe, Papierqualität und Aushärtung der Druckfarbe,
- Verbleib von migrierfähigen Substanzen im Druckerzeugnis und im Faserstoff.

Aus den erzielten Ergebnissen werden Maßnahmen zur Optimierung des Druckprozesses, Maximierung der Deinkbarkeit und Reduzierung migrierfähiger Inhaltsstoffe abgeleitet. Gemeinsam mit den erhobenen Daten zur Marktentwicklung von UV-Druckverfahren werden durch Modellierungen deren Auswirkungen auf Inhaltsstoffe und die Qualität von grafischen Altpapiermischungen ermittelt.

Die Ergebnisse werden objektive Aussagen zur Deinkbarkeit von UV-Drucken in Abhängigkeit von Bedruckstoff, Druckfarbensystemen, UV-Strahlertechnologie und Druckbedingungen zulassen. Einzelne Druckmuster werden optional UV lackiert, so dass neben Aussagen zum Verhalten von UV-Druckfarben auch Erkenntnisse zu UV-Lackierungen zu erwarten sind. Als Referenzdrucke sind Bogenoffsetdrucke mit konventionellen oxidativ trocknenden Druckfarben jeweils mit und ohne UV-Lackierung vorgesehen. Zusätzlich sind verlässliche Informationen über den möglichen Verbleib und die Konzentrationen an migrierfähigen Inhaltsstoffen im Produkt und im Altpapierkreislauf zu erwarten.

### **2.2 Lösungsweg zur Erreichung des Forschungsziels**

#### **2.2.1 AP 1: Recherche**

Im Rahmen des Forschungsprojekts soll die Marktentwicklung des UV-Drucks auf Basis aktueller Zahlen detailliert untersucht werden. Das dynamische Wachstum zum Zeitpunkt der Antragstellung und eine Vielzahl unterschiedlicher Prognosen erschweren eine Vorhersage des Anteils von UV-Drucken aus dem grafischen Bereich an der Gesamt-Altpapiermenge. Daher ist in diesem Arbeitspaket vorgesehen, zu Beginn, in

der Mitte und zum Ende der Projektlaufzeit insbesondere von den Lieferanten von Druckmaschinen und UV-Strahlern aktuelle Absatzmengen und eine Vorschau auf die Entwicklung auf die nächsten Jahre zu erheben. Diese Zahlen dienen als Grundlage für die Modellierung der Auswirkungen des UV-Drucks auf die Deinkbarkeit in AP 8.

### **2.2.2 AP 2: Bestandsaufnahme kommerzieller UV-Drucke**

Um die Marktsituation möglichst exakt zu erfassen, werden kommerzielle Druckprodukte zusammengetragen, die ein repräsentatives Abbild der im UV-Druck hergestellten grafischen Erzeugnisse bieten. Dabei wird sowohl auf die Anteile der unterschiedlichen UV-Technologien als auch auf die in der Praxis realisierten Veredelungsgrade der Druckprodukte eingegangen. Ein Ziel des Arbeitspakets ist es, Muster für die ersten Deinkingversuche in AP 4 zu beschaffen. Mit der Methode der FTIR-Spektroskopie werden die Aushärtungsgrade der Druckfarben auf den zusammengetragenen Mustern geprüft, um den Einfluss dieses Parameters auf die Deinkbarkeit zu ermitteln.

### **2.2.3 AP 3: UV-Druckversuche unter kontrollierten Bedingungen im Pilotmaßstab**

Für die Druckversuche wird zunächst eine geeignete Druckform erarbeitet. Ziel ist dabei, neben den Feldern zur Beurteilung der Deinkbarkeit alle erforderlichen Bewertungskriterien zur Druckqualität und die Überwachung der jeweiligen Druckbedingungen für die zu variierenden Parameter mit einem Layout abzudecken. Das bedeutet, dass die Druckform unterschiedliche Felder für Flächendeckung und Farbbelegung enthält, die eine praxisnahe Bewertung der Deinkbarkeit erlauben, sowie sinnvoll angeordnete Vollton- und Rasterfelder zur Kontrolle der Tonwertübertragung und der Homogenität und Stabilität des Druckprozesses.

Die Druckversuche werden auf einer im SID vorhandenen Bogenoffsetdruckmaschine Heidelberg Speedmaster CD 74-5+L durchgeführt. Die geplanten Variationen der Einflussgrößen sind in der nachfolgenden **Tab. 2-2.1** dargestellt.

Tab. 2-2.1: Variation der Einflussgrößen der Pilot-Druckversuche beim SID

UV-Strahlertechnologie	UV-Strahlungs-dosis	Bedruckstoff	Druckfarbe / Lack	Druckbedingungen
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Konventionelle Quecksilberstrahler</li> <li>• Eisendotierte Strahler</li> <li>• LED-Strahler</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Variation der Strahlerleistung im praxisnahen Bereich von 70 % bis 100 %</li> <li>• Beeinflussung der Strahlungsdosis durch Variation der Druckgeschwindigkeit</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Gestrichene Papiere (glänzend bzw. matt)</li> <li>• Ungestrichene Papiere</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Je 2 Farbserien CMYB pro Strahlertechnologie</li> <li>• Migrationsarme Farben</li> <li>• UV-Lack</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Variation Feuchtmittelzusammensetzung und -menge</li> <li>• Variation Druckpressung</li> </ul>

Die Druckfarben werden jeweils mit der entsprechenden UV-Strahlertechnologie sowie zum Vergleich teilweise mit den konventionellen UV-Quecksilberdampfstrahlern verarbeitet. Der Einsatz von migrationsarmen Farben ist im Akzidenzbereich nicht weit verbreitet, und für die neuen Technologien stehen teilweise noch keine Farb Rezepturen zur Verfügung. Da die Entwicklung diesbezüglich im Augenblick sehr dynamisch voranschreitet, sollen soweit möglich auch migrationsarme Druckfarben in die Untersuchungen einbezogen werden. Zur Veredelung von UV-Drucken wird mitunter eine Spotlackierung mit UV-Lacken angewendet. Auch derartige Druckmuster werden für die weiterführenden Deinkinguntersuchungen hergestellt.

Die Variation der Druckbedingungen wird nur für ausgewählte Materialkombinationen komplett ausgeführt. Nur wenn sich hierbei ein bedeutender Einfluss auf das Deinkingergebnis zeigt, werden die Versuche für weitere Materialien durchgeführt. Bei der Feuchtmittelzusammensetzung wird im Wesentlichen der Einsatz von Isopropylalkohol (IPA) betrachtet. Geplant ist eine Variante ohne oder mit einer sehr geringen IPA-Konzentration (< 3 %) und eine Variante in einem Bereich von 5 - 8 % IPA.

Als Referenz für die Deinkingversuche werden Drucke mit konventionellen Offsetdruckfarben hergestellt, die üblicherweise gut deinkbar sind.<sup>40</sup> Hierfür werden ein gestrichenes und ein ungestrichenes Papier ausgewählt und die Feuchtmittelzusammensetzung bezüglich der IPA-Konzentration variiert. Zusätzlich werden Drucke mit konventioneller Druckfarbe und einem UV-Schutzlack hergestellt, wie es in der Praxis mitunter üblich ist.

#### **2.2.4 AP 4: Untersuchung und Bewertung kommerzieller Druckprodukte und von Probedrucken im einstufigen Flotationsverfahren**

In AP 4 werden sowohl alle kommerziellen Druckobjekte, die in den sich beteiligenden Druckhäusern eingesammelt worden sind (AP 2), als auch die kontrolliert hergestellten Pilotdruckmuster aus AP 3 nach INGEDE-Methode 11 deinkt. Dabei handelt es sich

um ein einstufiges Flotationsdeinkingverfahren im Labormaßstab. Es wird die jüngste Version von INGEDE-Methode 11 herangezogen, die wie bereits in Kapitel 1.2.2 erwähnt, ab 20 % Aschegehalt bei der Zerfaserung mit einer konstanten Faserstoffdichte von 12 % arbeitet. Standardmäßig wird nach INGEDE-Methode 11 das Druckfarbenpartikelspektrum erst nach der Flotation bewertet. Da bei UV-Drucken Schmutzpunkte das kritischste Deinkingkriterium darstellen, wird bei allen Proben das Druckfarbenpartikelspektrum auch vor der Flotation ermittelt, um Rückschlüsse auf das optimale flotierbare Partikelspektrum zu ermöglichen.

### **2.2.5 AP 5: Untersuchung und Bewertung ausgewählter Druckobjekte im zweistufigen Flotationsverfahren**

Ein zweistufiges Labor-Deinkingverfahren wurde vom PMV im AiF-Projekt 18288 N "Synergistische und antagonistische Effekte beim Deinken von Altpapiermischungen" entwickelt und ist dort dokumentiert.<sup>18</sup> Es nutzt das gleiche Zerfaserungsequipment und die identische Flotationszelle wie INGEDE-Methode 11. Allerdings erfolgt bei diesem Verfahren die Flotation zweistufig mit zwischengeschalteter Dispergierstufe. Im Vergleich zu INGEDE-Methode 11 wird die erste Flotationsstufe verkürzt durchgeführt. Damit entspricht dieses Verfahrensprozedere insgesamt der heute üblichen industriellen Praxis und die erzielbaren Ergebnisse liegen näher an den in Industrieanlagen erzielbaren Deinkingresultaten. Durch die Anwendung dieses zweistufigen Deinkingverfahrens wird es besser möglich sein, die Auswirkungen schwierig zu deinkender UV-Druckerzeugnisse zu bewerten.

### **2.2.6 AP 6: Analytik migrierfähiger Inhaltsstoffe**

Die analytischen Untersuchungen bezüglich Photoinitiatoren und Restmonomeren / Oligomeren sollen sowohl in den originalen Druckmustern aus AP 2 und 3 als auch in den Laborblättern vor und nach den Deinkinguntersuchungen von AP 4 und 5 durchgeführt werden. Um den Aufwand in sinnvollen Grenzen zu halten, werden zwar alle realen Druckmuster aus dem Markt (AP 2) untersucht, aber nur ausgewählte Proben aus den Arbeitspaketen 3 bis 5. Die Auswahl erfolgt in Abhängigkeit von dem zu erwartenden oder gemessenen Aushärtungsgrad des UV-Druckfarbenfilms sowie bei wesentlichen Änderungen der Prozessparameter in den Druckversuchen. Nach Abschluss dieser Untersuchungen werden Erkenntnisse vorliegen, in welchen Konzentrationen Photoinitiatoren und leicht freisetzbare Oligomere in aktuellen UV-Druckmustern vorkommen, welchen Einfluss Änderungen der Prozessparameter und Rezepturen im LED-Niedrigenergie-UV auf diese Konzentrationen haben und in welchem Ausmaß diese Stoffe nach Zerfaserung und Deinkingprozess während der Altpapieraufbereitung aus dem Faserstoff entfernt werden können.

Die chemische Analyse der Photoinitiatoren in den bedruckten Papieren und Faserstoffproben wird mittels GC/MS im Lösemittel-extrakt durchgeführt. Für die Untersuchungen der leicht flüchtigen Oligomere steht am PMV ein leistungsfähiges Headspace-/Thermodesorptions-GC/MS-System zur Verfügung.

### **2.2.7 AP 7: Ableitung von Maßnahmen zur Optimierung von UV-Druck- und Lackierverfahren hinsichtlich Energieeinsatz, Aushärtung, Deinkbarkeit und Migration**

In AP 7 werden alle Ergebnisse der kontrollierten Druckversuche (AP 3) mit UV-Druckfarben und UV-Lackierungen mit den einstufigen und zweistufigen Deinkingversuchen (AP 4 & AP 5) sowie den Migrationsergebnissen (AP 6) zusammengeführt. Aus diesen Erkenntnissen werden Maßnahmen für den optimalen Betrieb von UV-Druckmaschinen hinsichtlich optimaler Druckqualität, Verbraucher- und Umweltschutz, inklusive besser deinkbarer Druckerzeugnisse, abgeleitet und in entsprechenden Veranstaltungen den interessierten Personenkreisen zur Kenntnis gebracht.

### **2.2.8 AP 8: Abschätzung und Modellierung der Auswirkung steigender UV-Druckmengen im grafischen Altpapier hinsichtlich Deinkbarkeit und Inhaltsstoffe**

In AP 8 wird mit den Rechercheergebnissen von AP 1, insbesondere über die zukünftig zunehmende Entwicklung des UV-Druckmarktes, auf die Auswirkungen steigender UV-Mengen im zu deinkenden Altpapier mit Hilfe mathematischer Modelle hochgerechnet. Dabei werden die Massenbilanzen zukünftiger UV-Druckerzeugnisse mit den Deinkingergebnissen aus AP 4 und AP 5 ebenso verknüpft wie mit den Migrationsanalysen aus AP 6. Durch die angewendeten Modellrechnungen können die Auswirkungen steigender UV-Druckerzeugnisse im deinkten Altpapier bezüglich des Deinkingverhaltens der Mischungen und des Migrationsverhaltens von Inhaltsstoffen ermittelt werden.

### **2.2.9 AP 9: Dokumentation und Berichterstattung**

Die in den Arbeitspaketen 1 bis 8 erhobenen Daten, erarbeiteten Untersuchungsergebnisse und durchgeführte Berechnungen sowie die daraus abgeleiteten Schlussfolgerungen werden in Zwischen- und Abschlussberichten nachvollziehbar und durch Dritte wiederholbar dokumentiert. Die in Kapitel 5 genannten Transfermaßnahmen wie z. B. Fachvorträge und Veröffentlichungen in Fachzeitschriften wurden und werden umgesetzt.

## **2.3 Personaleinsatz**

### **2.3.1 Forschungseinrichtung FE 1 – PMV TU Darmstadt**

Dem wissenschaftlich-technischen Personal der FE 1 unterlag die wissenschaftliche Leitung und die Koordination des Gesamtvorhabens. Für die Entwicklung der Versuchspläne sowie die Auswertung der Druck-/Deinkingversuche, Evaluation der Versuchsergebnisse und die Ableitung von Optimierungsmaßnahmen war die wissenschaftliche Mitarbeiterin der FE 1 in Abstimmung mit dem wissenschaftlich-

technischen Personal der FE 2 zuständig. Des Weiteren wurden von der wissenschaftlichen Mitarbeiterin der FE 1 die Untersuchungen in den Arbeitspaketen 2 bis 6 mit den Schwerpunkten Deinking (1- und 2-Loop-Untersuchungen) sowie chemische Analytik der Inhaltsstoffe in Druckmustern und Laborblättern betreut. Die routinemäßige Durchführung der Laborversuche zum Deinkingverhalten und der chemischen Analytik der Inhaltsstoffe oblag dem Laborpersonal der FE 1. Für diverse Hilfstätigkeiten im Labor und bei der Auswertung war eine studentische Hilfskraft beschäftigt.

Der Umfang der geleisteten Arbeit des wissenschaftlich-technischen Personals (A.1, HPA-A) von insgesamt 17,9 Personenmonaten (PM) über die gesamte Laufzeit des Vorhabens ist um 1,1 PM geringer als beantragt. Der Grund dafür liegt in der Umverteilung der Aufgaben im Arbeitspaket 4, die wegen Kapazitätsengpässen zu größeren Anteilen als geplant von der FE 2 übernommen wurde.

Die Tätigkeit des wissenschaftlich-technischen Personal war in dieser Höhe für die Durchführung des Vorhabens notwendig und angemessen. Gleiches gilt für die geleistete Arbeit des übrigen Fachpersonals und der Hilfskräfte. Leistungen Dritter oder Geräteinvestitionen waren nicht vorgesehen und wurden auch nicht benötigt.

### **2.3.2 Forschungseinrichtung FE 2 – SID**

Für die Recherchearbeiten, die Erstellung von Versuchsplänen sowie die Auswertung der Versuche, Evaluation der Versuchsergebnisse und die Kostenbetrachtungen war der wissenschaftliche Mitarbeiter des SID zuständig. Ihm unterlag auch die Überwachung der Durchführung der Druckversuche. Druckversuche wurden vom Drucker durchgeführt.

Für die geleistete Arbeit des wissenschaftlich-technischen Personals (HPA A und HPA B) wurden insgesamt 32,01 Personenmonate über die gesamte Laufzeit des Vorhabens benötigt. Das übersteigt geringfügig die im Antrag festgelegten 31 Personenmonate. Die Differenz resultiert aus der kurzfristigen Übernahme von Tätigkeiten zur Auswertung und Planung von Druck- und Deinkingversuchen von der FE 1 im Arbeitspaket 4 (siehe geringere Anzahl an PM der FE 1). Der Gesamtbetrag der Zuwendung erhöht sich dadurch nicht.

Damit entsprachen die beantragten und genutzten Mittel der Antragstellung und waren für die Durchführung des Vorhabens notwendig und angemessen. Gleiches gilt für die geleistete Arbeit des übrigen Fachpersonals und der Hilfskräfte.

Leistungen Dritter oder Geräteinvestitionen waren nicht vorgesehen und wurden auch nicht benötigt.



### **3 Durchführung, Ergebnisse und Bewertung**

#### **3.1 AP 1: Recherche (SID)**

Im Rahmen des Forschungsprojekts wurde die Marktentwicklung des UV-Drucks auf Basis aktueller Zahlen detailliert untersucht. Das dynamische Wachstum zum Zeitpunkt der Antragstellung und eine Vielzahl unterschiedlicher Prognosen erschwerten eine Vorhersage des Anteils von UV-Drucken aus dem grafischen Bereich an der Gesamt-Altpapiermenge.

Nach Aussagen der führenden Offsetmaschinenhersteller war in den letzten Jahren eine starke Steigerung der Druckmaschinen mit UV-Strahler-Ausstattungen zu verzeichnen. Folgende Angaben wurden dazu durch Industriepartner gemacht:

- Bei einem Maschinenhersteller betrug der Anteil an UV-Bogenoffsetmaschinen im Zeitraum 2018 – 2020 ca. 75 %.
- Ein weiterer Hersteller gab an, dass während der Projektlaufzeit ca. 40 % Bogenoffsetdruckmaschinen mit UV-Ausstattung ausgeliefert wurden. Viele Maschinen wurden zusätzlich mit der Option der UV-Erweiterung ausgeliefert, sodass damit zu rechnen ist, dass diese Maschinen in der nahen Zukunft ebenfalls zu UV-Maschinen umgebaut werden.
- In den letzten 10 Jahren wurden von einem dritten Maschinenhersteller über 1.000 Druckmaschinen im Markt platziert.
- Durch die Farbhersteller wurde angegeben, dass der Anteil der UV-Farben im Bereich Bogenoffset derzeit (2020) ca. 20 % beträgt.

Die ermittelten Zahlen konnten nur bedingt als Grundlage für die Modellierung der Auswirkungen des UV-Drucks auf die Deinkbarkeit in AP 8 herangezogen werden. So gibt es keine belastbaren Angaben zur Unterscheidung der Druckmaschinen in Bezug auf Verpackungs- und Akzidenzdruck. Auch zur Kapazität der o. g. produzierten Anzahl an UV-Bogenoffsetmaschinen liegen keine detaillierten Aussagen vor, so dass signifikante Veränderungen vom konventionellen Offsetdruck zum graphischen UV-Druck nicht belegt werden können.

#### **3.2 AP 2: Bestandsaufnahme kommerzieller UV-Drucke (SID)**

Um die Marktsituation möglichst exakt zu erfassen, wurden kommerzielle Druckprodukte zusammengetragen, die ein repräsentatives Abbild der im UV-Druck hergestellten grafischen Erzeugnisse darstellen sollten. Diese Muster wurden für die ersten Deinkingversuche in AP 4 beschafft.

Weiterhin erarbeiteten beide Projektpartner (SID und PMV) ein Formular zur Erfassung der druckrelevanten Parameter (Angaben zu Farben, Prozessparameter, Bedruckstoffe, ...), um Schlussfolgerungen der vorliegenden Druckbedingungen auf die Deinkingergebnisse zu ziehen (Anhang 1). Mithilfe der Mitglieder des

projektbegleitenden Ausschusses wurden 38 Druckmuster von verschiedenen Druckereien zur Verfügung gestellt.

Die Praxisdrucke wurden auf Druckmaschinen der führenden Bogenoffset-Maschinenhersteller gedruckt und mit allen drei auf dem Markt vorhandenen Strahlertechnologien (Quecksilberdampfstrahler, eisendotierte Strahler und LED-Strahler) gehärtet (siehe **Abb. 3-2.1**). Dabei wurde die Hälfte aller Muster mit eisendotierten Strahlern und der geringste Anteil mit konventionellen UV-Strahlern (Quecksilberdampfstrahlern) gehärtet.

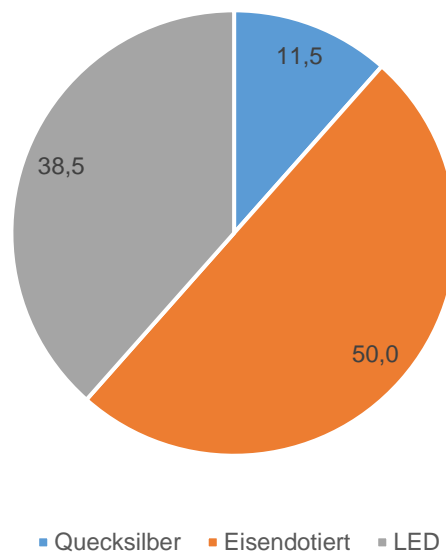


Abb. 3-2.1: Verteilung der genutzten Strahlertechnologien bei den untersuchten Praxismustern

Von den 38 zur Verfügung gestellten Muster waren 28 Muster auf gestrichenem Papier und 10 auf ungestrichenem Papier im Bereich von 80 g/m<sup>2</sup> bis 250 g/m<sup>2</sup> gedruckt. Der Großteil der Proben bestand aus beidseitig bedruckten Flyern, Prospekten und Broschüren. Weiterhin wurden Notizblockseiten und einseitige Drucke geliefert.

### 3.3 AP 3: UV-Druckversuche unter kontrollierten Bedingungen im Pilotmaßstab

Für die Druckversuche unter kontrollierten Bedingungen am SID wurde zunächst für die verfügbare Bogenoffsetdruckmaschine Heidelberg Speedmaster CD 74-5+L eine geeignete Druckform erstellt (**Abb. 3-3.1**).

Der einseitige Druckbogen enthält unterschiedliche Felder für Flächendeckung und Farbbelegung sowie Vollton- und Rasterfelder in Kombination mit einem Farbbild und einer Textpassage, so dass er eine praxisnahe Bewertung der Deinkbarkeit erlaubt.





Abb. 3-3.2: Testdruckform Deinking (200 % Farbbelegung)

### 3.3.1 Rohstoffe und Materialien

Die Auswahl der Bedruckstoffe für die Pilotversuche erfolgte durch das PMV in enger Absprache mit dem projektbegleitenden Ausschuss. Es wurden insgesamt 6 holzfreie gestrichene bzw. ungestrichene Papiere sowie ein SC-Papier ausgewählt (siehe **Tab. 3-3.1**).

Tab. 3-3.1: Übersicht über die verwendeten Bedruckstoffe

Probenbezeichnung	Papierklasse	Zusatzinformation
A	glänzend gestrichen (PS1)	Papier A, 130 g/m <sup>2</sup>
B	matt gestrichen (PS1)	Papier B, 130 g/m <sup>2</sup>
C	matt gestrichen (PS1)	Papier C, 130 g/m <sup>2</sup>
D*	SC-Papier (PS6)	untypisch für Bogenoffset
E	ungestrichen (PS5)	Papier E, 100 g/m <sup>2</sup> (entspricht Papier F, aber andere Grammatratur)
F	ungestrichen (PS5)	Papier F, 150 g/m <sup>2</sup> (entspricht Papier E, aber andere Grammatratur)
G	ungestrichen (PS5)	Papier G, 100 g/m <sup>2</sup>

\* Papier D wurde nur in der ersten Versuchsrunde einbezogen, da dieses Papier normalerweise nicht im Bogenoffsetdruck verwendet wird (siehe Kapitel 3.3.4).

Es wurden UV-Druckfarben für verschiedene Strahlertechnologien (Quecksilberdampfstrahler (Hg), eisendotierte Strahler (LE) und LED-Strahler unterschiedlicher Druckfarbenhersteller beschafft. Somit lagen für die Drucke 14 verschiedene 4-Farbsätze von vier verschiedenen Farbherstellern vor. Unter ihnen sind einige migrationsarme Rezepturen, an denen zusätzlich zum Deinkingverhalten die Entfrachtungsrate der Photoinitiatoren nach dem Deinking bestimmt wurde.

Zusätzlich wurden drei UV-Lacke für die Betrachtungen des Einflusses von Veredelungsmaßnahmen auf das Deinking-Ergebnis eingesetzt. Auch drei konventionelle Offset-Farbsätze wurde zum Vergleich herangezogen. In **Tab. 3-3.2** sind alle verwendeten Farben und Lacke für die Drucke im Technikum mit den empfohlenen Strahlertechnologien zusammengefasst.

Tab. 3-3.2: Übersicht über die verwendeten Farben/Lacke

<b>Farbnummer</b>	<b>Farbhersteller</b>	<b>Eigenschaft</b>	<b>Empfohlene Strahlertechnologie</b>
02	1	marktübliche UV-Farbe	LE
03	1	marktübliche UV-Farbe	LED
05	2	marktübliche UV-Farbe	LED
06	3	marktübliche UV-Farbe	LE
07	3	wie Farbe 10, jedoch Laborvariante	LED
08	3	geeignet für nicht saugende Bedruckstoffe, migrationsarm	LE
09	3	geeignet für nicht saugende Bedruckstoffe, migrationsarm	LED
10	3	marktübliche UV-Farbe	LED/LE
11	1	Laborvariante	LED
12	1	Laborvariante	LE
13	1	Laborvariante 1	Hg
14	1	Laborvariante 2	Hg
15	4	marktübliche UV-Farbe	Hg
16	4	marktübliche UV-Farbe	LED
17	5	konventionelle Druckfarbe	Oxidativ
18	6	konventionelle Druckfarbe (V1)	Oxidativ
19	6	konventionelle Druckfarbe (V2)	Oxidativ
L1	1	marktüblicher UV-Lack, glänzend	Hg
L2	2	marktüblicher UV-Lack	Hg
L3	2	marktüblicher UV-Lack, glänzend	LED

Somit stand eine Vielzahl unterschiedlicher Farbe-Papier-Kombinationen für die Druckversuche zur Verfügung. Im Bericht sind die einzelnen Versuche jeweils mit dem Bedruckstoff-Buchstaben, sowie der Farbnummer gekennzeichnet, gefolgt von einer Versionsnummer. Damit können alle Versuche eindeutig identifiziert werden.

### 3.3.2 Druckmaschine

Die Druckversuche wurden an der im SID verfügbaren Bogenoffsetdruckmaschine Heidelberg Speedmaster CD 74-5+L durchgeführt. Durch austauschbare Strahlermodule ist es möglich, in der Maschine sowohl mit Quecksilberdampfstrahlern als auch mit eisendotierten Strahlern oder LED-Strahlern zu härten. Alle Strahlervarianten können in ihrer Intensität variabel eingestellt werden, sodass es bei den Versuchen möglich ist, unterschiedliche Aushärtungsgrade zu erzeugen.

### 3.3.3 Durchführung der Druckversuche

Im ersten Schritt wurde ein Versuchsplan erstellt, um alle Einflussfaktoren systematisch zu untersuchen. Aus den einzelnen Versuchsgruppen wurden in 14 Einzellieferungen festgelegte Mustermengen zur Untersuchung auf Deinkbarkeit und migrierfähige Inhaltsstoffe ans PMV geschickt. 180 Druckversuche wurden insgesamt durchgeführt (siehe Anhang 2). Auf der Grundlage der Ergebnisse einer Versuchsgruppe wurden weitere Parameter gezielt variiert und untersucht.

Um den Einfluss der Papiersorten zu charakterisieren, wurden in der ersten Versuchsgruppe alle verfügbaren Papiere mit einer Farbe bedruckt. Dafür wurde die marktübliche UV-Druckfarbe 10 ausgewählt. Um die Farben zu untersuchen, wurden anschließend alle vorhandenen Farben auf einem Papier verdruckt. Hier kam das matt gestrichene Papier C mit einer Grammaturn von 130 g/m<sup>2</sup> zum Einsatz.

Die Druckeinstellungen wurden bei allen Versuchen gleich gehalten, um den Einfluss der unterschiedlichen Bedruckstoffe und Farben herauszuarbeiten. Bei den ersten beiden Versuchsgruppen wurden alle Farben mit Quecksilberdampfstrahlern gehärtet. Erst in weiteren Versuchen wurde der Einfluss der Strahlertechnologie betrachtet und die Farben, die vom Hersteller für den Einsatz mit eisendotierten Strahlern bzw. LED-Strahlern vorgesehen sind, auch mit diesen gehärtet.

Im weiteren Verlauf wurde die Strahlerleistung variiert, um den Zusammenhang zwischen Aushärtungsgrad der Farbe und Deinkbarkeit zu betrachten. Bei Versuchen mit Strahlervariation wurde nach dem Druck der Aushärtungsgrad mittels FTIR-Spektrometrie bestimmt, sodass die Aushärtung der Druckfarben direkt mit den Deinkingergebnissen verglichen werden konnte.

Bei der FTIR-Spektroskopie werden Spektren von den zu untersuchenden Druckfarben aufgenommen und miteinander ins Verhältnis gesetzt. Dazu werden außer den gedruckten Mustern ein Nassmuster der Farbe und ein ausgehärtetes Druckmuster benötigt. Nachdem Spektren von den zugesandten Mustern aufgenommen wurden, wurden diese bis zur vollständigen Aushärtung mit einem UV-Labortrockner nachgehärtet.

Bei der Auswertung der Spektren ist die Bande bei der Wellenzahl 810 cm<sup>-1</sup> interessant. Sie ist charakteristisch für den Umsatz der C=C-Acrylatdoppelbindungen der Farbe: Je niedriger der Peak, desto besser ausgehärtet ist die Farbe. Eine absolute

Bestimmung der Aushärtung und eine Korrelation der Aushärtungsgrade mit den eingesetzten Papiersorten (gestrichen/ungestrichen) wurden nicht durchgeführt, da ausschließlich relative Aushärtungsgrade für die jeweilige Druckfarbe im Verhältnis zur maximal erreichbaren Aushärtung auf dem konkreten Bedruckstoff ermittelt werden sollten.

Die Variation der übrigen Druckbedingungen wurde nur für ausgewählte Materialkombinationen komplett ausgeführt. Wenn sich ein bedeutender Einfluss auf das Deinkingergebnis zeigte, wurden Versuche für weitere Druckmuster durchgeführt. Bei der Feuchtmittelzusammensetzung wurde der Einsatz von Isopropylalkohol (IPA) betrachtet. Es kam eine Variante ohne IPA und eine Variante in einem Bereich von 5 % bis 8 % IPA zum Einsatz.

Weiterhin wurden die Pressungseinstellungen variiert, um diesen Einfluss zu testen. Es wurden Versuche mit deutlich erhöhter Pressung (+0,05 mm) und mit stark verringerter Pressung (-0,05 mm) durchgeführt.

Als Referenz für die Deinkingversuche wurden Drucke mit konventionellen Offsetdruckfarben hergestellt. Hierfür wurden ein gestrichenes und ein ungestrichenes Papier ausgewählt. Zusätzlich wurden Drucke mit konventioneller Druckfarbe und einem UV-Schutzlack hergestellt, wie es in der Praxis mitunter üblich ist.

### 3.3.4 Laboruntersuchungen zum Einfluss der Farbschichtdicke

Da zu erwarten wäre, dass die beim Druck übertragene Farbmenge die Deinking-Ergebnisse beeinflusst, wurden am Probedruckgerät Färbungsreihen erstellt. Damit konnte die Farbmenge besser eingeschätzt werden, die für die Herstellung der Druckmuster mit den verschiedenen Farben auf den verschiedenen Papieren benötigt wird.

Es wurden die Farbmengen in g/m<sup>2</sup> bestimmt, die den in diesem Projekt festgelegten Vorgabedichten am besten entsprachen. Die Vorgabedichten (Vollton), die bei den Pilotversuchen verwendet wurden, sind in **Tab. 3-3.3** aufgeführt.

Tab. 3-3.3: Vorgabedichten Vollton

Bedruckstoff	Schwarz	Cyan	Magenta	Gelb
Gestrichen (A, B, C)	1,8	1,4	1,4	1,3
Ungestrichen (E, F, G)	1,2	1,0	1,1	1,1

Diese Werte wurden am Probedruckgerät erzeugt und die dazu gehörigen Farbmenge bestimmt. Alle Farbserien wurden auf dem gestrichenen Papier C und dem ungestrichenen Papier F hinsichtlich der nötigen Farbmengen untersucht. Das Ergebnis ist in **Abb. 3-3.3** dargestellt. Dabei wurde der Mittelwert über die 4 Skalenfarben (CMYK) gebildet, da die Tendenz der einzelnen Farbtöne gleich ist. Besonders auf dem gestrichenen Papier (C) lassen sich deutliche Unterschiede zwischen den einzelnen Farbserien erkennen. Auf dem ungestrichenen Papier (F) wird

in den meisten Fällen eine höhere Farbmenge benötigt, obwohl die Vorgabedichten geringer sind.

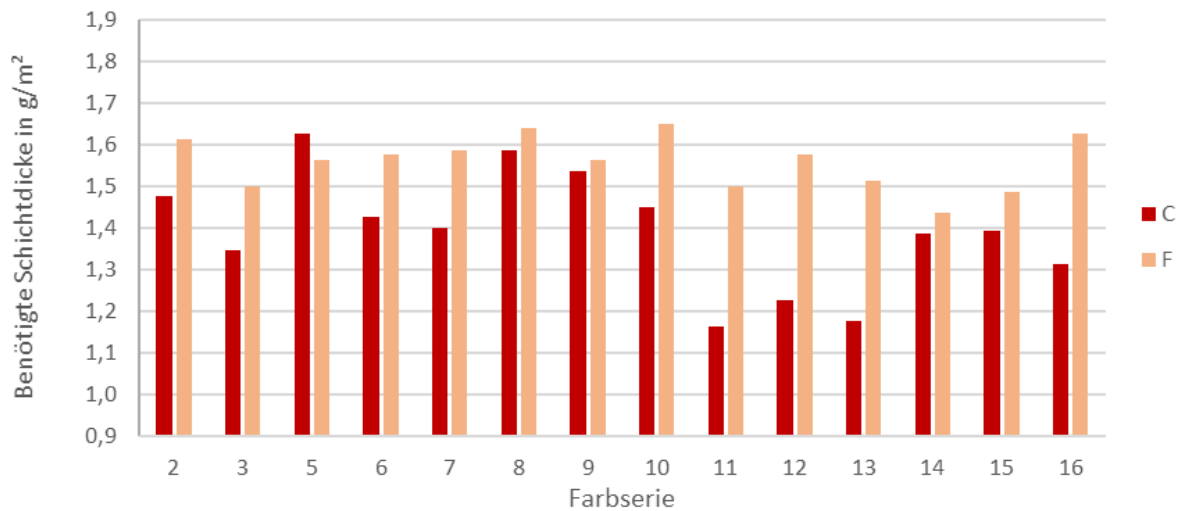


Abb. 3-3.3: Benötigte Farbmenngen in g/m<sup>2</sup> auf einem gestrichenen (C) und einem ungestrichenen (F) Papier

Mit Farbserie 10 sind Probedrucke auf allen verwendeten Papiersorten erstellt worden. Der Farbbedarf der einzelnen Druckfarben (C = Cyan, M = Magenta, Y = Yellow, K = Key/Schwarz) ist in **Abb. 3-3.4** dargestellt. Die Unterschiede sind bis auf Papier D nicht allzu groß. Papier D ist ein SC-Papier (satiniert ohne Strich), das üblicherweise im Rollenoffsetdruck eingesetzt wird. Es benötigt deutlich mehr Farbe. Deshalb wurde es bei den weiteren Pilotversuchen nicht mehr berücksichtigt.

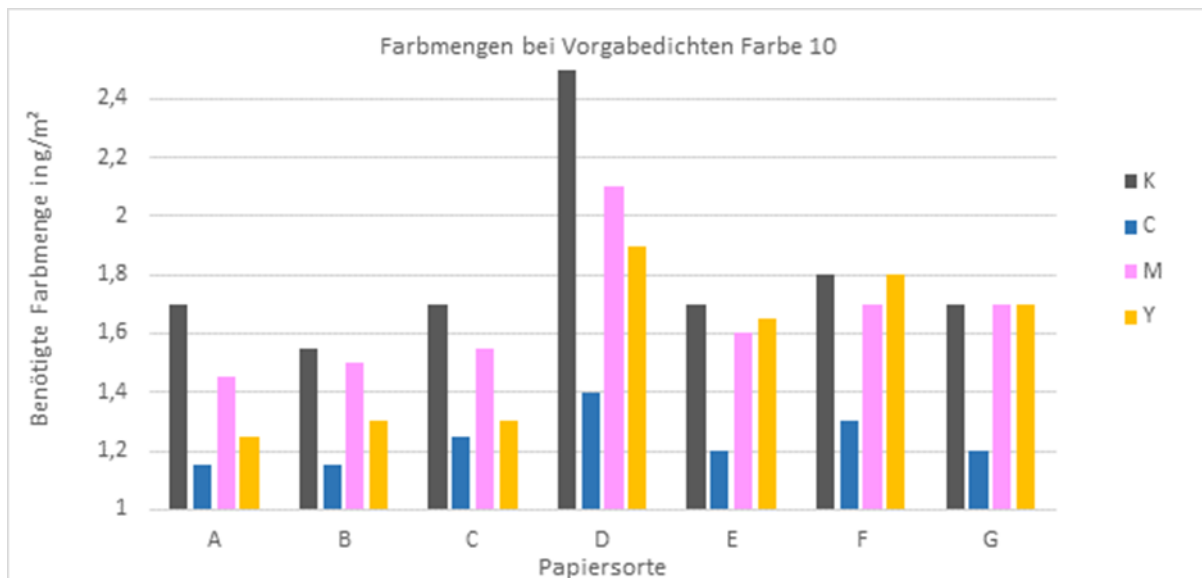


Abb. 3-3.4: Farbmenngen zum Erreichen der Vorgabedichten der Farbserie 10 auf den untersuchten Papieren

Auffällig ist außerdem, dass auf den ungestrichenen Papieren (E, F, G) deutlich mehr Gelb benötigt wird, um die vorgegebene Färbung zu erreichen.



### 3.4 AP 4: Untersuchung und Bewertung kommerzieller Druckprodukte und von Pilotdrucken im einstufigen Flotationsverfahren

#### 3.4.1 Durchführung des einstufigen Flotationsverfahrens nach INGEDE-Methode 11

Die Deinkingversuche sowohl der kommerziellen Druckerzeugnisse als auch der Druckmuster aus den Pilotdruckversuchen erfolgten nach INGEDE-Methode 11 (Stand: Januar 2018).<sup>6</sup> Dies bedeutet, dass alle untersuchten Druckmuster, aufgrund von Aschegehalten über 15 %, mit einer konstanten Faserstoffdichte von 12 %, entsprechend **Abb. 3-4.1**, zerkleinert wurden.

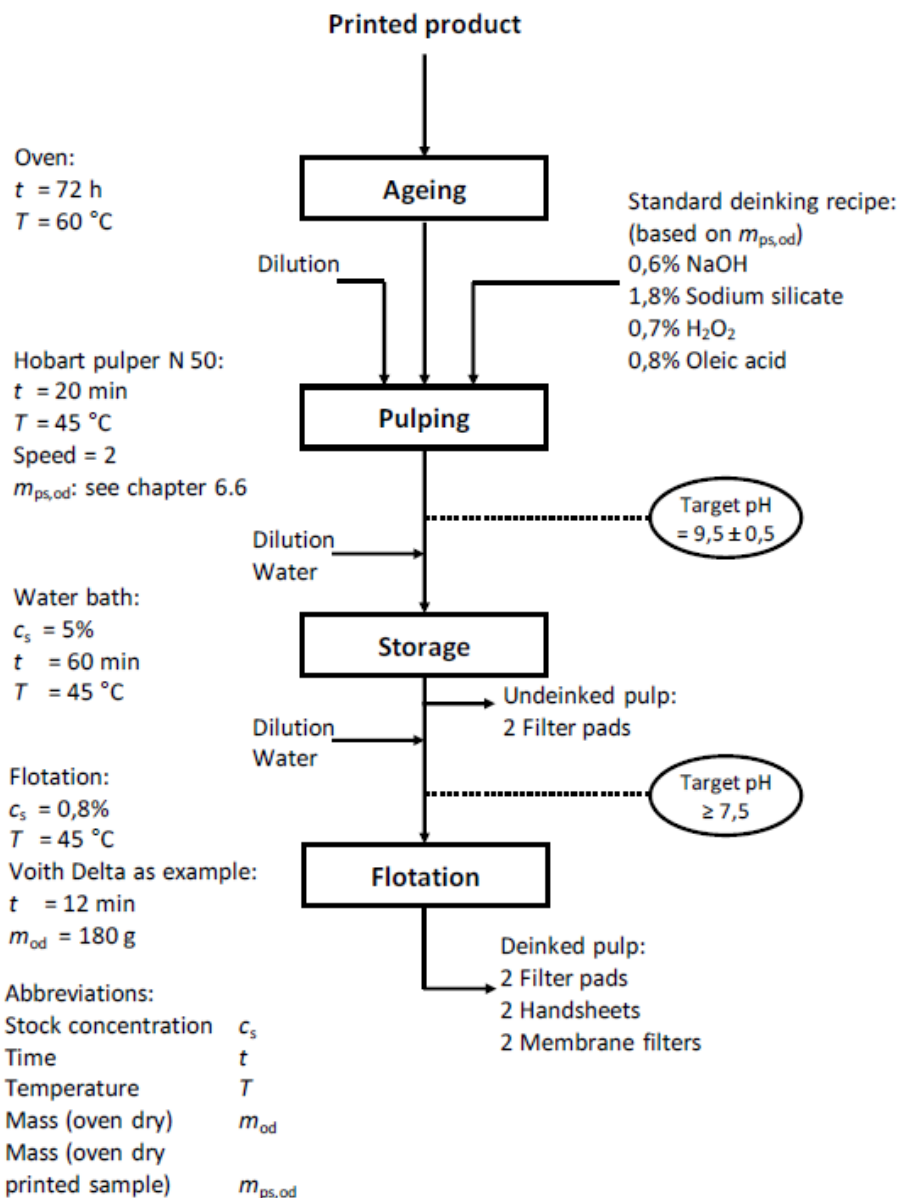


Abb. 3-4.1: Prozessschema für Deinkingversuche gemäß INGEDE-Methode 11 (Stand: Januar 2018)<sup>6</sup>

Die Bewertung der Ergebnisse erfolgte standardmäßig entsprechend der EPRC Einstufung von Deinkingversuchen.<sup>7</sup> Für erweiterte Detailanalysen wurden insbesondere vertiefende Schmutzpunktanalysen durchgeführt, die im Bedarfsfall näher erläutert werden.

Die Auswertung von einstufigen Deinkingversuchen sieht standardmäßig nur die Bestimmung von Schmutzpunktanzahl und -fläche des deinkten Stoffes (DP) vor. Da bereits im Vorfeld erwartet wurde, dass Schmutzpunkte bei UV-Drucken einen besonders kritischen Parameter darstellen, wurde beschlossen, zusätzlich zu den DP-Schmutzpunkten bei allen Deinkingversuchen auch im undeinkten Stoff (UP) die Schmutzpunkte nach Anzahl und Fläche zu ermitteln (**Abb. 3-4.2**).

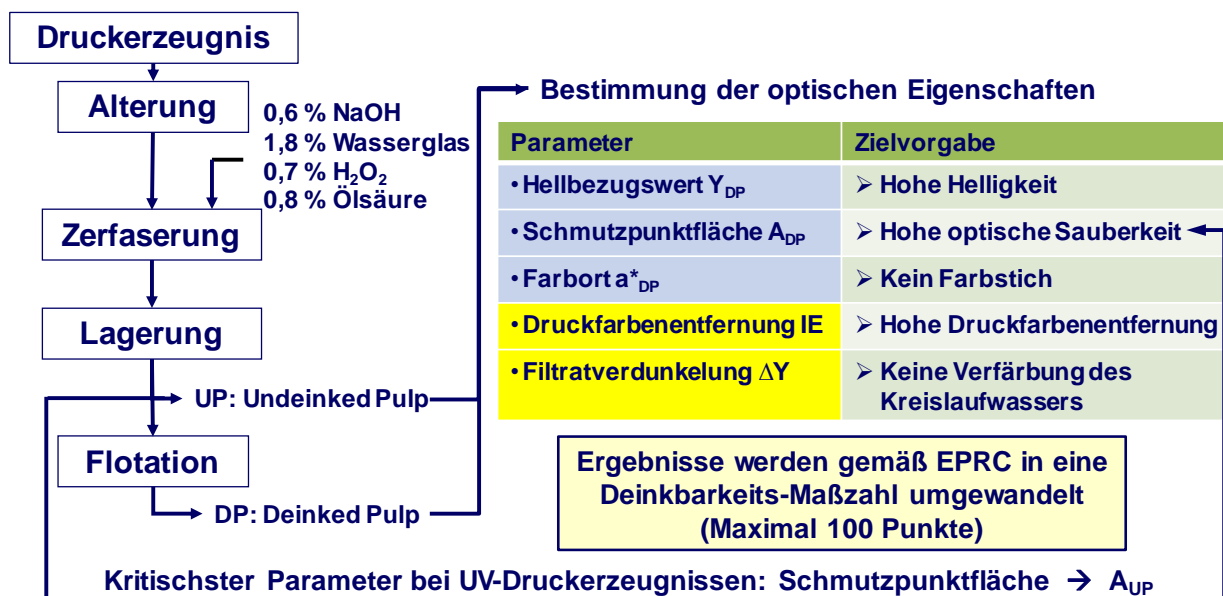


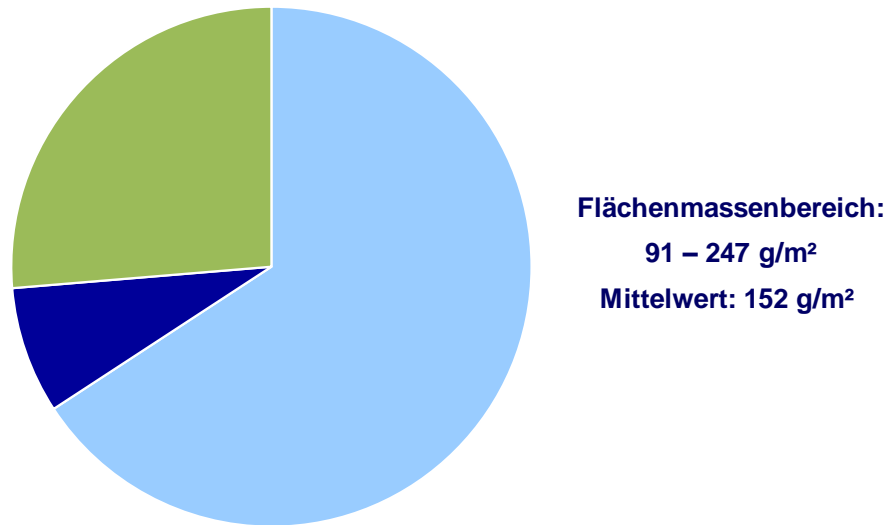
Abb. 3-4.2: Prozessschema für Deinkingversuche gemäß INGEDE-Methode 11 mit Erweiterung der Schmutzpunktmessung der undeinkten Stoffprobe

### 3.4.2 Ergebnisse kommerzieller UV-Drucke

Insgesamt wurden aus den Druckereien 38 Druckmuster geliefert. Visuell sehr ähnliche Druckmuster aus der gleichen Druckerei wurden nicht untersucht, wenn sich aus den Fragebögen keine deutlich unterschiedlichen Herstellungsbedingungen ableiten ließen. Insgesamt erfolgte die Untersuchung auf Deinkbarkeit an 28 Mustern, von denen drei als eine Mischprobe eingesetzt wurden, so dass in den nachfolgenden Abbildungen die Ergebnisse von 26 Proben dargestellt sind.

Der Flächenmassenbereich und der arithmetische Mittelwert der untersuchten Druckmuster geht aus **Abb. 3-4.3** hervor. Das Papier der Druckmuster war zu zwei Dritteln matt gestrichen, ca. ein Viertel des Papiers war ungestrichen und 8 % der Papiere waren glänzend gestrichen. Der Aschegehalt, ermittelt bei 525 °C, war bei den gestrichenen Papieren mit durchschnittlich 46 % mehr als doppelt so hoch wie der

Aschegehalt der ungestrichenen Papiere (21 %). Die Zuordnung von Flächenmasse und Aschegehalt der untersuchten Druckmuster geht aus **Abb. 3-4.4** hervor.



■ Matt gestrichen ■ Glänzend gestrichen ■ Ungestrichen

Abb. 3-4.3: Flächenmassenbereich und Aufteilung zwischen ungestrichenen und matt bzw. glänzend gestrichenen Papieren der untersuchten kommerziellen UV-Druckmuster

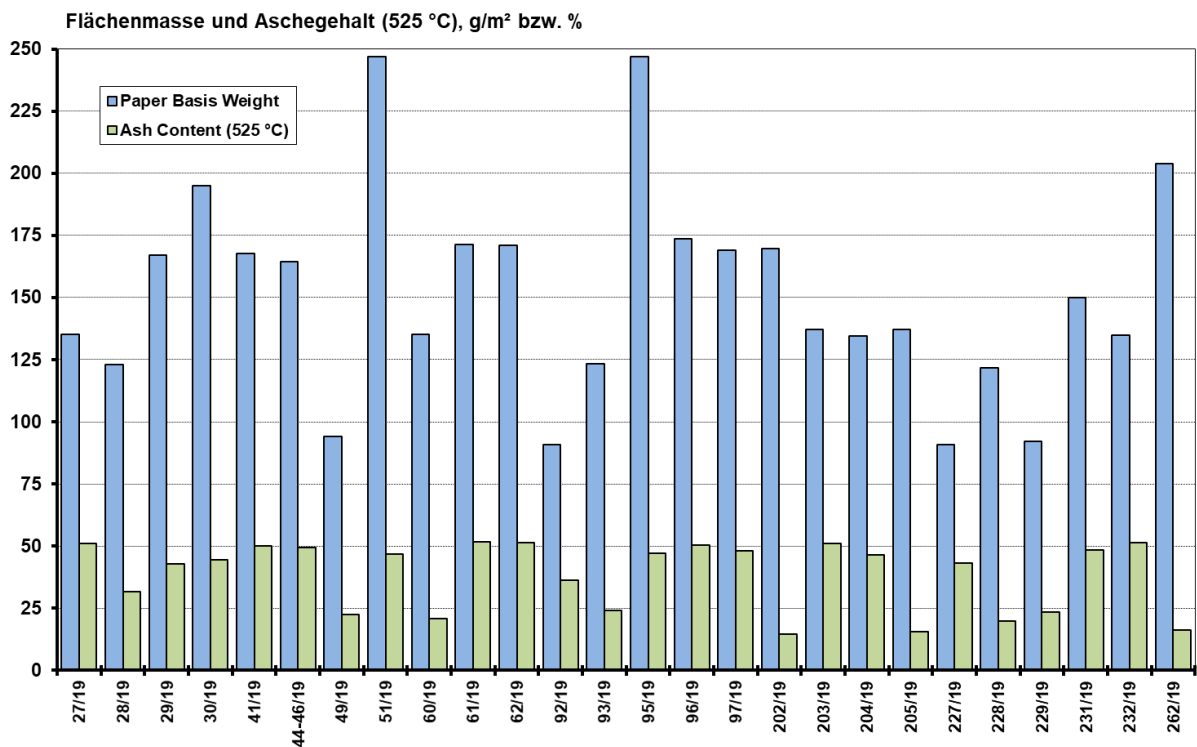


Abb. 3-4.4: Flächenmasse und Aschegehalt der untersuchten kommerziellen UV-Druckmuster

Die erzielten Deinkingergebnisse sind in **Abb. 3-4.5** dargestellt. Von den 28 untersuchten Druckmustern haben 17 Proben (61 %) die Deinkinganforderungen unabhängig von der Papierklasse (gestrichen/ungestrichen) erfüllt. Die Deinkingbarkeit von 11 Druckmustern (39 %) war unzureichend. In allen Fällen fielen die Druckmuster wegen zu hoher Schmutzpunktflächen durch, sowohl in der Gesamtfläche aller Partikel größer 50 µm als auch der besonders großen Schmutzpartikel über 250 µm flächengleichem Kreisdurchmesser. In zwei Fällen war zusätzlich auch eine zu geringe Ink Elimination (IE) und in einem Fall auch eine Farbortverschiebung ( $a^*$ -Wert) zu beobachten.

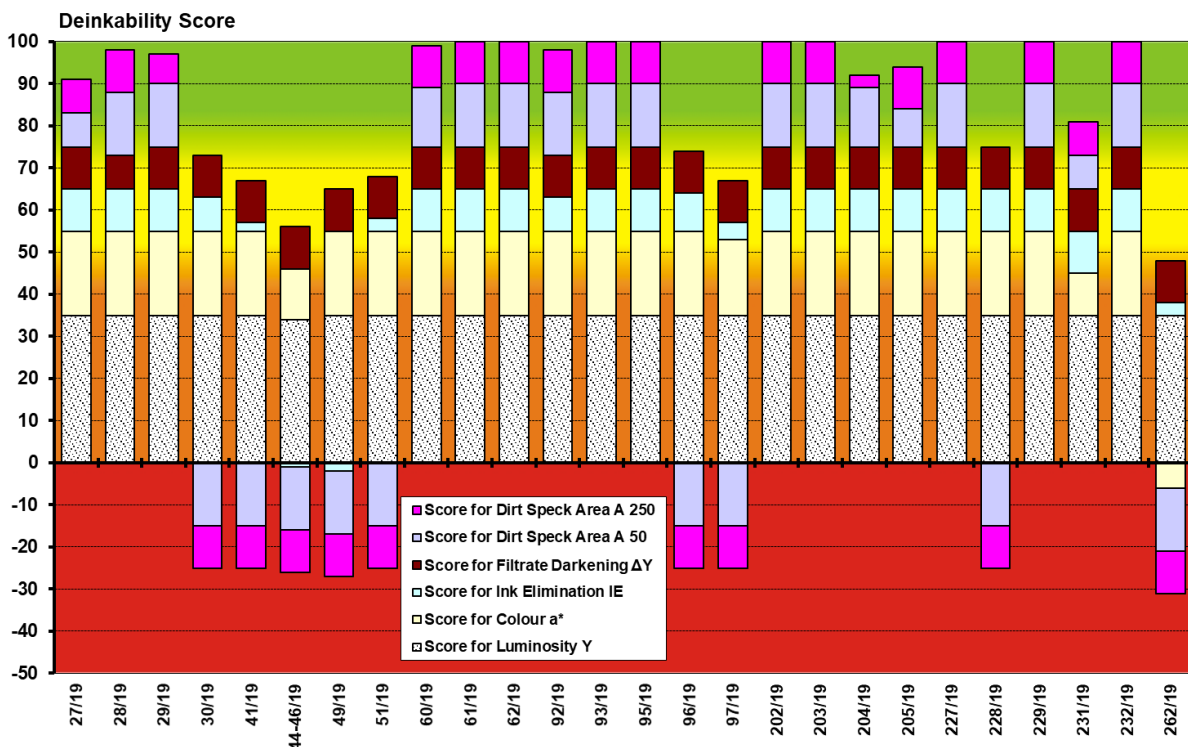


Abb. 3-4.5: Deinkability Score der untersuchten kommerziellen UV-Druckmuster

**Abb. 3-4.6** zeigt die gesamte Schmutzpunktfäche ( $> 50 \mu\text{m}$ ) und die Fläche der großen Schmutzpunkte ( $> 250 \mu\text{m}$ ) aller deinkten kommerziellen Druckmuster. Die Darstellung dokumentiert die großen Unterschiede der Gesamtflächen von über  $20.000 \text{ mm}^2/\text{m}^2$  bis in den niedrigen zweistelligen Quadratmillimeterbereich pro Quadratmeter. Die niedrigsten Werte für die Gesamtschmutzfläche liegen bei  $19 \text{ mm}^2/\text{m}^2$ .

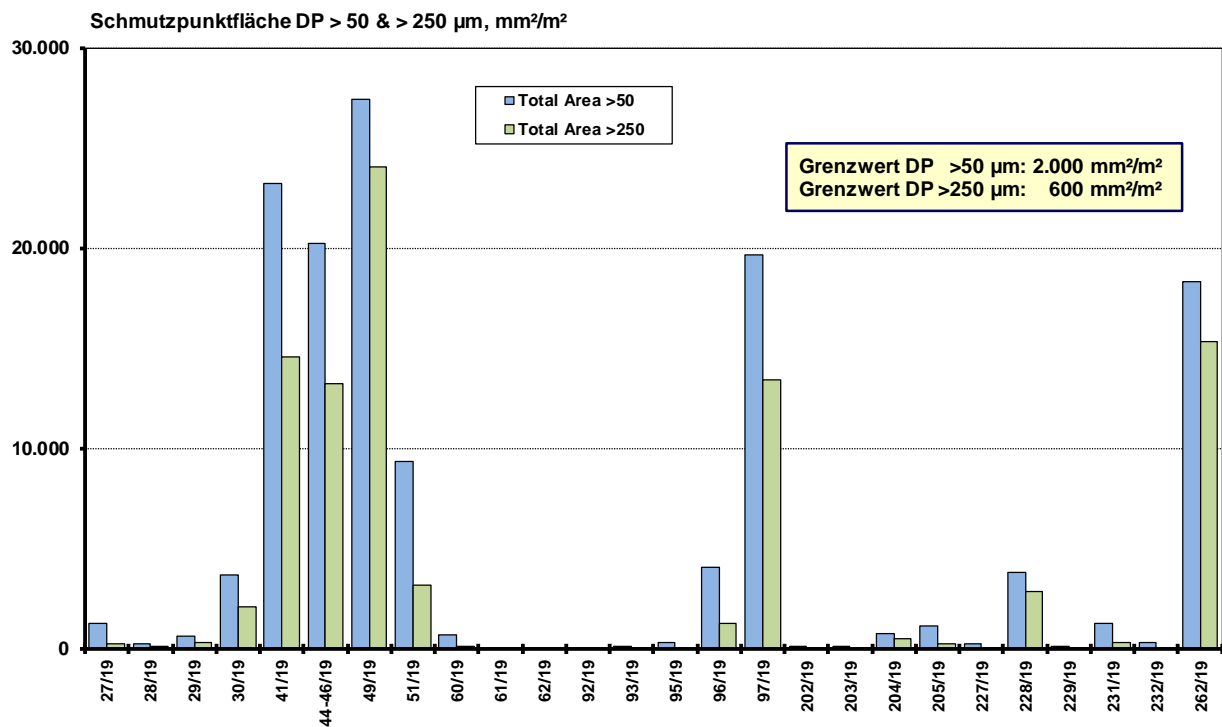



Abb. 3-4.6: Schmutzpunktfächen DP der untersuchten kommerziellen UV-Druckmuster

Für die einzelnen Druckmuster wurde die Schmutzflächenreduktion durch Flotation separat für die Gesamtpartikelfläche und für die besonders großen Partikel über  $250 \mu\text{m}$  berechnet und in **Abb. 3-4.7** dargestellt. Die meisten Druckmuster, die den Deinkbarkeitstest nicht bestanden haben (gekennzeichnet mit ) weisen auch relativ geringe Reduktionsraten auf. Allerdings gibt es durchaus auch Beispiele von Proben, die trotz relativ hoher Schmutzpunktfächenreduktion den Deinkbarkeitstest nicht bestanden haben. Der negative Werte für die Schmutzpunktfächenreduktion von Probe 92/19 würde in dieser Abbildung bedeuten, dass die Schmutzpunktfäche nach dem Deinken größer waren als vor dem Deinken. Dies ist in diesem speziellen Fall aber ein Problem der Messungengenauigkeit, da die Schmutzpunktfächenwerte (für die Schmutzpunkte größer als  $250 \mu\text{m}$ ) vor und nach dem Deinken mit  $5 \text{ mm}^2/\text{m}^2$  bzw.  $7 \text{ mm}^2/\text{m}^2$  extrem niedrig waren und dadurch zwei sehr niedrige Messwerte mit Messungengenauigkeiten ins Verhältnis gesetzt wurden.

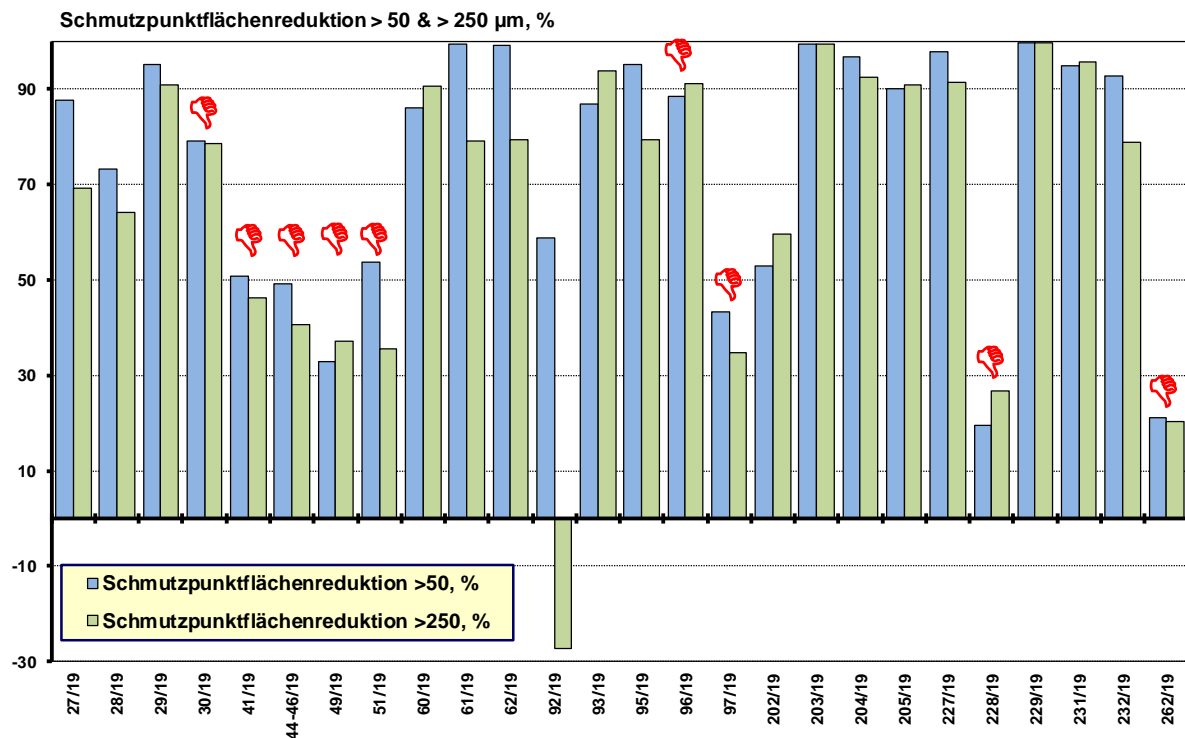


Abb. 3-4.7: Schmutzpunktflächenreduktion der untersuchten kommerziellen UV-Druckmuster

Es wurde versucht, die Schmutzpunktflächen bzw. die Deinkability Scores in Korrelation zu den anderen gemessenen Parametern zu setzen. Beispielhaft ist in **Abb. 3-4.8** das Ergebnis der Deinkability Scores für Schmutzpunktflächen der gestrichenen bzw. ungestrichenen Papiere dargestellt. Beim Vergleich zwischen gestrichenem und ungestrichenem Papier konnte kein eindeutiger Zusammenhang festgestellt werden. Es gab mit beiden Papierklassen sowohl gute als auch schlechte Deinkingergebnisse. Der Anteil negativer Testresultate liegt bei den ungestrichenen Papieren mit 37,5 % auf ähnlichem Niveau wie bei den gestrichenen kommerziellen Druckmustern (33,3 %).

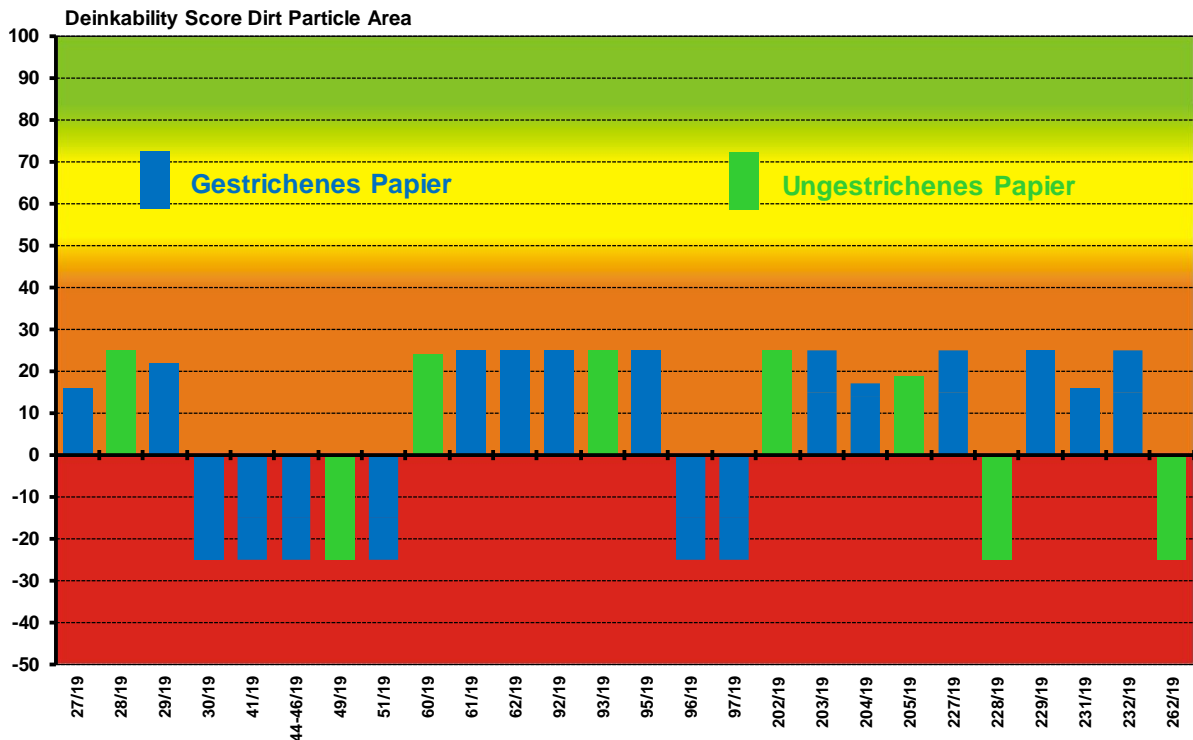


Abb. 3-4.8: Deinkability Score der Schmutzpunktflächen nach Papierklassen der untersuchten kommerziellen UV-Druckmuster

Von allen Mustern wurden mit der Methode der FTIR-Spektroskopie die Aushärtungsgrade der Druckfarben geprüft, um den Einfluss dieses Parameters auf die Deinkbarkeit zu ermitteln. Bei der FTIR-Spektroskopie werden Spektren von den zu untersuchenden Druckfarben aufgenommen und miteinander ins Verhältnis gesetzt. Bei der Auswertung der Spektren ist die Bande bei der Wellenzahl  $810\text{ cm}^{-1}$  interessant. Sie ist charakteristisch für den Umsatz der C=C-Acrylatdoppelbindungen der Farbe. Je niedriger der Peak, desto besser ausgehärtet ist die Farbe. Dazu werden außer den gedruckten Mustern ein Nassmuster der Farbe und ein ausgehärtetes Druckmuster benötigt. Nachdem die Spektren von den zugesandten Mustern aufgenommen sind, werden diese bis zur vollständigen Aushärtung mit einem UV-Labortrockner nachgehärtet. Von den Bandenintegralen der frischen Farbe und der ausgehärteten Muster wird die Differenz ermittelt. Das Verhältnis des Bandenintegrals des getesteten Musters zur ermittelten Differenz charakterisiert den Aushärtungsgrad. Bei den untersuchten Mustern wurden Aushärtungsgrade zwischen 58 % und 92 % ermittelt (**Abb. 3-4.9**).

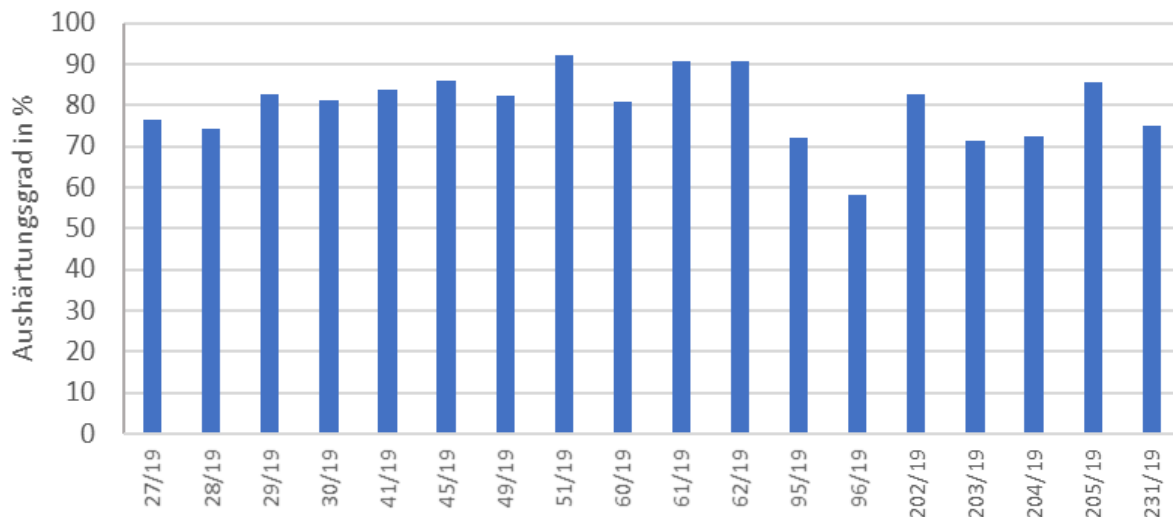


Abb. 3-4.9: Aushärtungsgrade der untersuchten kommerziellen UV-Druckmuster

Signifikante Zusammenhänge zwischen Aushärtungsgrad und Schmutzpunktfäche DP konnten nicht ermittelt werden (**Abb.3-4.10**).

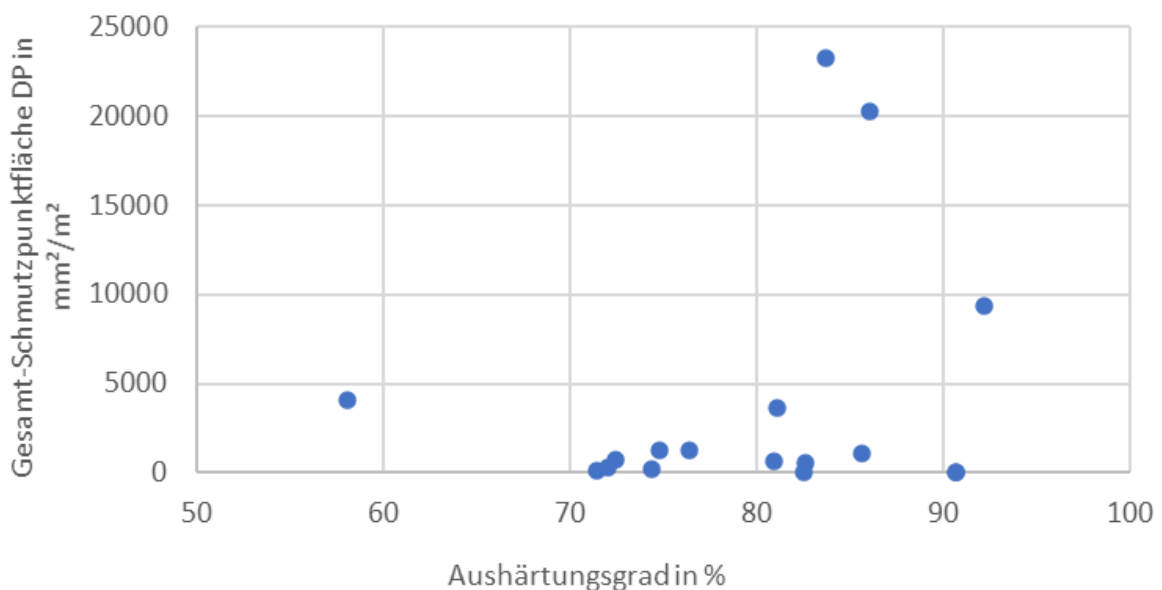


Abb. 3-4.10: Einfluss des Aushärtungsgrades auf die Gesamtschmutzpunktfäche DP der untersuchten kommerziellen UV-Druckmuster

Hinsichtlich der Papierflächenmasse, des Druckfarbenherstellers, der Druckfarbenaushärtung, des Druckmaschinentyps oder der Druckgeschwindigkeit konnte für die untersuchten kommerziellen UV-Druckmuster ebenfalls kein signifikanter Zusammenhang ermittelt werden. Lediglich bezüglich der angewandten Strahlertechnologie war festzustellen, dass mit LED-Strahlern (LED UV) hergestellte Druckerzeugnisse positive Deinkingergebnisse lieferten, während mit eisendotierten Strahlertechnologien (LE UV) und Quecksilberdampflampen (Hg UV) hergestellte Druckerzeugnisse teilweise Probleme beim Deinking verursachten, wie aus **Abb. 3-4.11** hervorgeht.



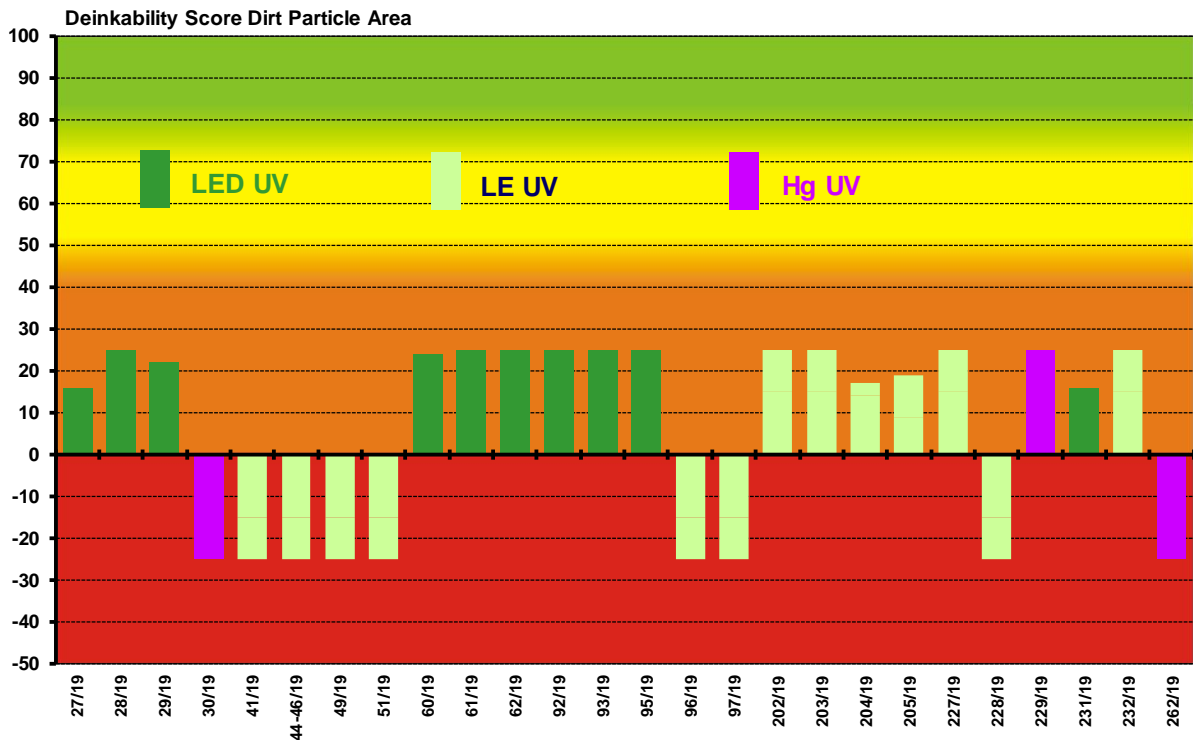


Abb. 3-4.11: Deinkability Score der Schmutzpunktflecken nach Strahlertechnologie der untersuchten kommerziellen UV-Druckmuster

Zusammenfassend ist über die Deinkinguntersuchungen der Anfang 2019 verfügbaren UV-Druckerzeugnisse festzustellen, dass nach dem einstufigen INGEDE Deinkingtest rund 60 % die EPRC Deinkbarkeitskriterien erfüllen, während knapp 40 % als nicht deinkbar einzustufen sind.

### 3.4.3 Ergebnisse der Druckmuster aus den Pilotversuchen nach AP 3

#### 3.4.3.1 Muster mit 40 % Druckfarbenbelegung

Die vom SID erstellten einseitig bedruckten Muster wurden in insgesamt 14 unterschiedlichen Lieferungen zur Verfügung gestellt. Jede dieser Lieferungen hatte bestimmte spezifische Schwerpunkte einzelner Parameter (eingesetzte Materialien bzw. Druckbedingungen), die hinsichtlich der Deinkbarkeit gemäß INGEDE-Methode 11 untersucht wurden. Die ersten vier Lieferungen umfassten Druckmuster, bei denen:

- 8 Druckfarben auf einem matt gestrichenen und einem ungestrichenen Papier verdruckt wurden.
- eine Farbe auf allen Papieren verdruckt wurde.
- alle Farben mit Quecksilberstrahlern gehärtet wurden.
- Druckfarben, die für LE- oder LED-Strahlertechnologien konzipiert sind, wurden mit diesen Technologien gehärtet.

**Abb. 3-4.12** zeigt den Deinkability Score aller untersuchten Druckmuster der Lieferungen 1 bis 4. Es ist festzustellen, dass alle Druckmuster gut deinkbar waren. Der Deinkability Score der insgesamt 49 Druckmuster lag zwischen 86 und 100

Punkten. Die verwendeten einseitigen Druckbögen hatten mit dem gewählten Druckbild eine Druckfarbenbelegung von 40 %. Trotz der erfolgten zahlreichen Variationen verschiedenster Parameter musste festgestellt werden, dass die Druckmuster keine Differenzierung hinsichtlich der Deinkbarkeit der verschiedenen Druckfarben-Papier-Kombinationen erlauben.

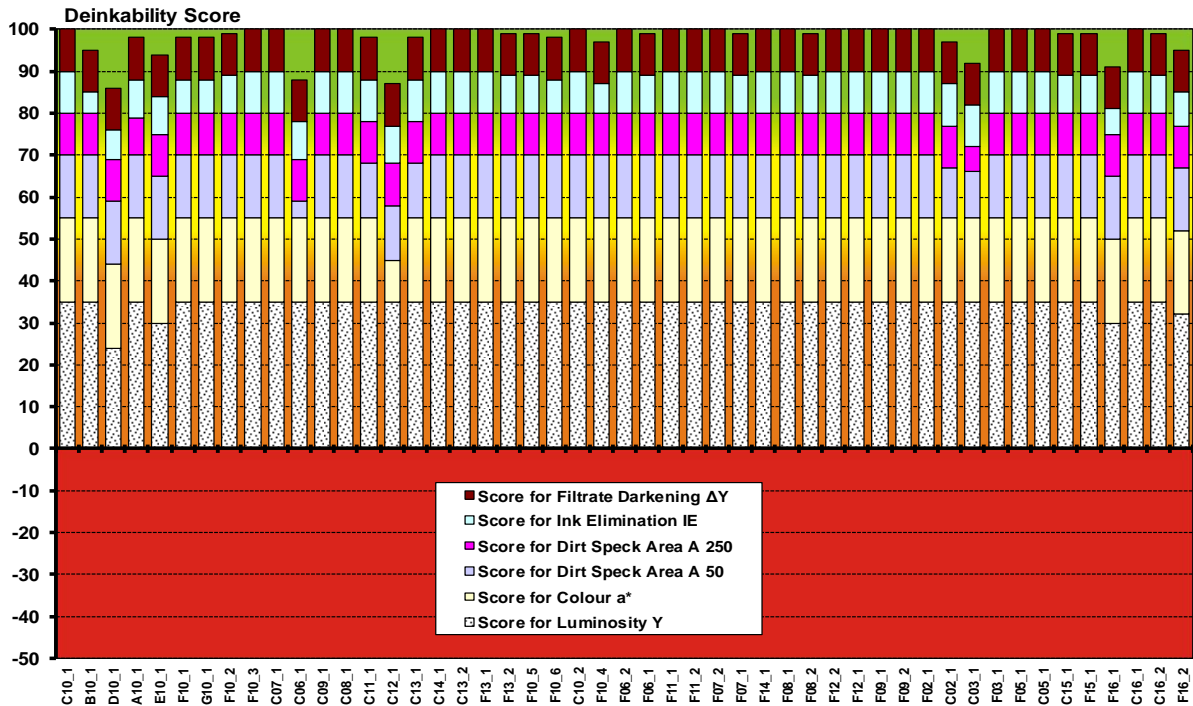


Abb. 3-4.12: Deinkability Score der UV-Druckmuster der Lieferungen 1-4 (Druckfarbenbelegung 40 %, 49 Muster)

Die durchgängig positiven Deinkingresultate der Druckmuster ermöglichen allerdings eine repräsentative Auswertung der Schmutzpartikeldaten von positiven Deinkbarkeitstest für das gewählte Druckmuster. Da im weiteren Verlauf der Untersuchungen allerdings Druckmuster mit höherer Farbbelegung erstellt worden sind, soll in den folgenden Darstellungen bevorzugt auf relative Kenngrößen und nicht auf absolute Flächenwerte Bezug genommen werden. Die Schmutzpartikelflächenreduktion in den einzelnen Größenklassen ist für die jeweiligen Minimal-, Maximal- und Mittelwerte aller Druckmuster der Lieferungen 1-4 separat berechnet und in **Abb. 3-4.13** dargestellt worden. Durch die Berechnung dieser relativen Schmutzflächenreduktion der drei unabhängigen Kenngrößen Minimal-, Maximal- und Mittelwert je Größenklasse, kann die Schmutzpartikelflächenreduktion in einer Größenklasse für die Minimumwerte größer als für die Maximumwerte sein oder die prozentuale Entfernrungsrate der Mittelwerte nicht zwischen, sondern außerhalb der Quoten für Minimal- und Maximalwerte liegen. Die größten Schwankungen von 71 % bis 100 % sind in den Minimumwerten zu erkennen und beruhen auf den geringen Unterschieden zwischen UP- und DP-Messwerten. Im Idealfall ist durch die Flotation bei 100 % Entfernrungsrate die gesamte Schmutzpartikelfläche in einer Größenklasse entfernt worden. Bei den Maximalwerten liegen die Entfernrungsraten zwischen 82 % und 95 %. Für die Mittelwerte liegen die Schmutzpartikel-Entfernrungsraten in einem relativ engen und

gleichzeitig hohen Bereich von 88 % bis 94 %. Durch das Deinken werden die Schmutzpartikelflächen aller Größenklassen ( $> 50 \mu\text{m}$ ) als Mittelwerte um 92 % und als Maximalwerte um 88 % reduziert.

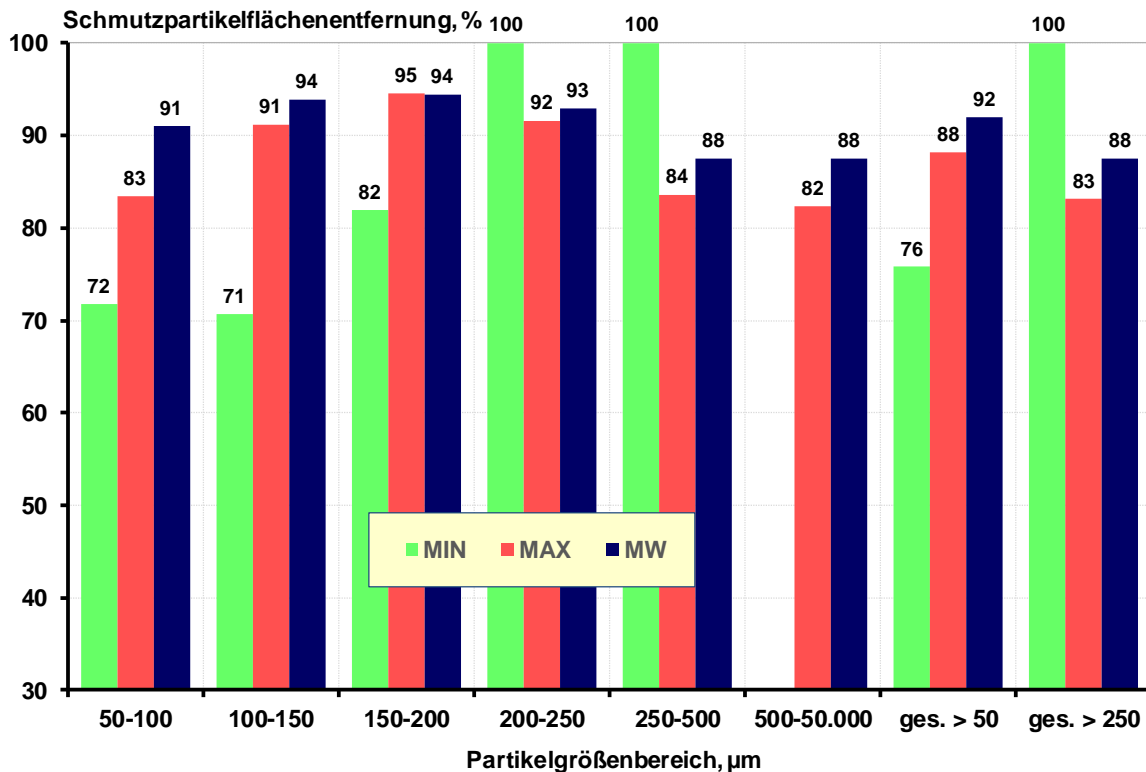


Abb. 3-4.13: Schmutzpartikelflächenreduktion für Minimal-, Maximal- und Mittelwerte der jeweiligen Größenklassen der Pilot-Druckmuster aus den Lieferungen 1-4 (49 Muster)

**Abb. 3-4.14** zeigt die Verteilung der Schmutzpartikel von undeinktem und deinktem Stoff in den einzelnen Größenklassen der Maximalwerte und der Mittelwerte. Die Verschiebung in den einzelnen Partikelgrößenklassen ist bei der Maximalwertverteilung etwas größer als bei der Mittelwertverteilung. Gleichwohl sind die Unterschiede zwischen Mittel- und Maximalwert von undeinkten und deinkten Proben, insbesondere bei den größeren Partikeln ab  $150 \mu\text{m}$ , mit 1 % bis 3 % relativ gering. Nach dem Deinken werden die Unterschiede generell etwas kleiner. Mit der Flotation wird der Anteil der Partikel der Größenklasse  $50 \mu\text{m}$  bis  $100 \mu\text{m}$  und über  $250 \mu\text{m}$  größer. Das lässt darauf schließen, dass sich die Partikel der Größenklassen von  $100 \mu\text{m}$  bis  $250 \mu\text{m}$  besonders gut flotieren lassen.

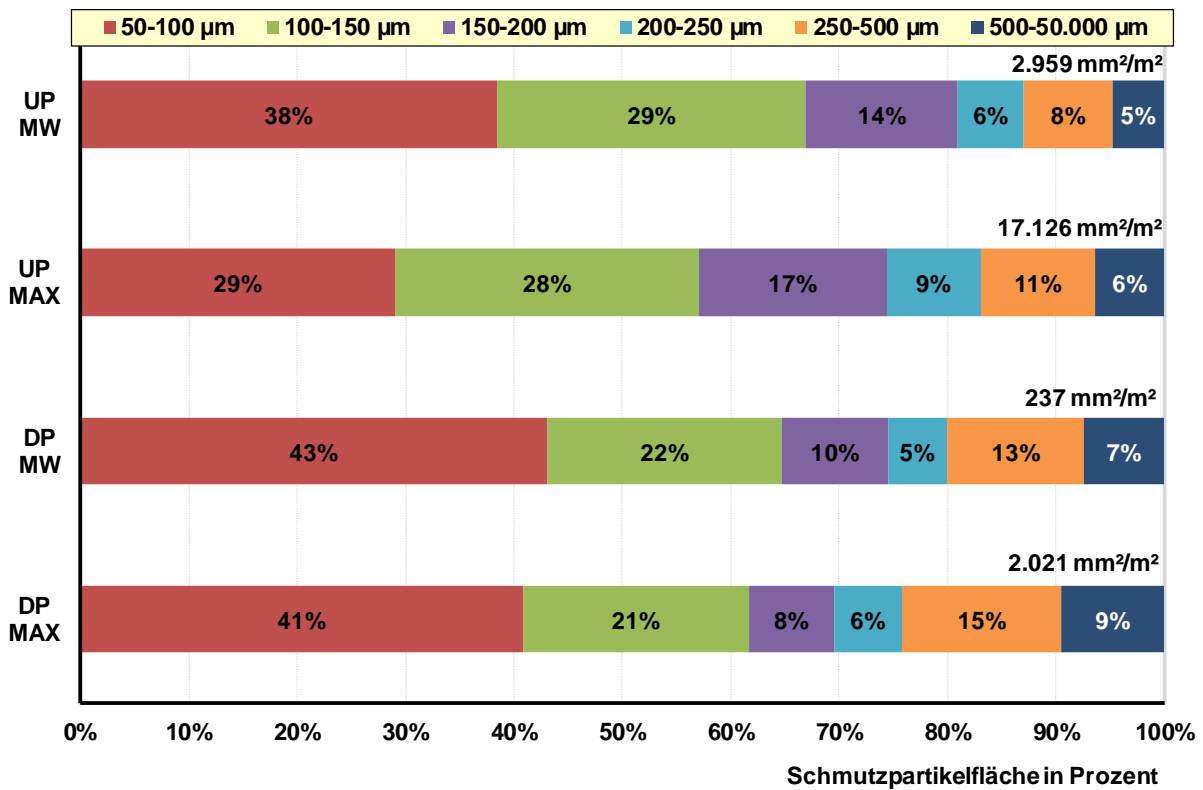


Abb. 3-4.14: Schmutzpartikelflächenverteilung für Maximal- und Mittelwerte der Pilot-Druckmuster aus den Lieferungen 1-4 (49 Muster)

In Abb. 3-4.15 sind die mittleren Partikeldurchmesser in den einzelnen Größenklassen dargestellt, rechnerisch ermittelt aus den bildanalytischen Messwerten von Partikelfläche und Partikelanzahl. Über die ersten Größenklassen sind die Partikeldurchmesser des undeinkten und des deinkten Stoffes zwischen Maximal- und Mittelwert auf praktisch identischem Niveau. Dies liegt insbesondere daran, dass die Breite der ersten 4 Größenklassen mit jeweils 50 µm sehr gering ist und bei der fünften Größenklasse auch nur 250 µm beträgt. Entsprechend können sich die in den ersten vier Klassen gebildeten Mittelwerte auch theoretisch nur maximal um 50 µm bzw. in der fünften Klasse um 250 µm unterscheiden. Unabhängig ob Maximal- oder Mittelwert, undeinkt oder deinkt, liegt der Mittelwert der ersten 5 Größenklassen auf folgendem, sehr einheitlichem Niveau:

- Größenklasse 50 – 100 µm: 73 µm
- Größenklasse 100 – 150 µm: 113 µm
- Größenklasse 150 – 200 µm: 170 µm
- Größenklasse 200 – 250 µm: 222 µm
- Größenklasse 250 – 500 µm: 320 µm.

In der 6. Größenklasse (500 µm bis 50.000 µm), die messtechnisch nach oben völlig offen ist, wird in der Datenausgabe eine „fiktive“ Obergrenze von 50.000 µm angegeben. Dort stellt sich die Sachlage verständlicherweise anders dar. Maximal- und Mittelwert der undeinkten Muster liegen dennoch eng beieinander. Bei den deinkten Proben liegt der mittlere Partikeldurchmesser des Maximalwerts rund 230 µm über

dem Mittelwert (1.033  $\mu\text{m}$  zu 801  $\mu\text{m}$ ). Dies deutet darauf hin, dass in dieser Größenklasse für die Maximalwerte die Druckfarbenentfernung weniger effizient abläuft als im Mittel. In Abb. 3-4.13 konnte bereits gezeigt werden, dass die Entfernungsrates in dieser Größenklasse für die Maximalwerte mit 82 % um 6 %-Punkte unter der Entfernungsrates für die Mittelwerte (88 %) liegt. Im Vergleich zum undeinkten Stoff steigt der Partikeldurchmesser der Maximalwerte von 781  $\mu\text{m}$  auf 1.033  $\mu\text{m}$ . Daraus ist der Schluss zu ziehen, dass in diesem Größenklassenbereich (500 – 50.000  $\mu\text{m}$ ) bevorzugt Partikel flotiert werden, die aus dem unteren Bereich dieses Größenbereichs stammen, so dass nach der Flotation der Partikeldurchmesser größer ausfällt. Der gleiche Effekt zeigt sich in verringertem Ausmaß auch zusammenfassend für die besonders großen Partikel (> 250  $\mu\text{m}$ ), bei denen durch Flotation der mittlere Partikeldurchmesser steigt; bei den Maximalwerten von 377  $\mu\text{m}$  auf 406  $\mu\text{m}$ . Der Partikeldurchmesser aller Partikel (> 50  $\mu\text{m}$ ) reduziert sich durch Flotation für die Maximalwerte um 8  $\mu\text{m}$  von 110  $\mu\text{m}$  auf 102  $\mu\text{m}$  und in deutlich geringerem Umfang für die Mittelwerte von 100  $\mu\text{m}$  auf 98  $\mu\text{m}$ .

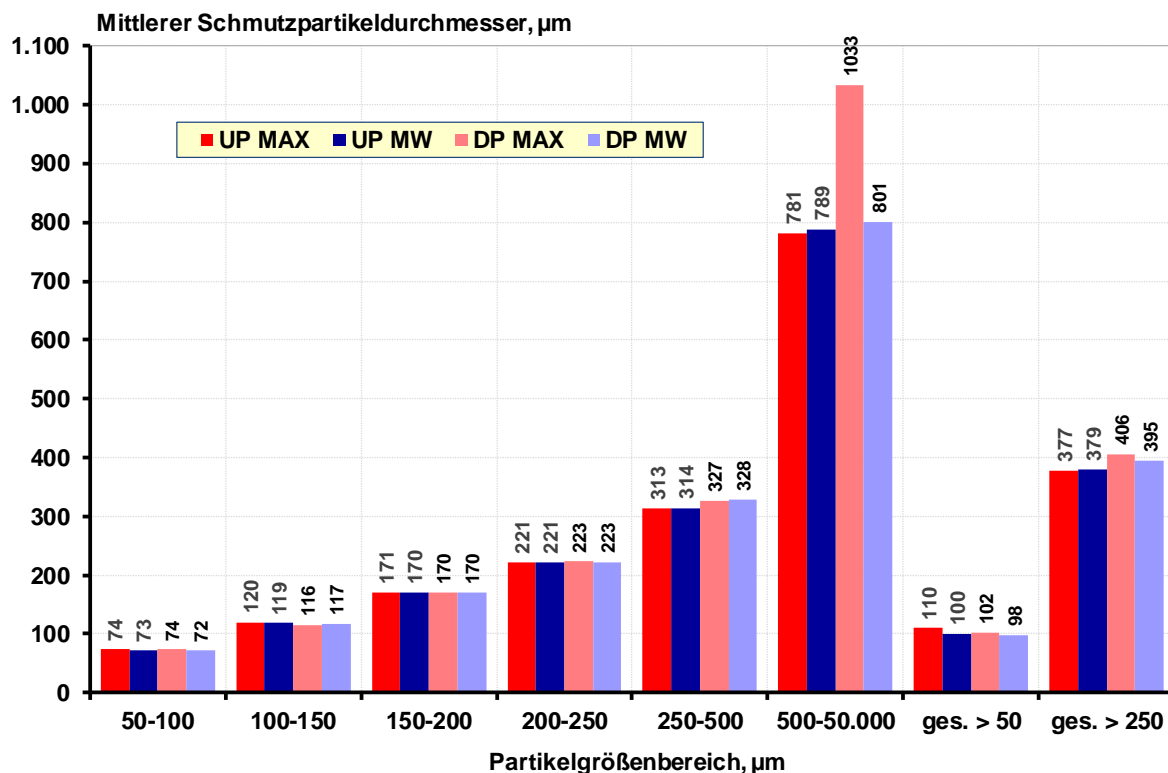


Abb. 3-4.15: Mittlerer Partikeldurchmesser nach Größenklassen für Maximal- und Mittelwerte der Pilot-Druckmuster aus den Lieferungen 1-4 (49 Muster)

### 3.4.3.2 Einfluss von Druckfarbenalterung und Druckfarbenbelegung

Die unzureichende Differenzierung der Deinkbarkeit zwischen den bisherigen Druckmustern führte zu dem Entschluss, die Druckfarbenbelegung als weitere Variable in den Versuchsplan einzuführen. Aus den Restbeständen verschiedener Druckmuster mit einem matt gestrichenen Papier (C) und einem SC-Papier (D) wurden der Bildausschnitt mit 200 % Druckfarbenbelegung (DFB) herausgeschnitten und mit 15 % des gesamten Druckbogens (40 % DFB) gemischt. Daraus resultiert für diese

Mischung eine rechnerische Druckfarbenbelegung von 176 %. Da die dazugehörigen Deinkingversuche mit einem deutlichen zeitlichen Verzug von ca. 4 Monaten zur erstmaligen Flotation der gesamten Druckbogen erfolgte, wurde, um Alterungseinflüsse auszuschließen, die Flotation des gesamten Druckbogens wiederholt. In **Abb. 3-4.16** sind die Druckmusterbezeichnungen ohne weitere Ergänzungen die ursprünglichen Ergebnisse aus dem vorigen Kapitel (Lieferung 1-4) mit dem gesamten Druckbogen und der 40 %igen Druckfarbenbelegung (jeweils linker Stapel eines Probenvergleichs). Die nachgeschobenen Deinkingversuche mit dem gesamten Druckbogen tragen die Erweiterung „40 % DFB“, sind aber jeweils ca. 4 Monate später mit entsprechend verlängerter natürlicher Alterung durchgeführt worden. Die mit der Erweiterung „176 % DFB“ versehenen Versuchsergebnisse beziehen sich auf die Versuchsergebnisse mit der Abmischung und wurden in zeitlich geringem Abstand zu den „40 % DFB“-Proben deinkt. Entsprechend gehören jeweils 2 bzw. 3 nebeneinander platzierte Säulen zu einem Vergleich für eine Druckfarben-Papier-Kombination, die durch eine jeweils senkrechte Linie voneinander getrennt sind. Aus der Abbildung ist zu erkennen, dass die zusätzliche Lagerung keine wesentliche Veränderung im Deinkingverhalten bewirkt. Die meisten Parallelversuche liegen auf sehr ähnlichem Niveau. Die größten Unterschiede treten mit einer Abweichung von 10 Deinkability Score Punkten bei der Probe C12\_1 auf, resultieren aber nicht aus Unterschieden in den Schmutzpunkten, sondern im Farbort ( $a^*$ -Wert). Gleichzeitig wird aber deutlich, dass die höhere Druckfarbenbelegung („176 % DFB“) bis auf eine Ausnahme (C10\_1) zu einer deutlich schlechteren Deinkbarkeit aufgrund höherer Schmutzpartikelbelastung im deinkten Stoff führt. 6 von 7 Druckmustern fallen bei dem Deinkingversuch mit der höheren Druckfarbenbelegung (176 % DFB) durch.

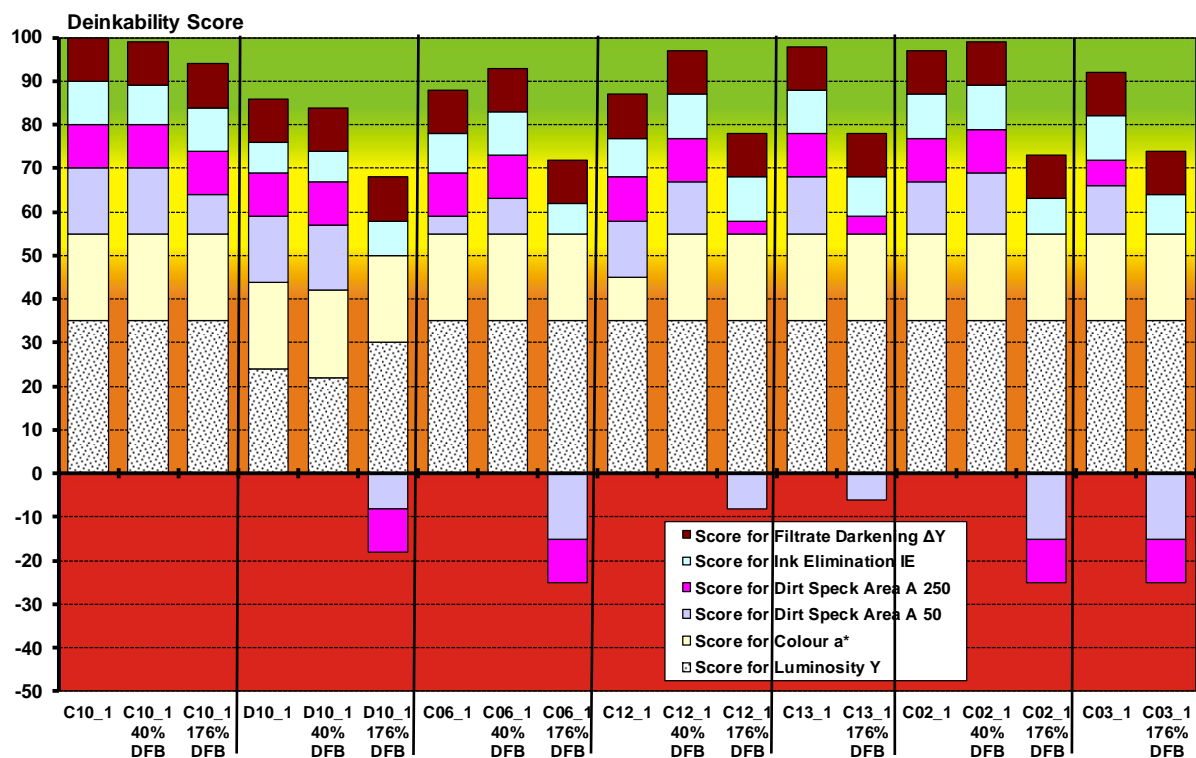


Abb. 3-4.16: Deinkability Score von Deinkingversuchen mit Druckmustern unterschiedlicher Druckfarbenbelegung

Für die Darstellung der Schmutzpartikelflächenverteilung in **Abb. 3-4.17** wurden die Mittelwerte aller Versuche mit 40 % bzw. 176 % Druckfarbenbelegung separat ermittelt. Die zeitlich früher durchgeführten Versuche mit ebenfalls 40 % Druckfarbenbelegung (ohne Erweiterungskennzeichnung) wurden nicht berücksichtigt. Die eingezeichneten Punkte sind jeweils in der Mitte der entsprechenden Größenklasse eingetragen. Ausnahme ist die letzte Größenklasse von 500  $\mu\text{m}$  bis 50.000  $\mu\text{m}$ . Für diese Größenklasse wurde der entsprechende Mittelwert bei 1.000  $\mu\text{m}$  Partikeldurchmesser eingetragen und nicht in der rechnerischen Klassenmitte bei 24.750  $\mu\text{m}$ . Dadurch wird vermieden, dass die Kurven im unteren Messwertbereich zu sehr gestaucht werden. Man erkennt die deutlich höhere Druckfarbenpartikelbelastung der Proben mit höherer Druckfarbenbelegung, insbesondere in den Größenklassen über 250  $\mu\text{m}$ . In den Größenklassen darunter ist der Unterschied in der Druckfarbenpartikelfläche geringer und ist in der kleinsten Größenklasse (50  $\mu\text{m}$  bis 100  $\mu\text{m}$ ) für die Mittelwerte der beiden UP-Kurven praktisch nicht mehr vorhanden. In den Mittelwertskurven der deinkten Stoffproben bleibt ein Unterschied in der Schmutzpartikelfläche über den gesamten Partikelgrößenbereich erhalten, ist aber ausgeprägt in den Größenklassen über 250  $\mu\text{m}$ .

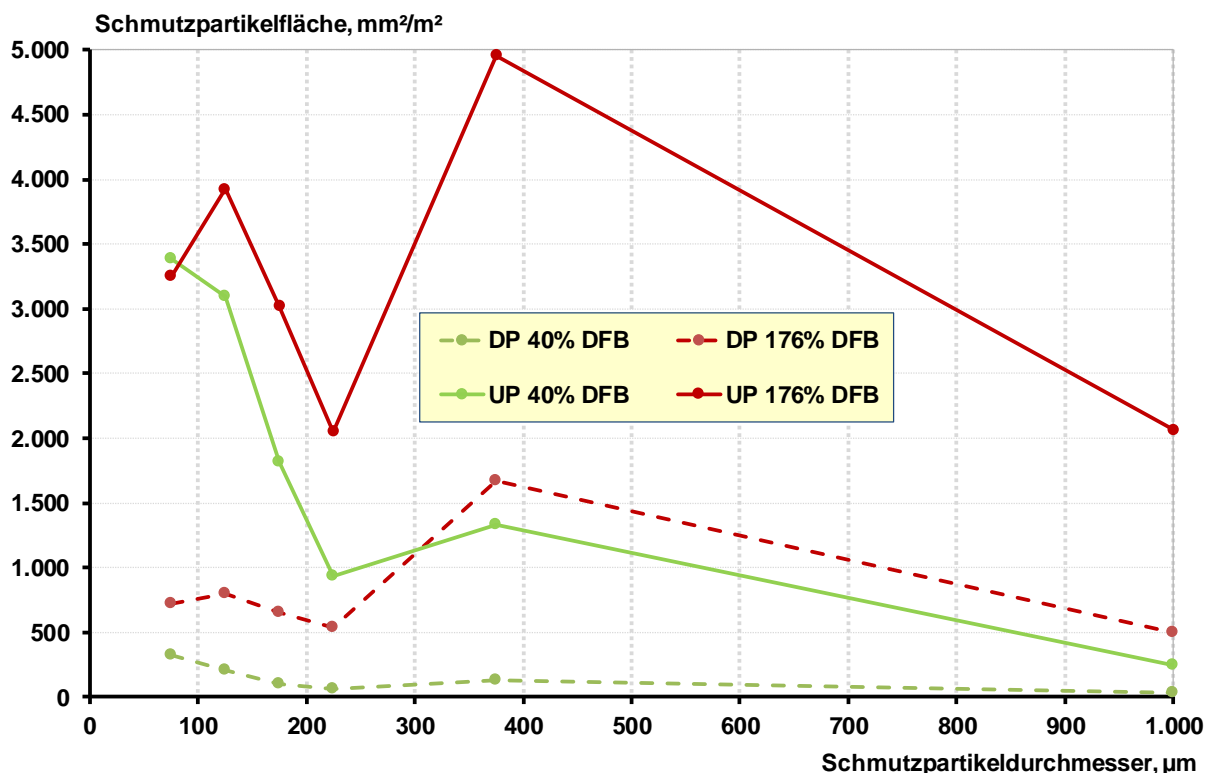


Abb. 3-4.17: Mittlere Schmutzpartikelflächenverteilung in Abhängigkeit von der Druckfarbenbelegung



Berechnet man aus den Mittelwerten die Schmutzpartikelflächenentfernung je Größenklasse, so ergibt sich die deutlich effektivere Partikelentfernung bei der geringeren Druckfarbenbelegung von 40 %. (**Abb. 3-4.18**). Für diese Proben liegt die Schmutzpartikelflächenentfernung zwischen 89 % und 95 %. Für alle Größenklassen liegt die Entfernrungsrate bei 92 %, für die großen Partikel über 250 µm bei 90 %. Für die Proben mit der 176 %igen Druckfarbenbelegung liegen die Entfernrungsraten in den einzelnen Klassen zwischen 66 % und 80 %, über alle Klassen bei 75 % und für die Partikel über 250 µm bei 69 % und sind damit insgesamt deutlich niedriger als die Entfernrungsraten bei 40 % Druckfarbenbelegung.

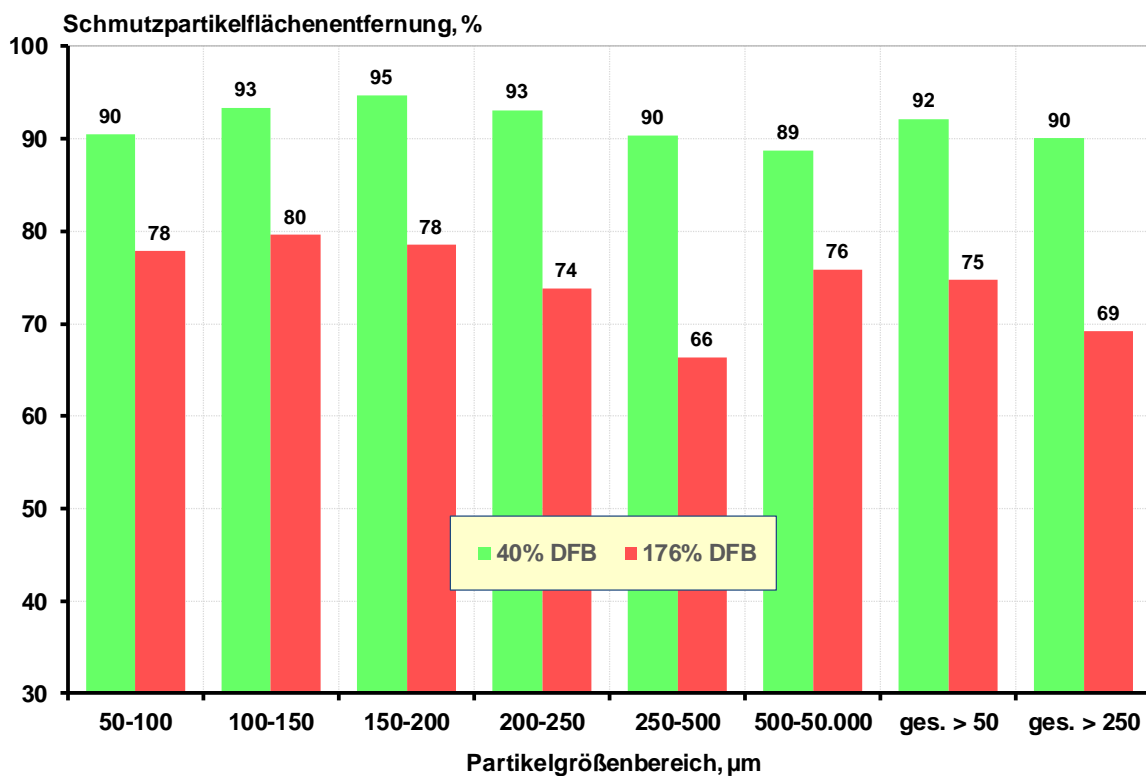


Abb. 3-4.18: Schmutzpartikelflächenreduktion in Abhängigkeit von der Druckfarbenbelegung

Aus der Schmutzpartikelflächenverteilung in **Abb. 3-4.19** wird deutlich, dass die ca. 4-fach höhere Druckfarbenbelegung in etwa zu einer Verdopplung der absoluten Schmutzpartikelfläche in der undeinkten Stoffprobe führt (19.276 mm<sup>2</sup>/m<sup>2</sup> zu 10.802 mm<sup>2</sup>/m<sup>2</sup>). Dies drückt sich insbesondere in einer Zunahme des Flächenanteils der großen Schmutzpunkte über 250 µm aus (37 % zu 14 %). Der deutlich höhere Anteil dieser großen Schmutzpunkte bleibt auch in den deinkten Stoffproben mit insgesamt 44 % zu 18 % erhalten und führt schließlich auch zu den gemäß Deinkability Score negativen Deinkingresultaten. Die durchschnittliche Gesamt-Schmutzpartikelfläche der deinkten Proben mit der höheren Druckfarbenbelegung liegt mit 4.876 mm<sup>2</sup>/m<sup>2</sup> fast sechs Mal höher als bei der niedrigen Druckfarbenbelegung von 40 % (846 mm<sup>2</sup>/m<sup>2</sup>).



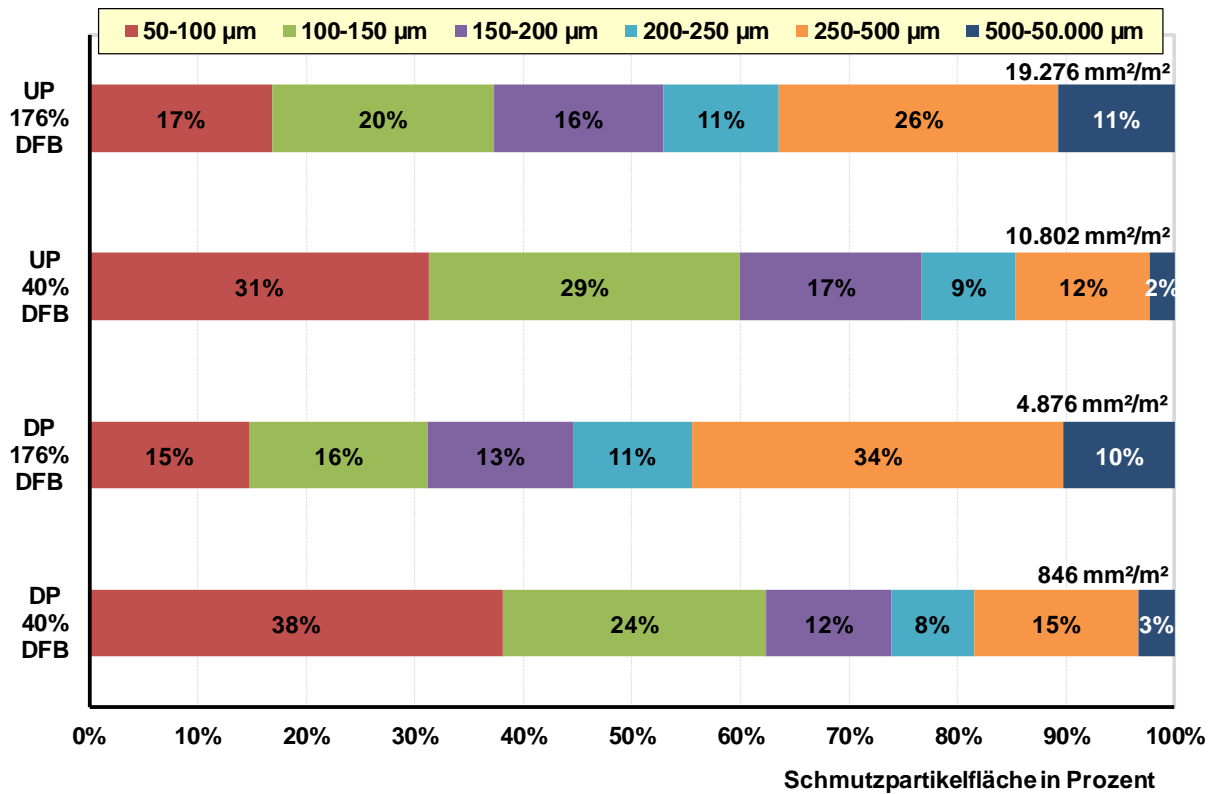


Abb. 3-4.19: Schmutzpartikelflächenverteilung in Abhängigkeit von der Druckfarbenbelegung

**Abb. 3-4.20** zeigt, dass sich der durchschnittliche Schmutzpartikeldurchmesser in den einzelnen Größenklassen zwischen undeinkten und deinkten Stoffproben von Druckmustern mit hoher und niedriger Druckfarbenbelegung mit Ausnahme der letzten Größenklasse nur unwesentlich verändert. In der letzten Größenklasse von 500 µm bis 50.000 µm steigt bei der höheren Druckfarbenbelegung der undeinkten Probe der mittlere kreisäquivalente Durchmesser als Hinweis auf größere Schmutzpartikel von 631 µm auf 661 µm. Unter Berücksichtigung der Partikel über 250 µm (ges. > 250 µm) steigt die Differenz von 30 µm auf 38 µm (333 µm zu 371 µm) an. Über alle Größenklassen (ges. > 50 µm) ergibt sich dann im undeinkten Zustand ebenfalls ein Partikelgrößenunterschied von ca. 30 µm (107 µm zu 135 µm) bei höherer Druckfarbenbelegung. Nach Flotation (DP) bleiben die Unterschiede mit 103 µm zu 144 µm in etwa erhalten, nähern sich aber im Bereich der besonders großen Partikel (> ges. 250 µm) deutlich an (349 µm zu 363 µm).

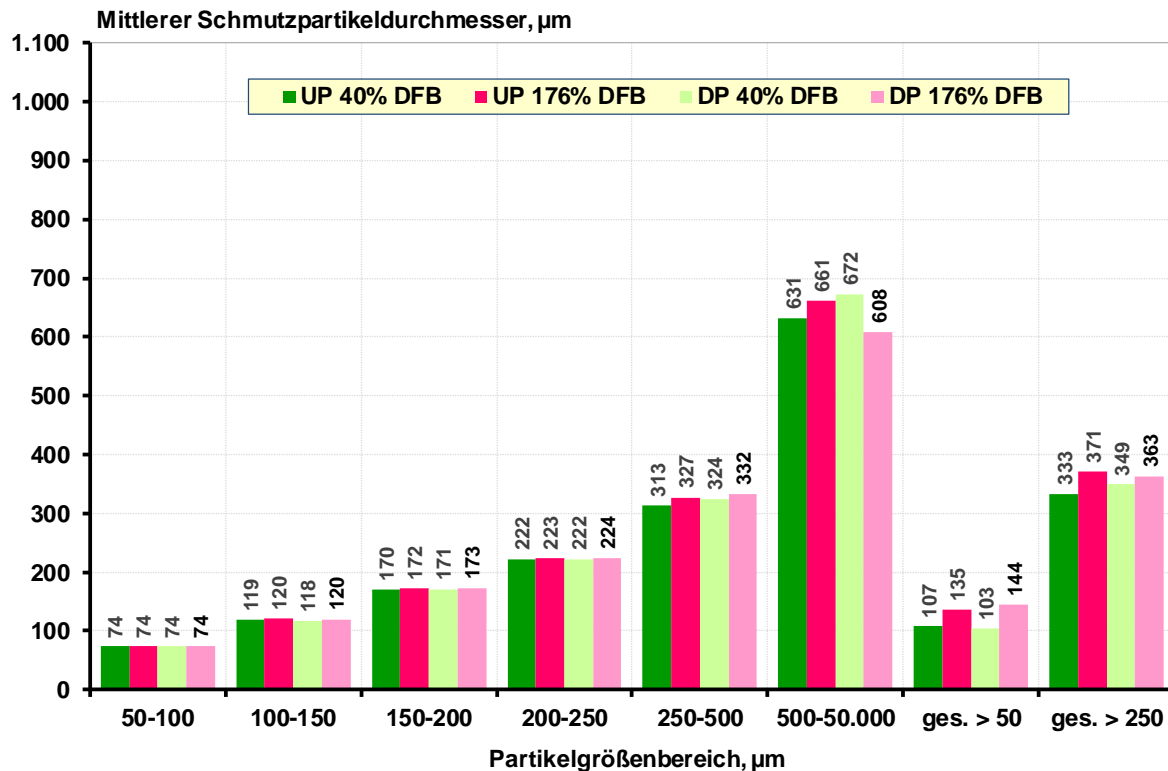


Abb. 3-4.20: Mittlerer Partikeldurchmesser nach Größenklassen in Abhängigkeit von der Druckfarbenbelegung

### 3.4.3.3 Allgemeiner Überblick

Aufgrund der Erkenntnis des Einflusses der Druckfarbenbelegung erfolgten ab der 5. Lieferung alle Druckversuche mit einer höheren Druckfarbenbelegung von 176 % oder 200 %, nur in seltenen Einzelfällen wurden zur Verifizierung des Einflusses der Lagerzeit nochmals Druckmuster mit einer 40 %igen Druckfarbenbelegung erstellt. In **Abb. 3-4.21** sind die insgesamt 110 Ergebnisse der Deinkingversuche von UV-Drucken der Lieferungen 5 bis 14 dargestellt, die auf der höheren Druckfarbenbelegung der Druckmuster beruhen. Nicht berücksichtigt sind Deinkingversuche mit Druckmustern auf Basis konventioneller oxidativ trocknender Druckfarben bzw. mit zusätzlicher UV-Lackierung. Von den insgesamt 110 Deinkingversuchen fallen 36 % (40 Ergebnisse) mit einer negativen Bewertung auf. Außerdem wird klar deutlich, dass der Grund für die nicht bestandene Deinkbarkeit bei den UV-Druckmustern eindeutig auf eine zu große Schmutzpunktfläche zurückgeht. In der Mehrzahl der Fälle (30 von 40 Ergebnissen) werden sowohl der Grenzwert für die Gesamtschmutzpunktfläche A50 als auch der für die besonders großen Partikel über 250  $\mu\text{m}$  (A250) überschritten. Bei jeweils 5 Druckmustern ist entweder der Grenzwert für die Gesamtschmutzpunktfläche A50 oder der für die großen Partikel über 250  $\mu\text{m}$  (A250) im deinkten Stoff überschritten. Bei insgesamt 8 der 40 Druckmuster wird zusätzlich zu der Überschreitung der beiden Schmutzpunktflächen A50 und A250 der erforderliche Grenzwert für die Ink Elimination (IE) nicht erreicht.

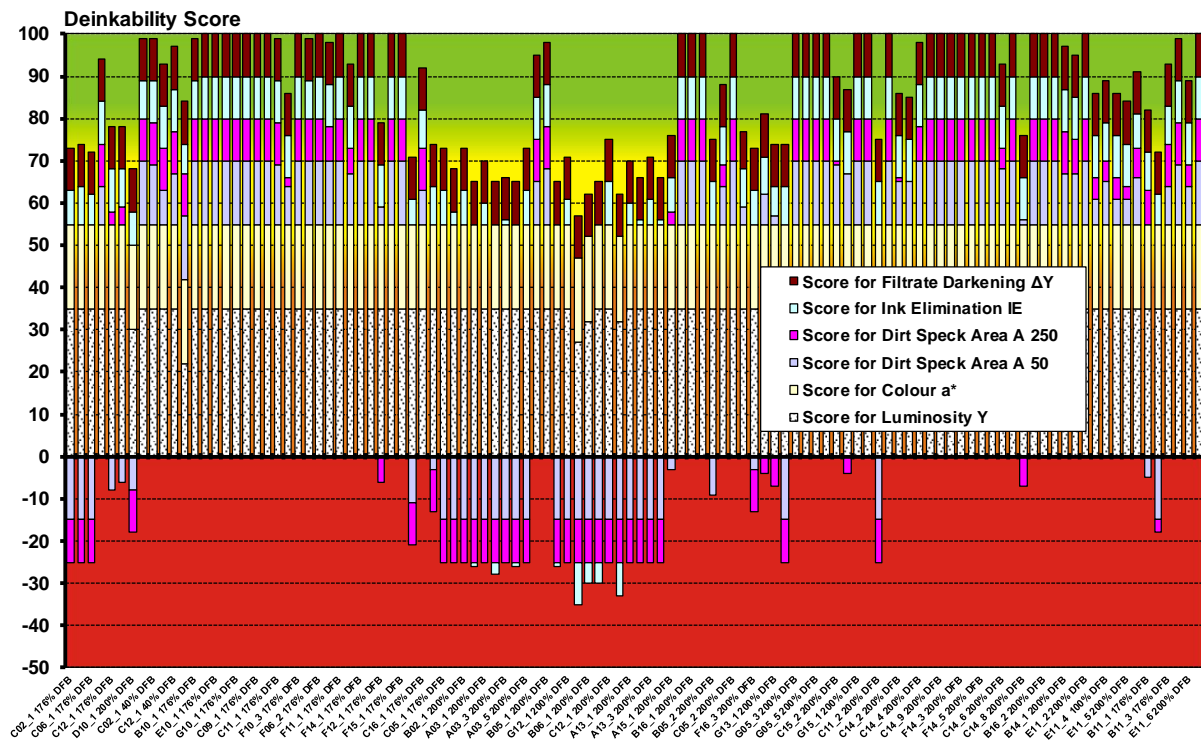


Abb. 3-4.21: Deinkability Score der UV-Druckmuster der Lieferungen 5-14 (Druckfarbenbelegung meist 176 % bzw. 200 %, 110 Muster) ohne Ergebnisse konventioneller Druckfarben und UV-Lackierungen

Darüber hinaus macht die Abbildung deutlich, dass bei den UV-Drucken sowohl die Stoffverfärbung des deinkten Faserstoffs ( $a^*$ -Wert) als auch die Filtratverdunkelung ( $\Delta Y$ ) des Prozesswassers völlig unproblematisch sind, da für alle Proben die EPRC-Zielwerte erreicht werden, was sich in der jeweils vollen Punktzahl von 20 bzw. 10 Punkten für den Deinkability Score niederschlägt. Auch die Helligkeitswerte des deinkten Stoffes erreichen fast immer die volle Score Punktzahl von 35, d. h., dass der Hellbezugswert über 80 liegen muss. Lediglich 5 der 110 Muster (4,5 %) erreichen nicht die volle Score Punktzahl dieses Parameters, wobei der niedrigste Y-Wert mit 75,4 ermittelt wurde, immer noch deutlich über dem Grenzwert von 67.

Aus den zuvor erwähnten Gründen kann die Bewertung der Deinkbarkeit von UV-Drucken bei diesen Versuchsserien auf den Parameter Schmutzpunktfäche reduziert werden. In **Abb. 3-4.22** sind die Ergebnisse in positive (bestandene) Deinkingtests in der linken und negative (durchgefallene) Deinkingtests in der rechten Bildhälfte sortiert. In jeder Säule sind die Schmutzpunktfächen der Partikel über 250  $\mu\text{m}$  flächengleichem Kreisdurchmesser in Pink über der Fläche der summierten Partikel zwischen 50  $\mu\text{m}$  und 250  $\mu\text{m}$  für die undeinkten Proben aufgetragen. Es wird deutlich, dass eine hohe Schmutzflächenbelastung vor dem Deinken auch bevorzugt zu einem negativen Deinkingtestergebnis führt. Allerdings sind auch unter den Druckmustern mit bestandem Deinkingtest hohe Schmutzpartikelbelastungen im undeinkten Zustand zu finden. Gleichzeitig sind niedrige Schmutzpartikelbelastungen vor dem Deinken kein Garant für eine positives Deinkingergebnis.

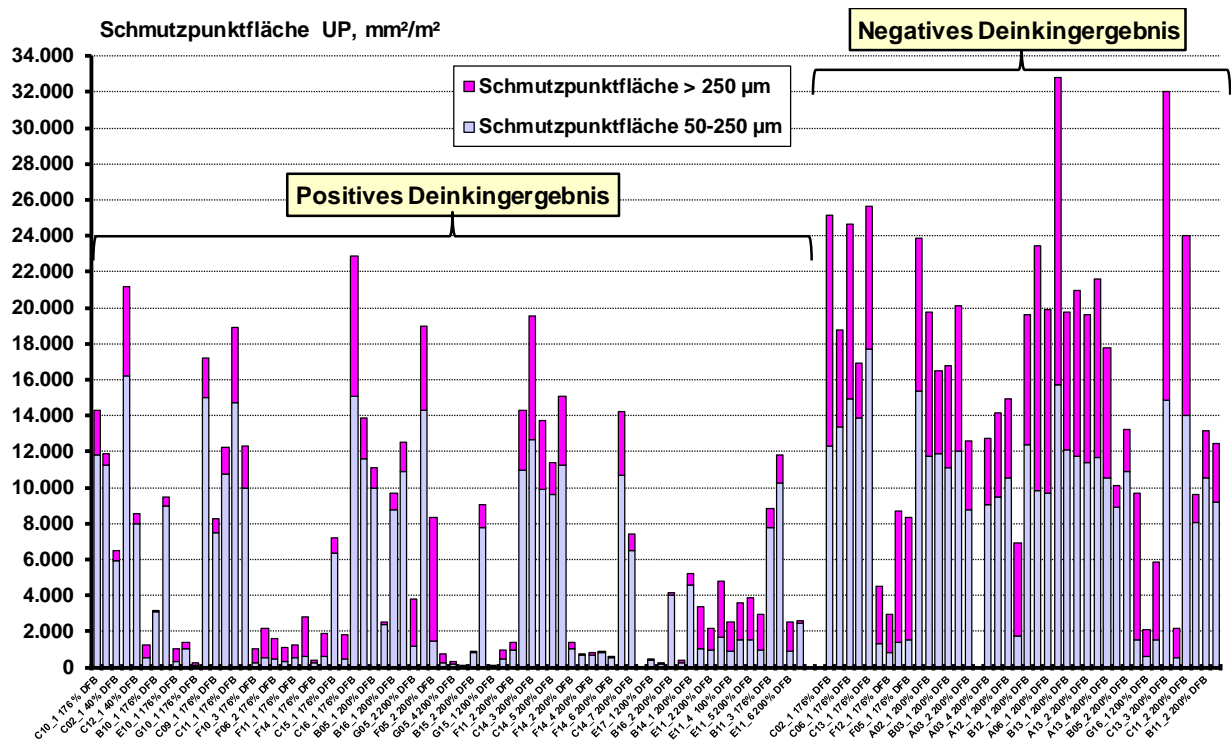


Abb. 3-4.22: Schmutzpartikelfläche UP für UV-Druckmuster der Lieferungen 5-14 (Druckfarbenbelegung meist 176 % bzw. 200 %, 110 Muster)

**Abb. 3-4.23** zeigt die Schmutzpartikelflächen nach dem Deinken. In der linken Bildhälfte mit bestandem Deinkingtest sind die einzelnen Säulen meist deutlich vom Grenzwert von 2.000 mm<sup>2</sup>/m<sup>2</sup> für die gesamte Schmutzpunktfläche entfernt und auch der Anteil der großen Schmutzpunkte (> 250 µm) fällt relativ gering aus. Bei den negativen Testergebnissen in der rechten Bildhälfte wird meist der Grenzwert für die Gesamtschmutzpunktfläche deutlich überschritten. Gleichzeitig wird der Anteil der Schmutzflächen der großen Schmutzpartikel (> 250 µm) höher und liegt auch häufig über dem vorgegebenen EPRC-Grenzwert von 600 mm<sup>2</sup>/m<sup>2</sup>.

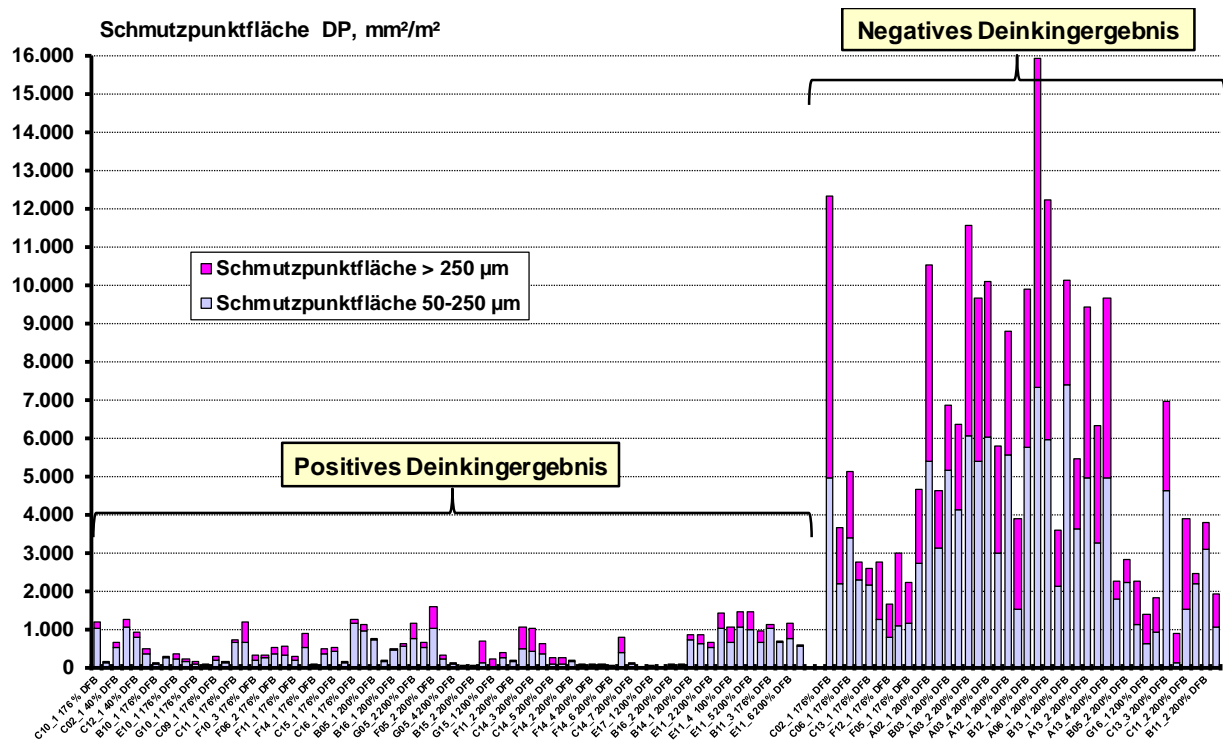


Abb. 3-4.23: Schmutzpartikelfläche DP für UV-Druckmuster der Lieferungen 5-14 (Druckfarbenbelegung meist 176 % bzw. 200 %, 110 Muster)

Werden separate Mittelwerte über alle positiven bzw. negativen Deinkingergebnisse der Lieferungen 5 bis 14 gebildet, so ist festzustellen, dass die Unterschiede zwischen bestandenem und nicht bestandenem Deinkingtest insgesamt gering ausfallen und:

- beim Y-Wert nur 1,8 Punkte,
- beim a\*-Wert nur 0,2 und
- in der Filtratverdunkelung nur 0,3 betragen.

Deutlich größere Unterschiede ergeben sich allerdings in Bezug auf die Schmutzpartikelflächen. In der **Abb. 3-4.24** liegt die Kurve der Schmutzpartikelflächenverteilung der undeinkten Druckmuster (durchgezogene blaue Linie), die den Deinkingtest nicht bestanden haben, auf dem mit Abstand höchsten Niveau. Die Mittelwerte der Druckmuster mit positivem Deinkingtest (durchgezogene rote Linie) liegen deutlich niedriger und deutlich näher zu den Mittelwerten der Ergebnisse aus Lieferung 1 bis 4 (durchgezogene grüne Linie), in der es ja auf Grund der wesentlich niedrigeren Druckfarbenbelegung ausschließlich positive Deinkingergebnisse gab und die daher zu Vergleichszwecken in diese Grafik mit eingebaut wurden. Die Werte der Schmutzflächenverteilung der deinkten Proben sind als gestrichelte Linien dargestellt und zeigen für die Mittelwerte der Lieferung 1 bis 4 und den positiven Testergebnissen der Lieferungen 5 bis 14 ein vergleichbares Niveau. Der Mittelwertverlauf der nicht bestandenem Deinkingergebnisse von Lieferung 5 bis 14 liegt für die deinkten Druckmuster auf deutlich höherem Niveau und bezüglich der Gesamtfläche mit  $5.806 \text{ mm}^2/\text{m}^2$  auf praktisch gleichem Niveau wie der Mittelwert der undeinkten Proben ( $6.198 \text{ mm}^2/\text{m}^2$ ) der Lieferungen 5 bis 14, die den Deinkingtest bestanden haben.

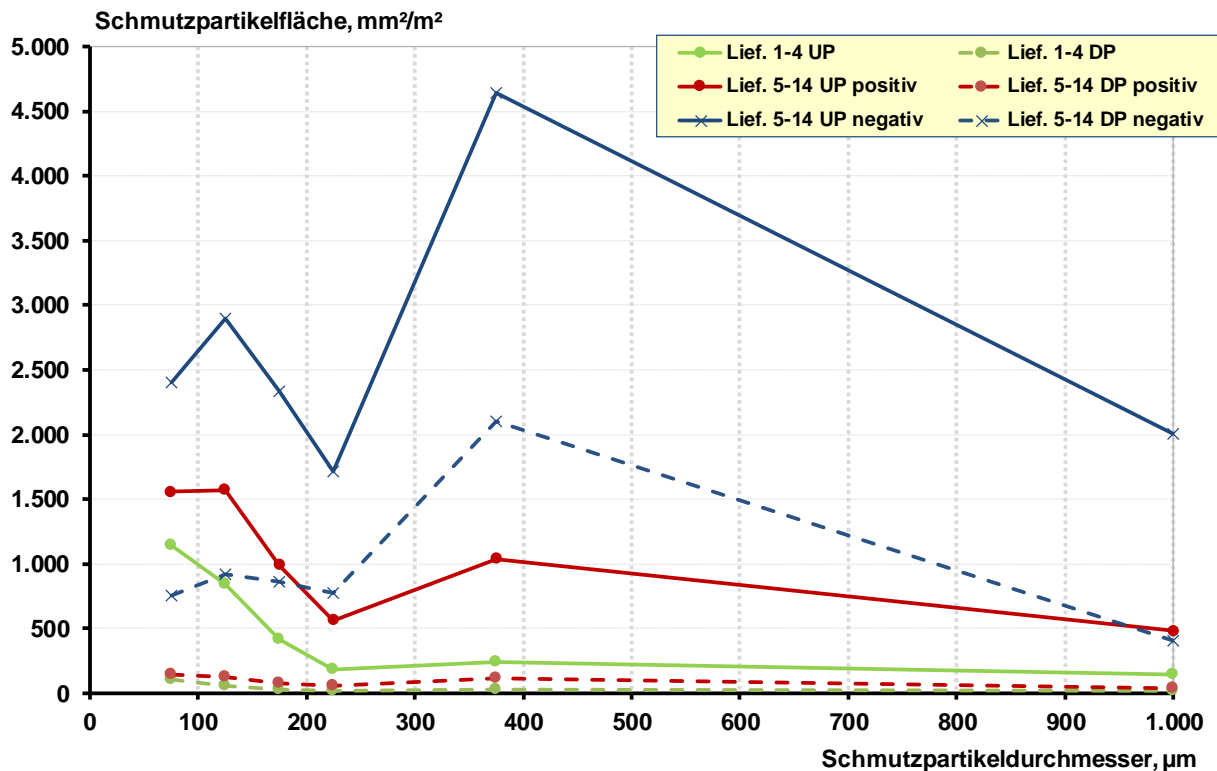


Abb. 3-4.24: Schmutzpartikelflächenverteilung von UV-Druckmustern der Lieferungen 5-14 (Druckfarbenbelegung meist 176 % bzw. 200 %, 110 Muster)

**Abb. 3-4.25** zeigt die Verteilung der Schmutzpartikel von undeinktem und deinktem Stoff in den einzelnen Größenklassen als Mittelwerte für die positiven und negativen Deinkingergebnisse der Lieferungen 5 bis 14 und als Vergleich mit den Lieferungen 1 bis 4. Es wird deutlich, dass der Anteil großer Schmutzpartikel ( $> 250 \mu\text{m}$ ) im undeinkten Stoff für Lieferung 1 bis 4 mit insgesamt 13 % relativ gering ist. Dieser Anteil steigt für die Lieferungen 5 bis 14 mit positiven Deinkingtestergebnissen auf 25 % und für die Muster mit negativem Deinkingtestergebnissen auf 43 %. Für die deinkten Proben steigt dieser Anteil auf 20 % für die Lieferungen 1 bis 4 und für die Lieferungen 5 bis 14 auf 28 % bei einem positivem und auf 43 % bei einem negativem Deinkingtestergebnis.

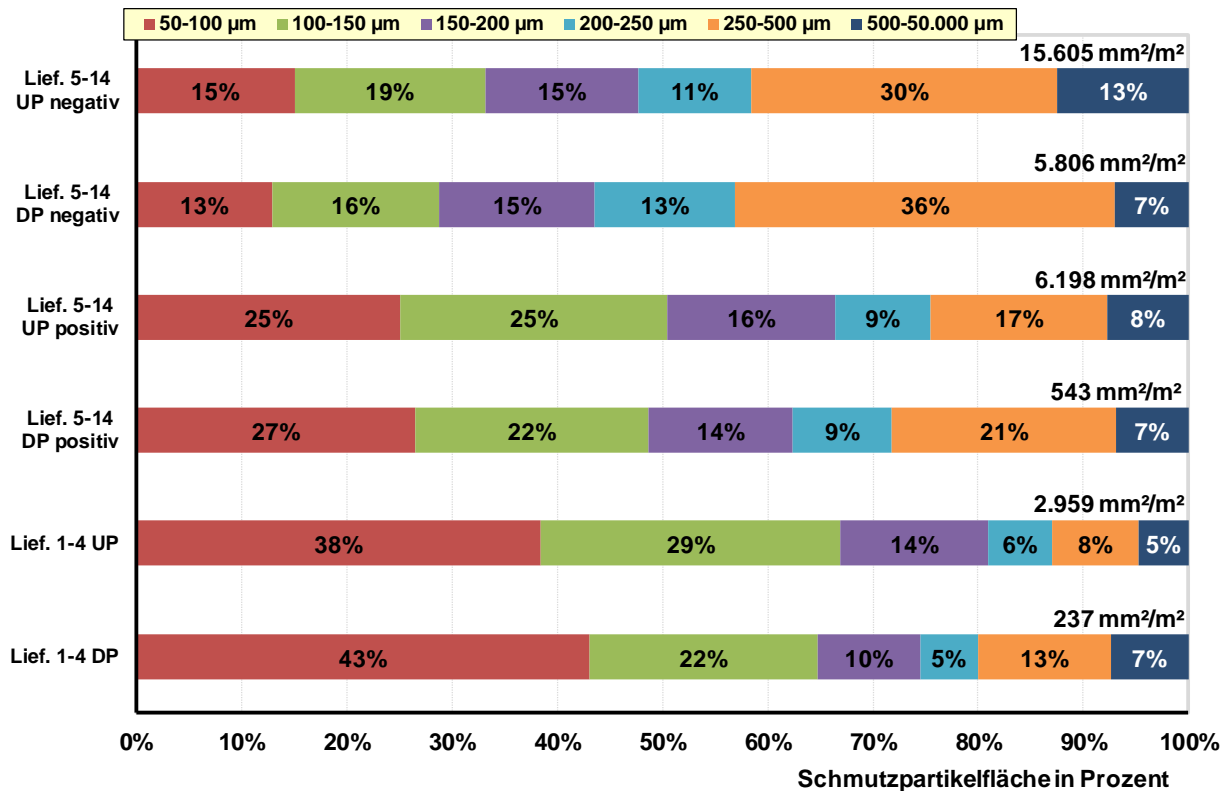


Abb. 3-4.25: Mittlere Schmutzpartikelflächenverteilung UP und DP von UV-Druckmustern der Lieferungen 1-4 (49 Muster) und der positiven und negativen Deinkingergebnisse der Lieferungen 5-14 (110 Muster)

Bezüglich der mittleren Schmutzpartikeldurchmesser in den einzelnen Partikelgrößenbereichen ergeben sich nach **Abb. 3-4.26** für die ersten fünf Größenklassen von 50 µm bis 500 µm erwartungsgemäß kaum Unterschiede. Lediglich in der größten Größenklasse über 500 µm existieren signifikante Unterschiede für den mittleren Partikeldurchmesser. UP- und DP-Werte der Lieferungen 5 bis 14 mit positivem und negativem Test liegen zwischen 636 µm und 705 µm, während die Mittelwerte für die Lieferungen 1 bis 4, die ausschließlich positive Testergebnisse aufwiesen, auf einem höheren Niveau zwischen 789 µm bzw. 801 µm liegen. Offensichtlich können UV-Druckfarbenpartikel im hohen dreistelligen Durchmesserbereich unter bestimmten Umständen noch gut flотиert werden. Der mittlere Durchmesser aller UP- und DP-Partikel (> 50 µm) für die Kategorie der nicht bestandenen Deinkingtests (Lieferung 5 bis 14 negativ) fällt mit 142 µm bis 148 µm am höchsten aus. Für die Kategorie der besonders großen Partikel (> 250 µm) ist sie im deinkten Zustand (DP) mit 345 µm am niedrigsten. Daraus lässt sich schließen, dass für die untersuchten UV-Druckmuster der Partikeldurchmesser kein entscheidendes Kriterium darstellt.

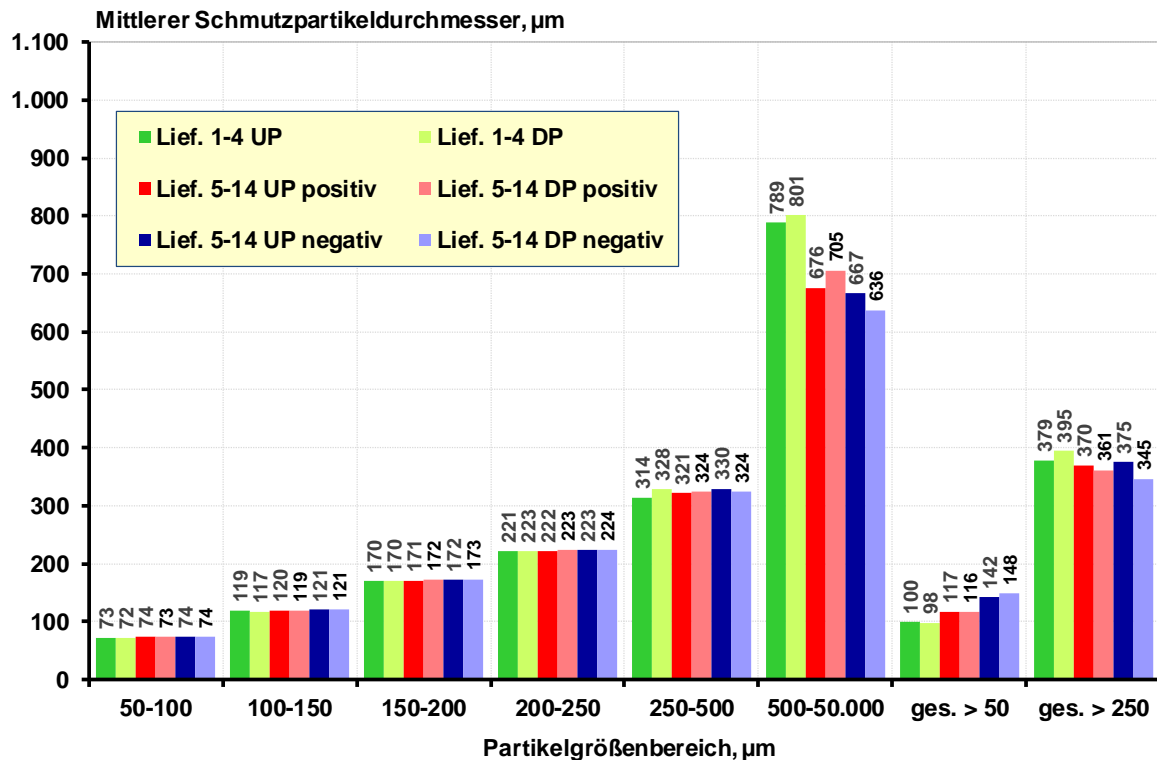


Abb. 3-4.26: Mittlerer Partikeldurchmesser von UV-Druckmustern nach Größenklassen UP und DP der Lieferungen 1-4 (49 Muster) und der positiven und negativen Deinkingergebnisse der Lieferungen 5-14 (110 Muster)

Berechnet man allerdings die durchschnittliche Schmutzpartikelflächenreduktion in allen Partikelgrößenbereichen (**Abb. 3-4.27**) für die drei oben diskutierten Kategorien von Druckmustern, dann wird deutlich, dass für die Lieferungen 1 bis 4 und die Lieferungen 5 bis 14 mit positivem Deinkingtestergebnis die Reduktion durch Flotation immer auf einem hohen und vergleichbaren Niveau zwischen 88 % und 94 % liegt. Dagegen fallen die Reduktionsraten der Lieferungen 5 bis 14 mit negativem Deinkingtestergebnis mit 55 % bis maximal 80 % signifikant schlechter aus. Das bedeutet, dass ein schlechtes Deinkingergebnis nicht durch eine unzureichende Flotation in einer bestimmten Partikelgrößenklasse zustande kommt, sondern vielmehr in allen Größenklassen die Partikel nicht ausreichend flотиert werden können.



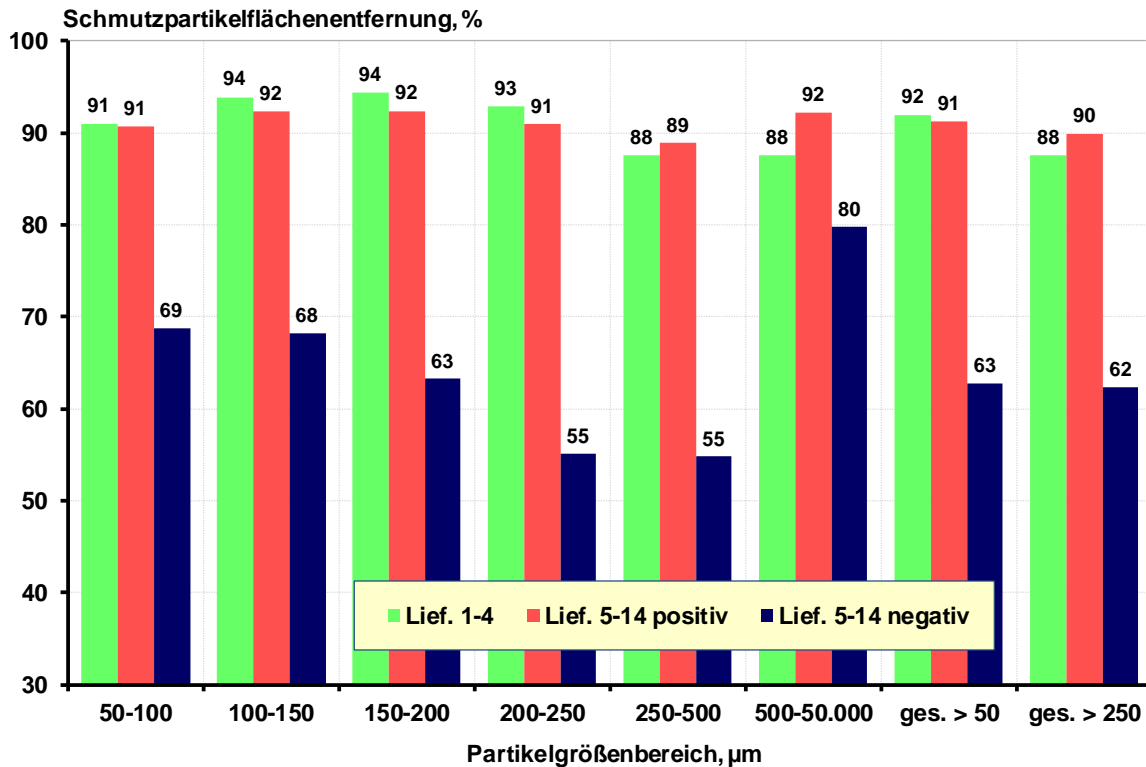


Abb. 3-4.27: Durchschnittliche Schmutzpartikelflächenreduktion von UV-Druckmustern nach Größenklassen UP und DP der Lieferungen 1-4 (49 Muster) und der positiven und negativen Deinkingergebnisse der Lieferungen 5-14 (110 Muster)

#### 3.4.3.4 Einfluss der Druckfarbenbelegung (DFB) bis 200 %

Die Entscheidung, ab Lieferung 5 die Druckversuche mit höherer Druckfarbenbelegung (DFB) durchzuführen, soll im Detail nochmals in diesem Kapitel verifiziert werden. Dazu werden Vergleiche mit Deinkingergebnissen aus den ersten 4 Lieferungen mit niedriger Druckfarbenbelegung (40 % DFB) und mit hoher Druckfarbenbelegung aus den Lieferungen 5 bis 14 (176 % bzw. 200 % DFB) ebenso herangezogen wie spezielle Variationen zur Druckfarbenbelegung in den Lieferungen 5 bis 14. Der Blick auf den Deinkability Score in **Abb. 3-4.28** zeigt mit zunehmender Druckfarbenbelegung in den jeweiligen Säulenpaarungen, dass die höhere Druckfarbenbelegung bei 4 der 19 Säulenpaare zu einem signifikant geringeren Deinking Score aufgrund der hohen Schmutzpunktflecken führt und damit auch zum Nichtbestehen des Deinkingtests. Der größere Anteil an Druckmustern zeigte allerdings auch bei den höheren Druckfarbenbelegungen keine signifikante Veränderung im Deinkability Score. Für eine stärkere Differenzierung der Schmutzpunktflecken in den Mustern mit geringerer im Vergleich zu höherer Druckfarbenbelegung reicht die Score Bewertung nicht aus.

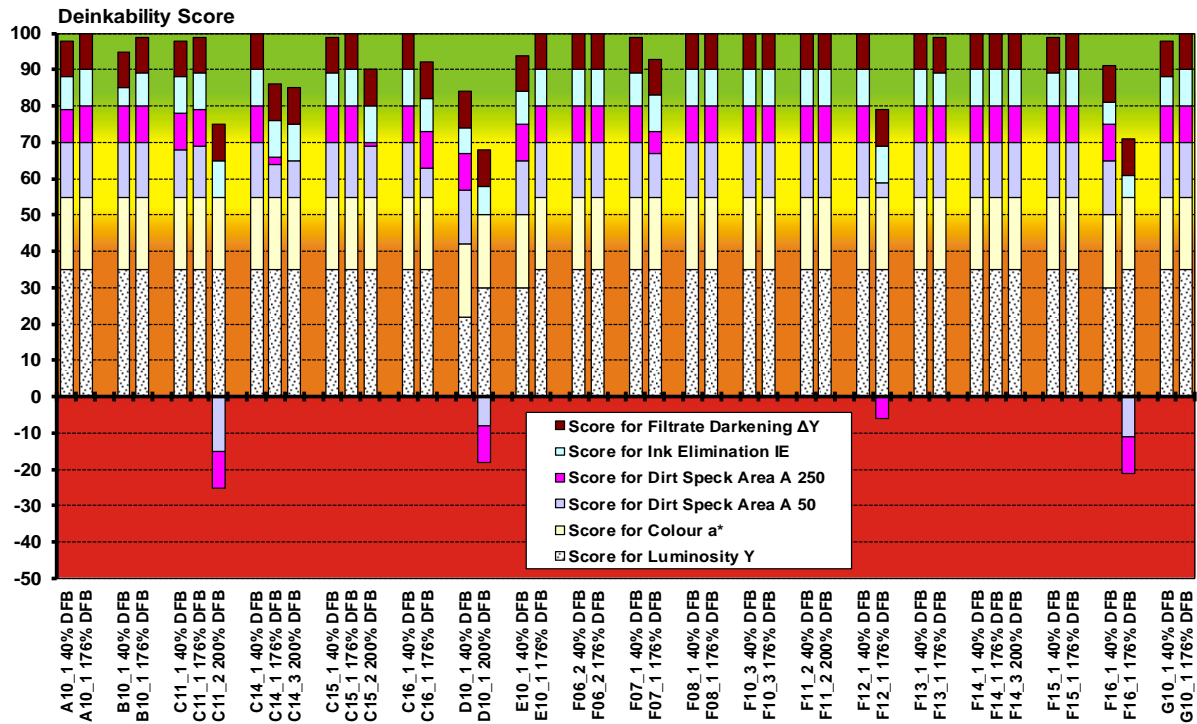


Abb. 3-4.28: Deinkability Score ausgewählter UV-Druckmuster in Abhängigkeit von der Druckfarbenbelegung

In **Abb. 3-4.29** ist die Betrachtung auf die Schmutzpunktfleichen reduziert. Sie macht zunächst deutlich, dass in den meisten untersuchten Fällen mit Zunahme der Druckfarbenbelegung die Schmutzpunktfleche im undeinkten Zustand steigt. Häufig geht das auch mit einer Zunahme der besonders großen Druckfarbenpartikel (> 250 µm) einher.

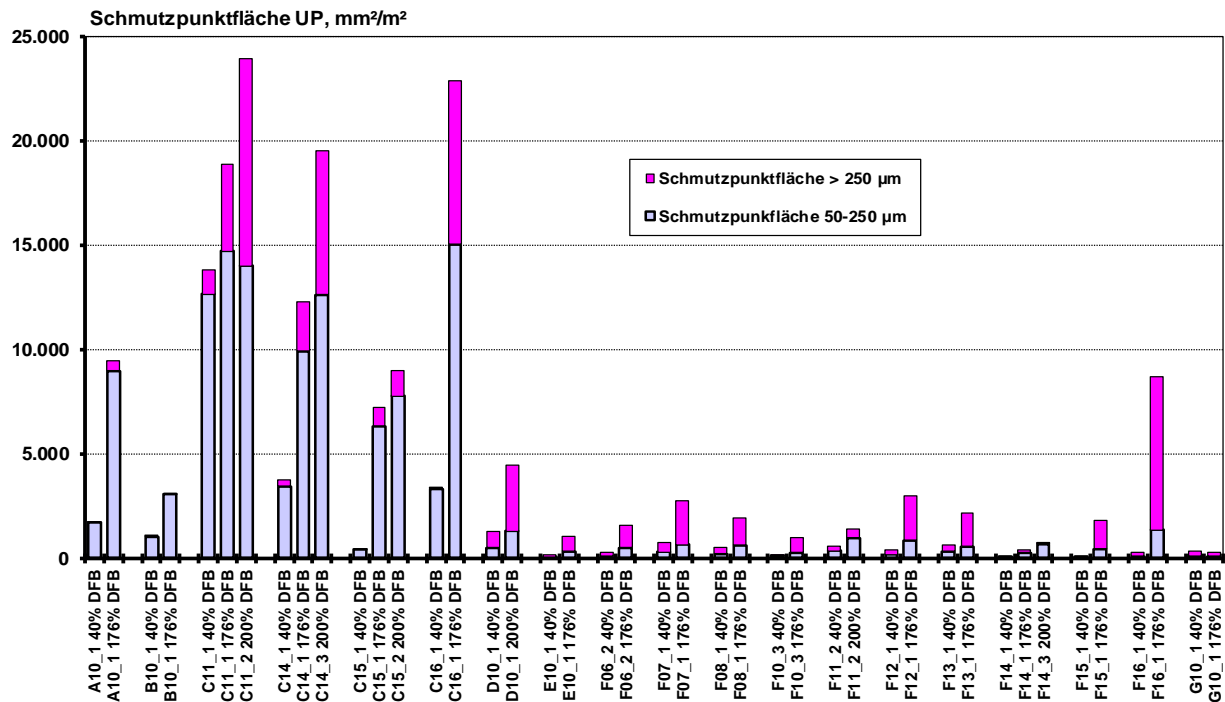


Abb. 3-4.29: Schmutzpartikelfleche UP ausgewählter UV-Druckmuster in Abhängigkeit von der Druckfarbenbelegung

**Abb. 3-4.30** zeigt die gleiche Darstellung für den deinkten Zustand. Sie macht deutlich, dass sich die höhere Ausgangsbelastung der undeinkten Proben meist auch in einer höheren Druckfarbenpartikelflächenbelastung in den deinkten Proben niederschlägt. Gleichwohl gibt es einzelne Druckfarben-Papier-Kombinationen, bei denen sich die deutlich gestiegene Druckfarbenbelegung nicht in einer signifikant höheren Schmutzpunktfäche im deinkten Zustand niederschlägt, wie beispielsweise bei den Proben F11, F14 oder G10.

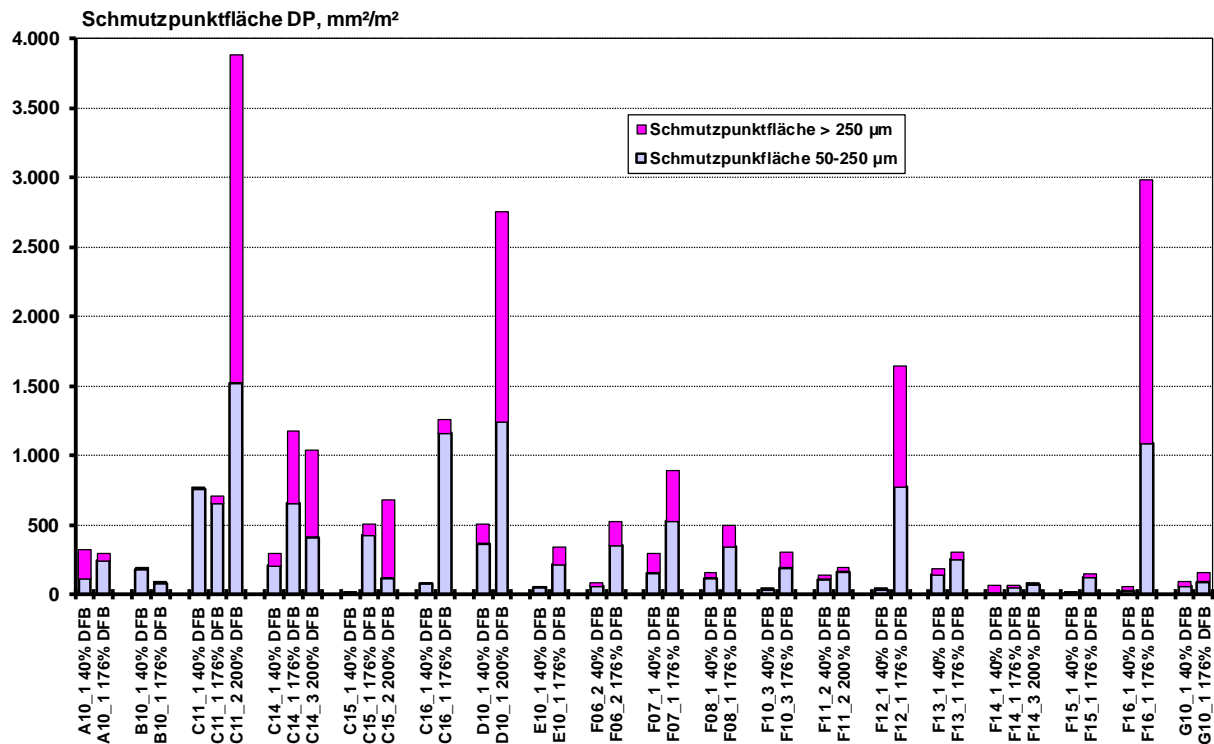


Abb. 3-4.30: Schmutzpartikelfläche DP ausgewählter UV-Druckmuster in Abhängigkeit von der Druckfarbenbelegung

### 3.4.3.5 Einfluss der Papierklasse

**Abb. 3-4.31** zeigt die 110 Deinkability Score Ergebnisse aus Abb. 3-4.21 sortiert nach Papierklassen (gestrichen/ungestrichen). Untersucht wurden 44 Drucke auf ungestrichenen Papieren und 66 Drucke auf gestrichenen Papieren. 9 negative Testergebnisse auf ungestrichenen Papieren stehen 31 negative Testergebnisse auf gestrichenen Papieren gegenüber. Damit ist die Quote bestandener Deinkingtests von ungestrichenen Druckmustern mit knapp 80 % deutlich höher als bei den gestrichenen Papieren (53 %). Dies äußert sich für die gestrichenen Papiere auch in einem geringeren mittleren Deinkability Score von 74 Punkten im Vergleich zu 89 Punkten für die ungestrichenen Papiere.

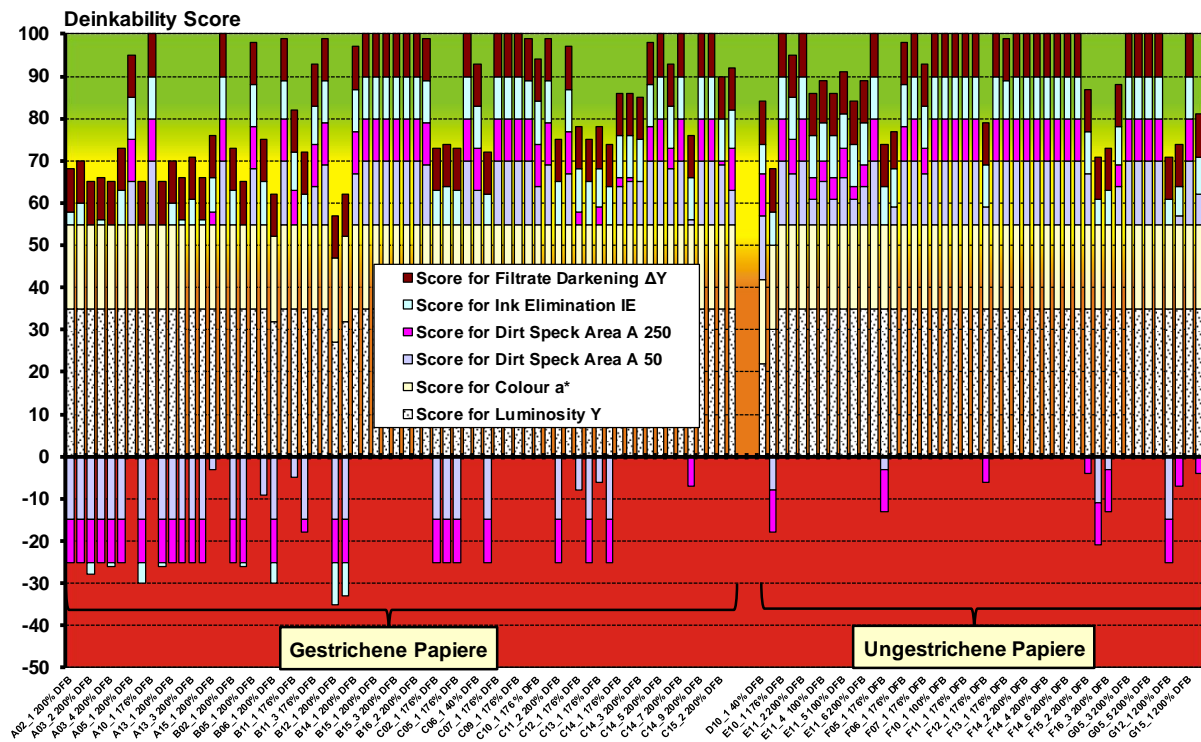


Abb. 3-4.31: Deinkability Score der UV-Druckmuster der Lieferungen 5-14 (DFB meist 176 % bzw. 200 %, 110 Muster) sortiert nach gestrichenen und ungestrichenen Papieren (ohne Ergebnisse konventioneller Druckfarben und UV-Lackierungen)

Mit Blick auf die Mittelwerte der absoluten Schmutzpartikelflächen in **Abb. 3-4.32** wird deutlich, dass die ungestrichenen Papiere vor dem Deinken eine wesentlich niedrigere Belastung aufweisen als die gestrichenen Papiere. Gleichzeitig fällt der Anteil besonders großer Druckfarbenpartikel über 500  $\mu\text{m}$  mit 47 % besonders hoch aus. Dennoch weist der deinkte Faserstoff der ungestrichenen Papiere im Durchschnitt in etwa nur ein Viertel der Schmutzpunktfäche der gestrichenen Papiere auf. Möglicherweise ist dies auf ein anderes Zerkleinerungsverhalten des wesentlich ascheärmeren Ausgangsmaterials zurückzuführen.

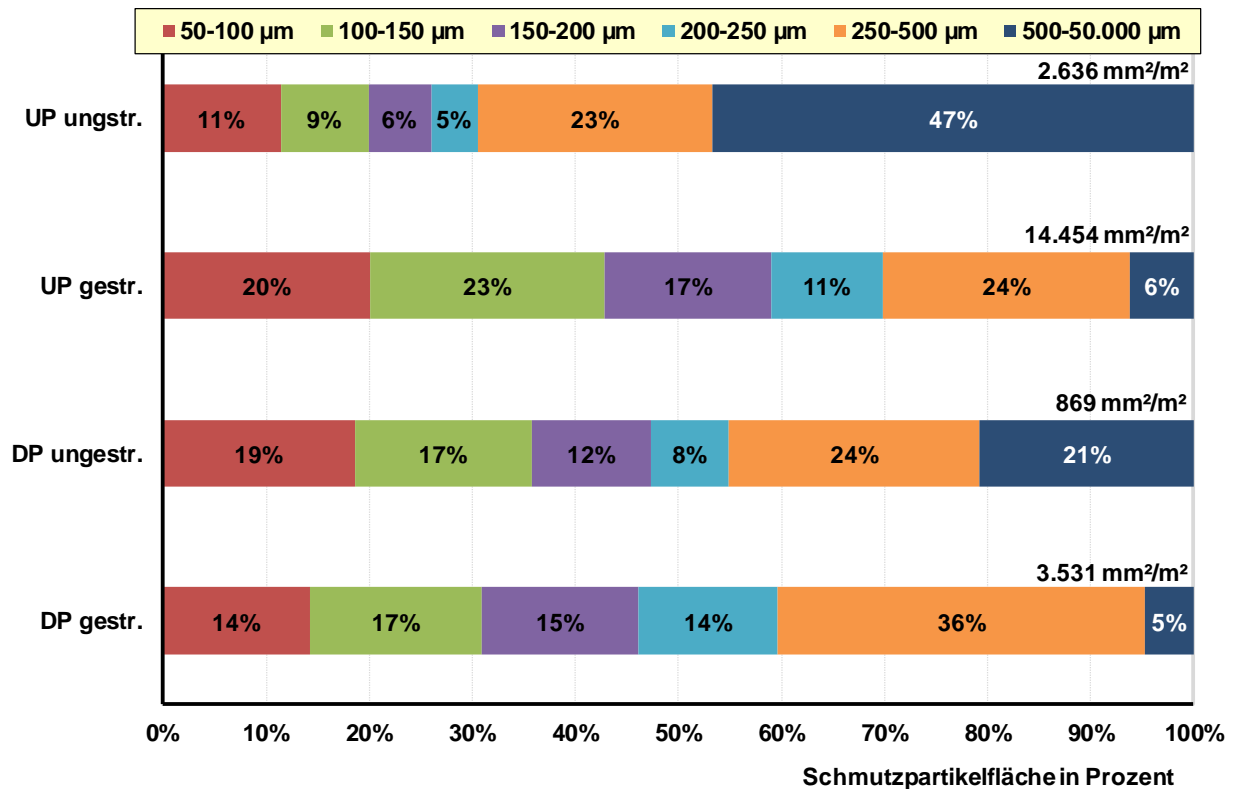


Abb. 3-4.32: Mittlerer Partikeldurchmesser UP und DP von UV-Druckmustern nach Größenklassen der Lieferungen 5-14 (110 Muster), sortiert nach gestrichenen und ungestrichenen Papieren

Bezüglich der dazu gehörenden durchschnittlichen Druckfarbenpartikeldurchmesser ergeben sich deutliche Unterschiede wiederum nur in der Größenklasse über 500 µm. In dieser Klasse liegen die UP- und DP-Werte der gestrichenen Druckmuster um 615 µm, während sie bei den ungestrichenen Druckmustern mit 741 µm bzw. 700 µm deutlich größer ausfallen. Eine deutliche Verschlechterung des Druckfarbenaustrags bei den besonders großen Partikeln geht damit aber nicht einher, wie **Abb. 3-4.33** zeigt. Insgesamt fällt der durchschnittliche Druckfarbenaustrag der gestrichenen Papiere mit 76 % höher aus als der ungestrichenen Papiere (67 %) und basiert insbesondere auf dem verbesserten Austrag kleiner Druckfarbenpartikel (bis 250 µm). Die besonders große Partikelklasse (> 500 µm) wird von ungestrichenem Papier besser ausgetragen (85 % zu 82 %), was sich dann auch in einem deutlich höheren Druckfarbenaustrag aller Partikel über 250 µm von 79 % bei ungestrichenen Druckmustern im Vergleich zu 68 % bei gestrichenen Druckmustern niederschlägt.

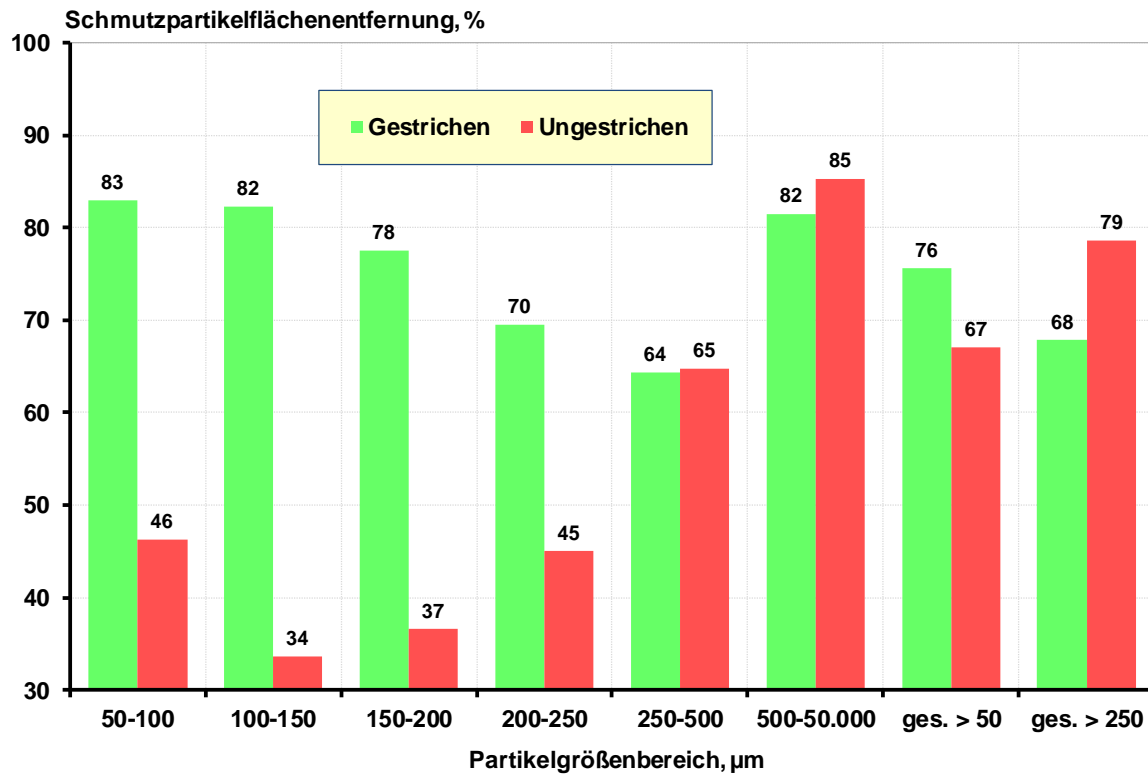


Abb. 3-4.33: Durchschnittliche Schmutzpartikelflächenreduktion von gestrichenen und ungestrichenen UV-Druckmustern nach Größenklassen der Lieferungen 5-14 (110 Muster)

Mittels Probedrucken wurde für die eigentlichen Pilotdruckversuche ermittelt, welche Farbmenge zum Erreichen der erforderlichen Volltondichte im Druck notwendig war. **Abb. 3-4.34** macht deutlich, dass trotz der höheren notwendigen Farbmenge bei den ungestrichenen Papieren diese Druckmuster häufig signifikant geringere Schmutzpunktfächen DP aufweisen als die Druckmuster auf gestrichenem Papier. Die gestrichenen Muster benötigen im Durchschnitt weniger Druckfarbe für eine den Standardvorgaben entsprechende Volltondichte, haben aber häufig höhere Schmutzpunktfächen im deinkten Stoff. Alle DP Schmutzpunktfächen über  $4.000 \text{ mm}^2/\text{m}^2$  sind bei gestrichenen Druckmustern ermittelt worden.

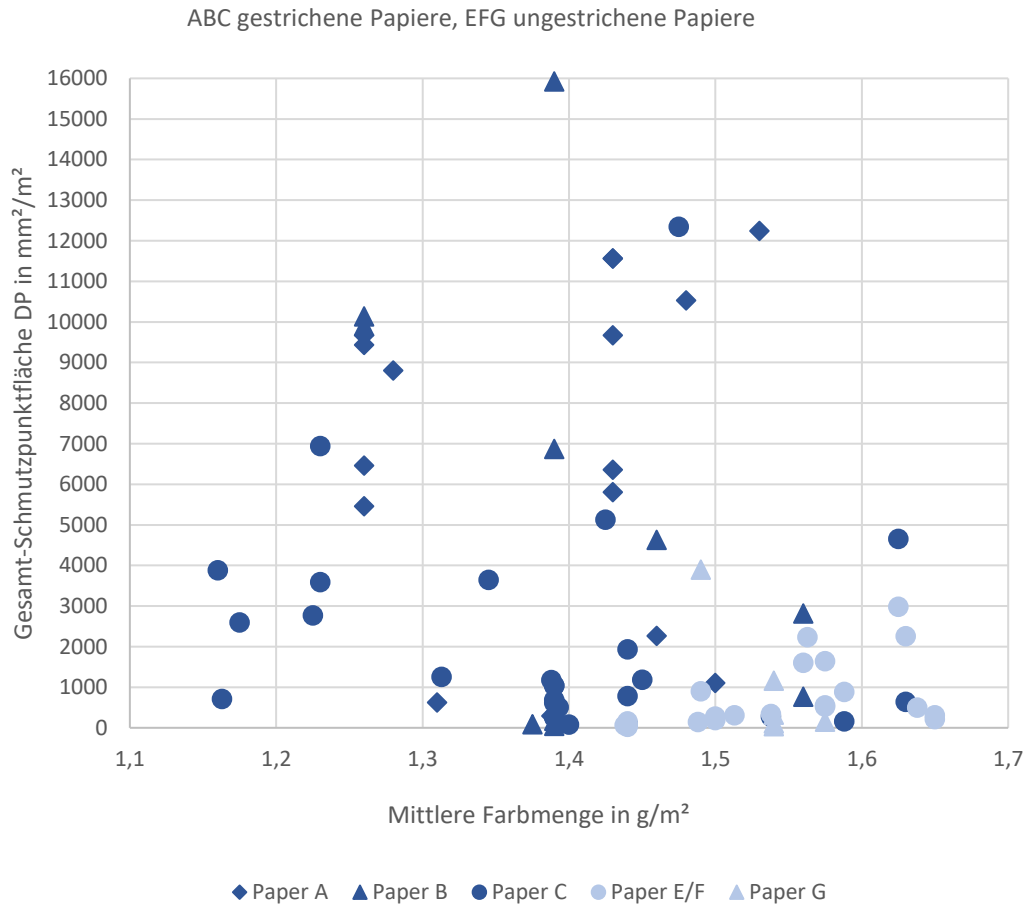


Abb. 3-4.34: Durchschnittliche Schmutzpartikelfläche von gestrichenen und ungestrichenen UV-Druckmustern in Abhängigkeit von der aufgetragenen Farbmenge

### 3.4.3.6 Einfluss der Druckfarbe

Die Deinkingergebnisse mit den Druckmustern der Lieferungen 5 bis 14 mit der hohen Druckfarbenbelegung von 176 % bis 200 % sind in **Abb. 3-4.35** in Abhängigkeit vom Druckfarbentyp (Hg-, LE-, LED-Farben) sortiert. Eine vom Hersteller als LED-/LE-Farbe deklarierte Farbe wurde den LED-Farben zugeschlagen. Von den insgesamt 110 Druckmustern bestehen 40, wie bereits bekannt, den Deinkingtest nicht (36 %). Davon entfallen auf:

- LE-Farbe: 12 negative Ergebnisse von 19 Versuchen, entsprechend 63 %,
- LED-Farbe: 17 negative Ergebnisse von 54 Versuchen, entsprechend 32 %,
- Hg-Farbe: 11 negative Ergebnisse von 37 Versuchen, entsprechend 30 %.

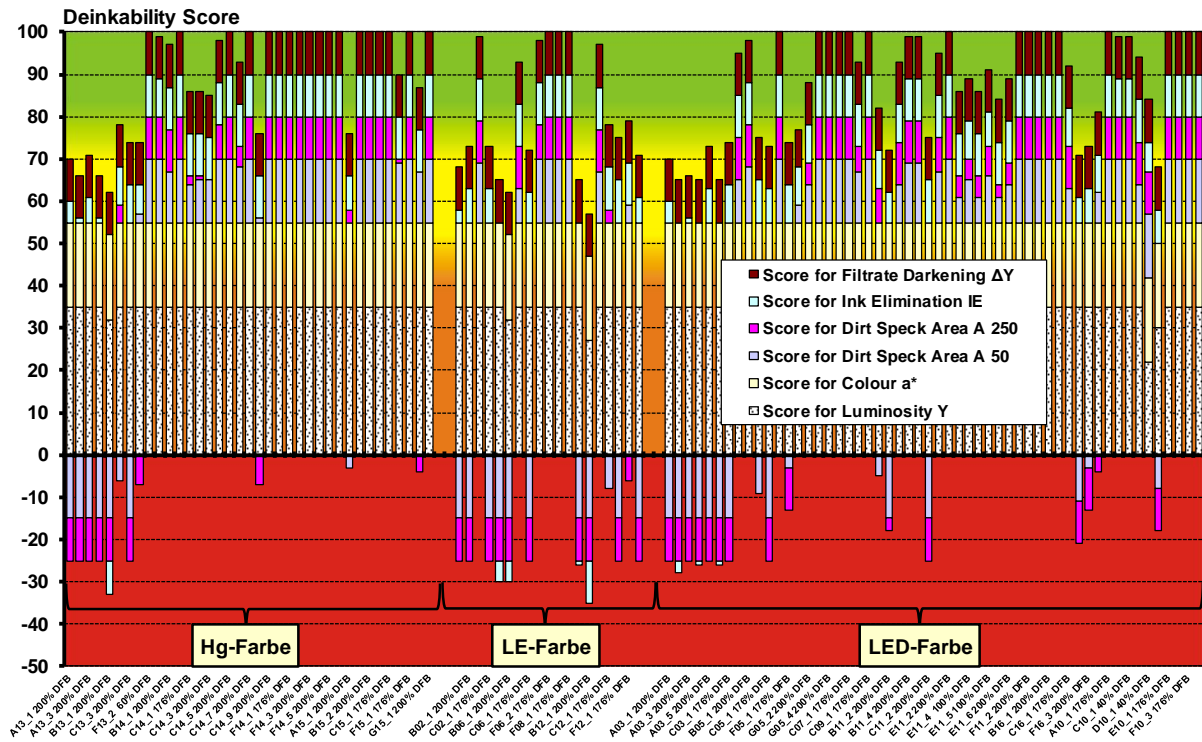


Abb. 3-4.35: Deinkability Score der UV-Druckmuster der Lieferungen 5-14 (DFB meist 176 % bzw. 200 %, 110 Muster) sortiert nach Farbsystemen (ohne Ergebnisse konventioneller Druckfarben und UV-Lackierungen)

Mit Blick auf die heutzutage beworbenen deinkbaren LE- und LED-Farben ist festzustellen, dass zum Zeitpunkt der Druckfarbenbelieferung Mitte 2020 noch längst nicht alle der „modernen“ UV-Farbsysteme deinkbar waren. Auch unter den Farben für Quecksilberdampfstrahlertrocknung befanden sich zum damaligen Zeitpunkt gut deinkbare UV-Farben.

**Abb. 3-4.36** zeigt die Schmutzpunktfäche nach dem Deinken für die verschiedenen Druckfarbensysteme in Abhängigkeit von der mittleren Farbmenge. Aus dieser Abbildung ist zwar erkennbar, dass unterschiedliche Farbsysteme zu unterschiedlichen Schmutzpunktfächen führen können, aber ein genereller Zusammenhang zwischen Farbauftragsmenge und Schmutzpunktfäche ist nicht erkennbar.





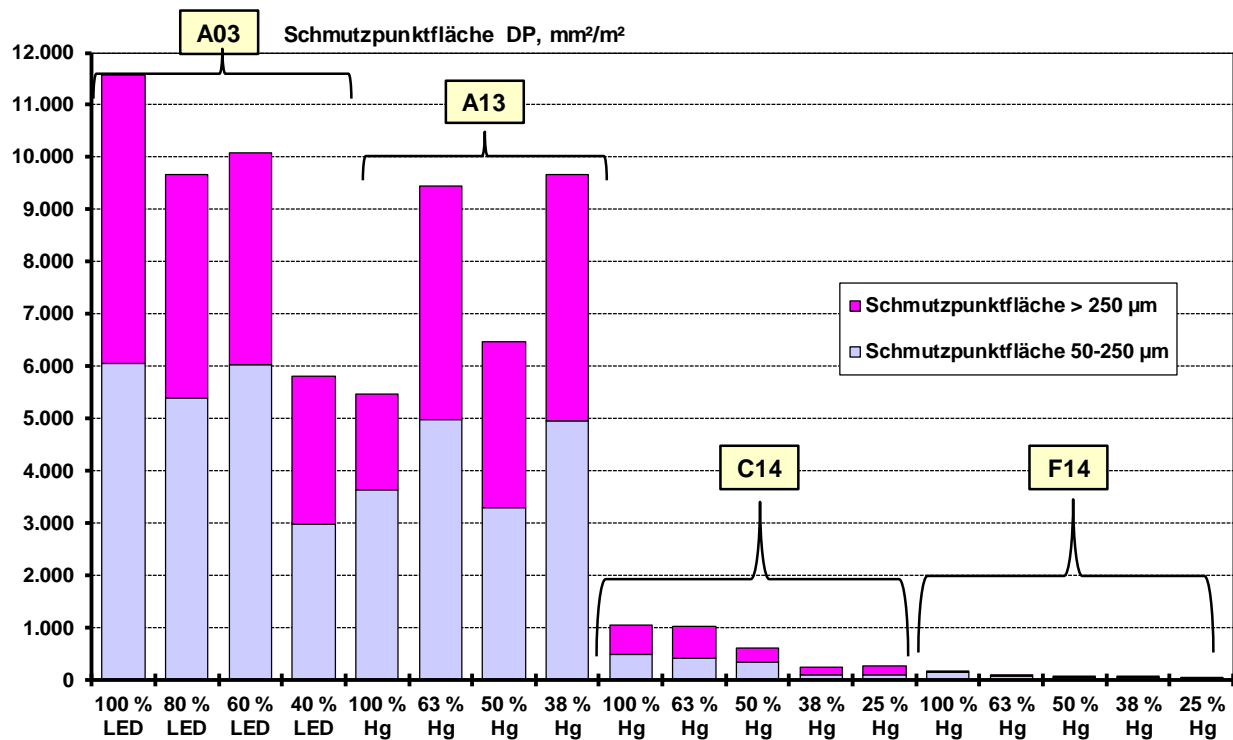


Abb. 3-4.37: Schmutzpartikelfläche DP ausgewählter UV-Druckmuster in Abhängigkeit von der Strahlerleistung bei der Druckfarbentrocknung (Hinweis: Die Prozentangaben bei der Strahlerleistung LED sind mit denen der Hg-Trocknung nicht vergleichbar)

Die Druckversuche wurden grundsätzlich mit einem Feuchtmittelzusatz in einer Konzentration von 4 % gefahren. Zusätzlich erfolgte bei einigen Druckversuchen die Zugabe von 5 % IPA zum Feuchtmittel. In **Abb. 3-4.38** ist der Deinkability Score von insgesamt 7 Versuchen mit unterschiedlichen Druckfarben-Papier-Kombinationen mit und ohne IPA-Zugabe dargestellt. In der jeweils linken Säule des Säulenpaars ist das Ergebnis ohne IPA-Zugabe zu sehen; in der rechten Säule des Säulenpaars mit der IPA-Zugabe. In drei Fällen hat die IPA-Zugabe keinen Einfluss auf den Score. In zwei Fällen verbessert sich der Score etwas, in einem Fall verschlechtert er sich etwas und in einem weiteren Fall wird aus einem gut deinkbaren ein nicht ausreichend deinkbares Druckmuster.

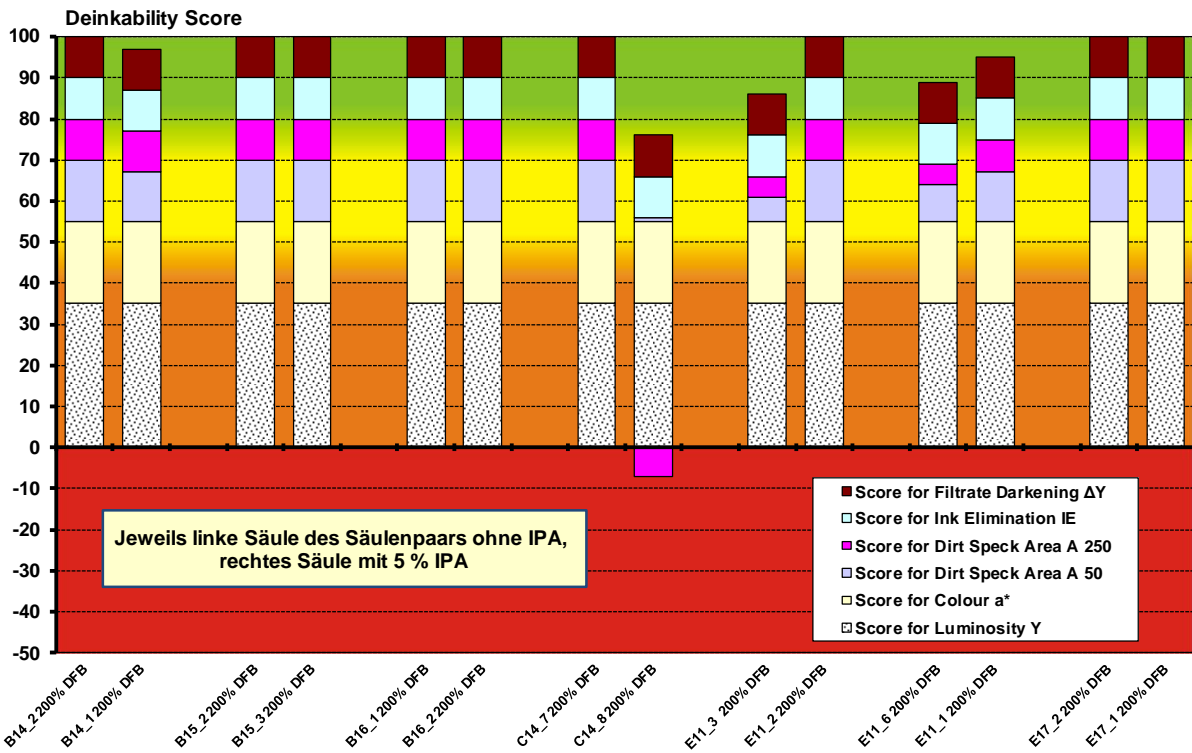


Abb. 3-4.38: Deinkability Score ausgewählter Druckmuster mit und ohne IPA-Zugabe beim Druck

In **Abb. 3-4.39** sind die absoluten Veränderungen in der Schmutzpunktfläche durch die IPA-Zugabe dargestellt. Bei zwei Druckmustern steigt die Schmutzpartikelfläche nach dem Deinken durch die IPA-Zugabe (B14 und C14). In letzterem Fall wird der Grenzwert für die großen Schmutzpartikel ( $> 250 \mu\text{m}$ ) überschritten, so dass die Probe als nicht deinkbar eingestuft werden muss. In vier anderen Fällen (B15, B16, E11) bewirkt die IPA-Feuchtmittelzugabe eher eine Reduzierung der Schmutzpartikel nach der Flotation. Im letzten Vergleich (E17) tritt keine Veränderung in der Schmutzpartikelbelastung ein, die allerdings ohnehin auf einem sehr niedrigen Niveau von insgesamt nur  $14 \text{ mm}^2/\text{m}^2$  lag. Bei diesem Druckmuster handelt es sich um das Einzige in diesem Vergleich, das mit einer konventionellen oxidativ trocknenden Druckfarbe hergestellt worden war.

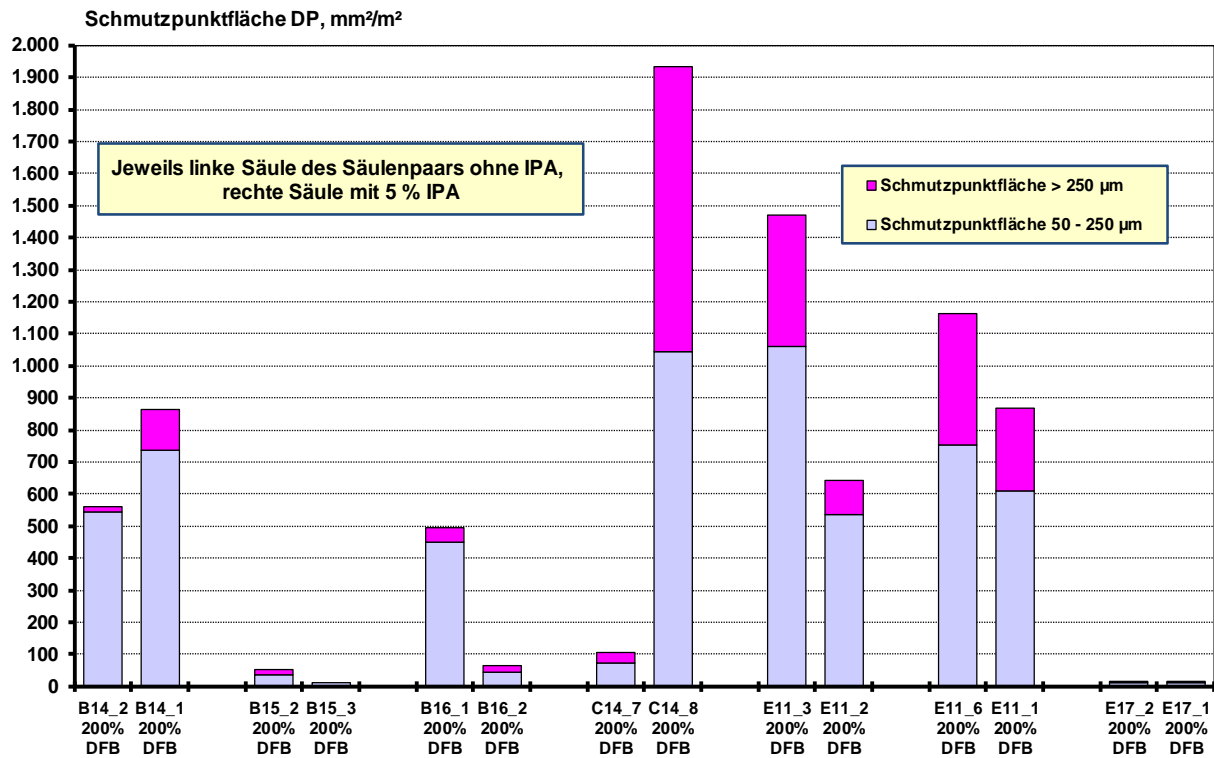


Abb. 3-4.39: Schmutzpartikelfläche DP ausgewählter Druckmuster mit und ohne IPA-Zugabe beim Druck

An einem Druckmuster (C14) mit 200 % Druckfarbenbelegung wurde im Rahmen der durchgeführten Versuche die Druckpressung variiert. Die Standardpressung betrug 0,12 mm. **Abb. 3-4.40** macht deutlich, dass insbesondere eine um 0,05 mm reduzierte Pressung zu einer Verringerung der Schmutzpartikelbelastung führt. Eine um 0,05 mm höhere Pressung ergab ebenfalls noch eine Reduzierung der Schmutzpartikelbelastung, die allerdings noch im Rahmen der Versuchsschwankungen liegen dürfte.

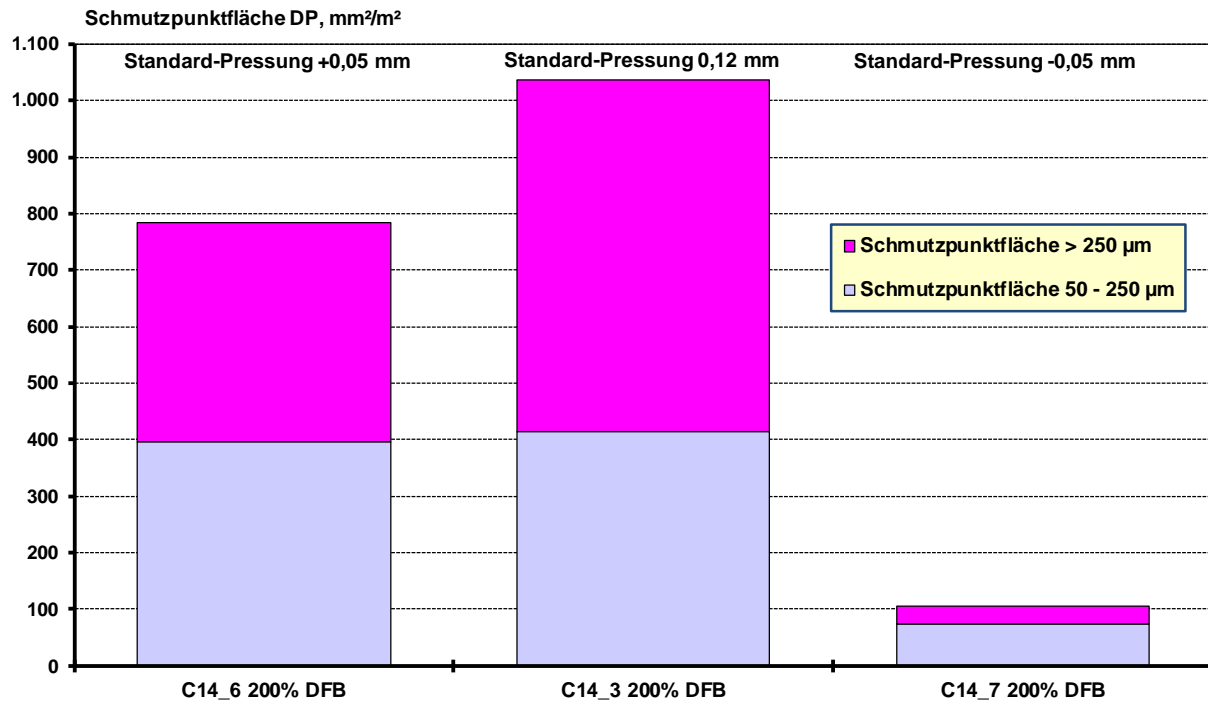


Abb. 3-4.40: Schmutzpartikelfläche DP eines ausgewählten Druckmusters unter Variation der Druckpressung

### 3.4.3.8 Vergleich mit konventioneller Offsetdruckfarbe

Die nachfolgenden Ergebnisse dienen zur Dokumentation des Vergleichs konventioneller, oxidativ trocknender Offsetdruckfarbensysteme, mit UV-Druckfarbensystemen bei 200 % Druckfarbenbelegung. **Abb. 3-4.41** zeigt für zwei gestrichene Papiersorten (B und C) und eine ungestrichene Papiersorte (E) den Deinkability Score. In allen drei Papiersorten von Druckmustern sind UV-Druckfarben zu finden, die den Deinkbarkeitstest bestehen und auch welche, die im Deinkbarkeitstest durchfallen. Der Grund des Scheiterns in der Deinkbarkeit ist, wie bereits bekannt, die Schmutzpartikelfläche im deinkten Stoff. In drei Fällen tritt zusätzlich eine zu geringe Druckfarbenentfernung (IE) auf. Mit den drei konventionellen Druckfarbensystemen wird der Deinkingtest jeweils bestanden. Es ist allerdings darauf hinzuweisen, dass die konventionellen Druckfarben 2 und 3 auf dem ungestrichenen Papier nur das Urteil „fair“ in der Deinkbarkeitsbewertung erzielen. Gründe hierfür sind allerdings nicht zu hohe Schmutzflächenbelastungen, sondern zu geringe Helligkeiten von 69 bzw. 67 im deinkten Stoff.

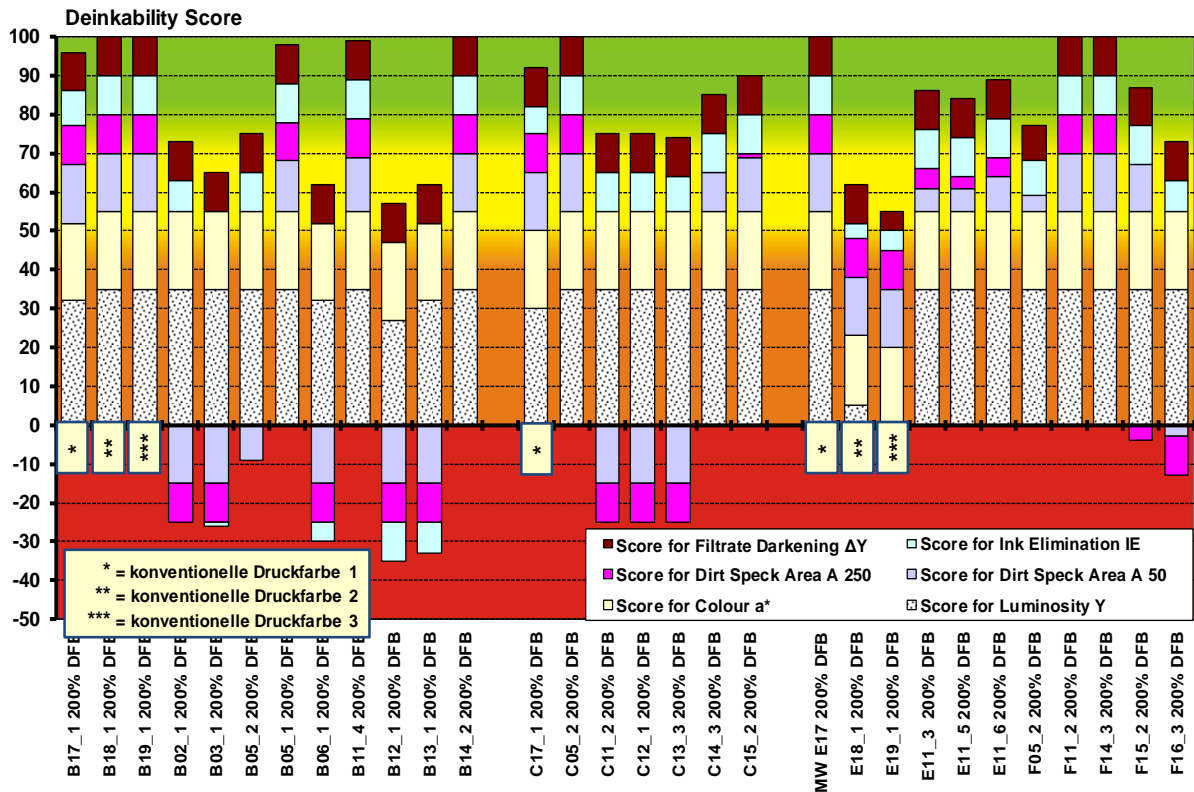


Abb. 3-4.41: Deinkability Score ausgewählter UV-Druckmuster im Vergleich zu konventionellen Druckfarben

In **Abb. 3-4.42** sind die gleichen Druckmuster mit dem Ergebnis ihrer absoluten Schmutzpartikelflächen nach der Flotation aufgetragen. In der erforderlichen Skalierung zur Darstellung der höchsten Schmutzpunktfäche ist zu erkennen, dass die Ergebnisse aller Druckmuster mit konventionellen Druckfarben sehr gering ausfallen. Die Werte liegen für die Gesamtfläche (> 50  $\mu\text{m}$ ) zwischen 7  $\text{mm}^2/\text{m}^2$  und 64  $\text{mm}^2/\text{m}^2$ . In diesen Bereich gelangt nur noch eine der UV-Druckfarben-Papier-Kombinationen auf dem ungestrichenen Papier (F14) mit einer Gesamtschmutzpunktfäche DP von 81  $\text{mm}^2/\text{m}^2$ . Das danebenliegende, zweitniedrigste UV-Druckmuster (F11), weist bereits eine praktisch doppelt so hohe Schmutzpartikelbelastung von 193  $\text{mm}^2/\text{m}^2$  auf.

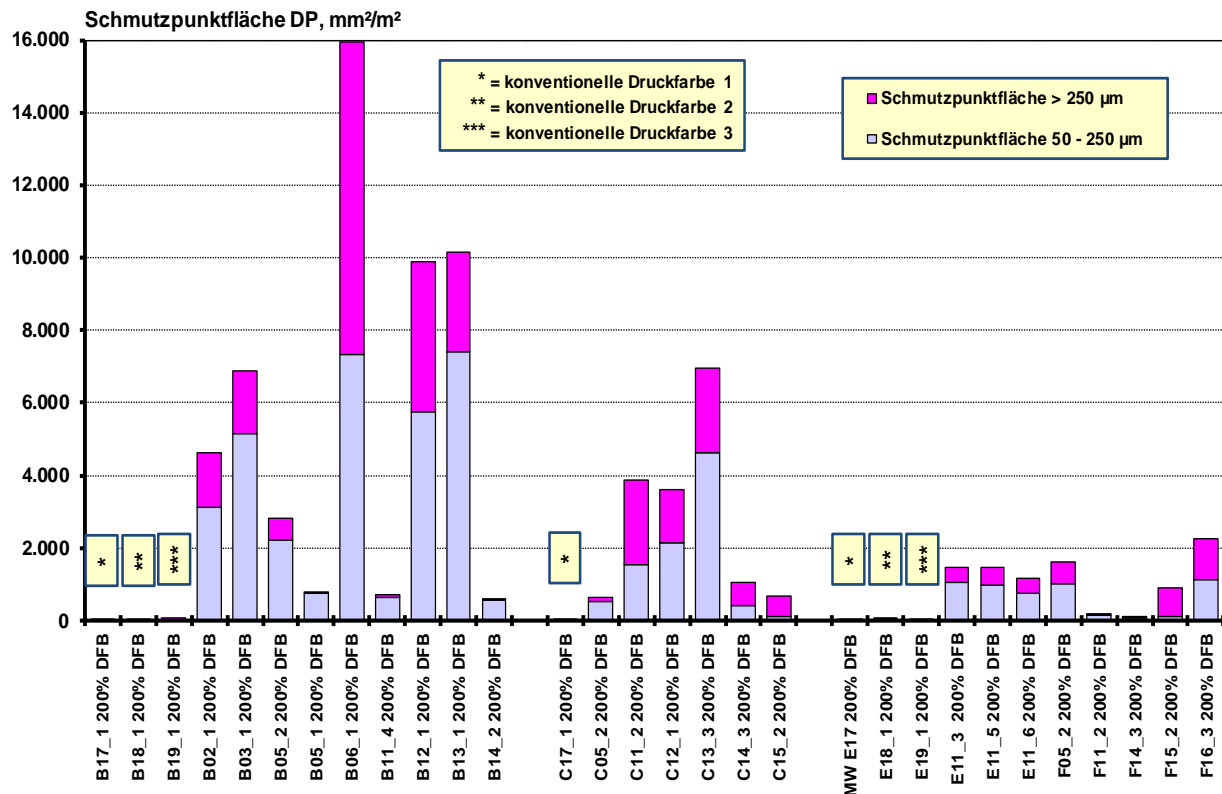


Abb. 3-4.42: Schmutzpartikelfläche DP ausgewählter UV-Druckmuster im Vergleich zu konventionellen Druckfarben

Zusammenfassend ist festzuhalten, dass UV-Druckmuster insbesondere hinsichtlich der Bewertung von Schmutzpunkten bei der Deinkbarkeit auffällig sind. Es gibt aber durchaus UV-Druckmuster, die sehr wohl die Kriterien für eine gute Deinkbarkeit nach INGEDE-Methode 11 und EPRC Deinkbarkeitsbewertung einhalten. Im Vergleich zu konventionellen Offsetdruckfarben ist allerdings festzustellen, dass die wenigsten UV-Druckmuster an das übliche sehr niedrige Schmutzpunktniveau dieser konventionellen Farben heranreichen.

### 3.4.3.9 Einfluss der UV-Lackierung

Insbesondere herkömmliche Offsetdrucke können mit einer UV-Lackierung veredelt werden (teilweise auch nur partiell als Spot-Lackierung). Neben einer Glanzsteigerung des Druckbildes wird dadurch die Abriebfestigkeit des Druckbildes erhöht. Daher wurden einige Druckversuche an gestrichenen Papieren (B und C) durchgeführt: Einmal mit einer UV-härtenden Druckfarbe (B11) und einem UV-Drucklack (L1) und zweimal mit konventionellen Druckfarben (B18 und C17) und drei verschiedenen Drucklacken (L1, L2, L3). In **Abb. 3-4.43** ist das erste Stapelpaar von links von einem Druckmuster, das mit UV-Druckfarben erstellt worden ist. Das Ergebnis einer zusätzlichen UV-Lackierung zeigt die rechte Säule dieses Stapelpaares. Es wird deutlich, dass ein eigentlich gut deinkbarer UV-Druck durch die zusätzliche UV-Lackierung aufgrund zu hoher Schmutzpunktbelastung nach dem Deinken die Deinkbarkeitskriterien verfehlt. Die restlichen vier Säulenpaare beruhen auf

Druckversuchen mit konventionellen, oxidativ trocknenden Druckfarben, wobei der jeweils linke Stapel das unlackierte Muster darstellt. Alle diese Druckmuster liegen im Deinkability Score bei mindestens 92 Punkten. Durch die UV-Lackierung von Druckmuster B18 mit Lack 1 (L1) wird der Grenzwert der großen Schmutzpunkte überschritten und die Deinkbarkeit verfehlt. Bei dem anderen Druckmuster mit konventioneller Farbe (C17) kamen drei verschiedene UV-Lacke (L1, L2, L3) zum Einsatz. In allen Fällen steigt der Deinkability Score um 5 bis 8 Punkten auf 97 bzw. 100 Punkte. Auffällig ist, dass in allen drei Fällen die Steigerung des Deinkability Scores auf einer Verbesserung der Helligkeit (Y) und der Ink Elimination (IE) beruht.

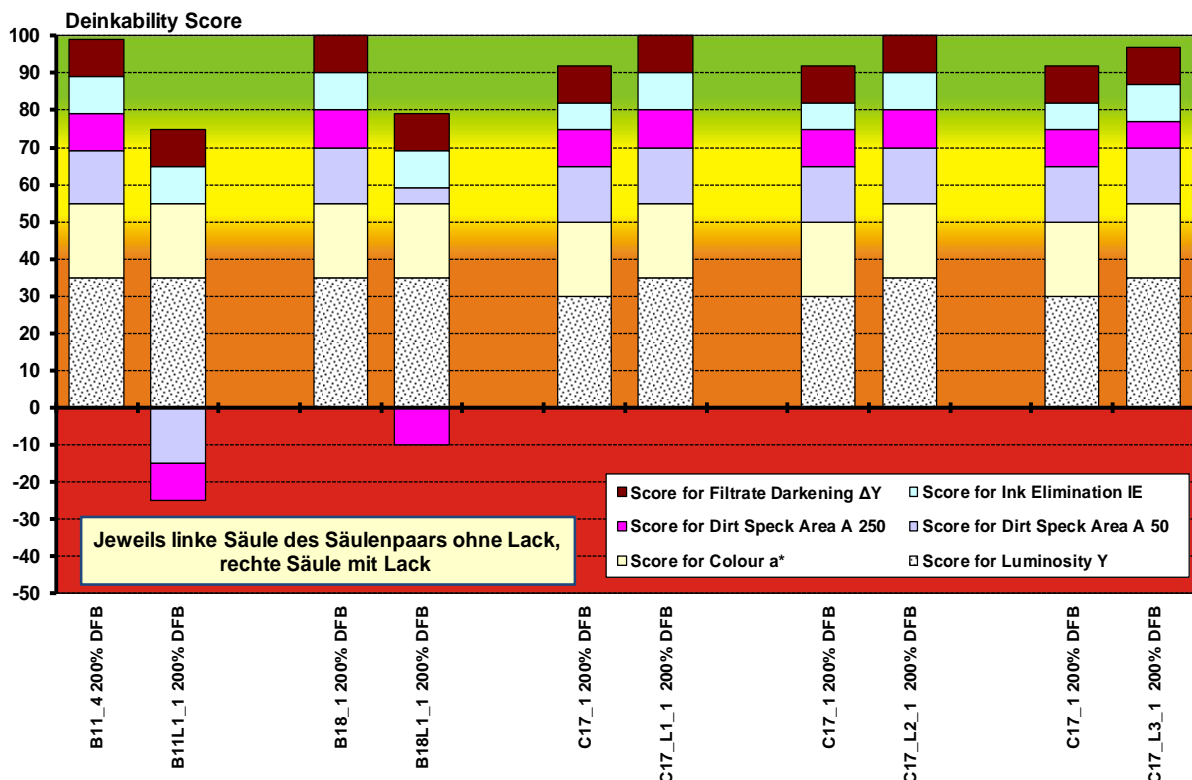


Abb. 3-4.43: Deinkability Score ausgewählter Druckmuster vor und nach UV-Lackierung

In diesen Fällen ist davon auszugehen, dass durch die Lackierung die klassischen Offsetdruckpartikel besser vernetzt und durch Flotation vollständiger entfernt werden, was schließlich zu einer höheren Helligkeit des deinkten Stoffes führt. Dies äußert sich in einer drastischen Zunahme der besonders großen Schmutzpartikel ( $> 250 \mu\text{m}$ ) durch UV-Lackierung im undeinkten Zustand, wie **Abb. 3-4.44** zeigt. Darin sind die Schmutzpunktflächen der unlackierten Druckmuster, die mit konventionellen, oxidativ trocknenden Druckfarben hergestellt worden sind (4 Stapelpaare von rechts), so gering, dass sie in der Grafik nahe Null sind. Durch Flotation können insbesondere die Druckfarbenpartikel konventioneller Druckfarben, die nachträglich UV lackiert worden sind, signifikant reduziert werden, was aus **Abb. 3-4.45** hervorgeht. Die Schmutzflächenbelastung der unlackierten, mit konventionellen, oxidativ trocknenden Druckfarben hergestellten Druckmuster, verändert sich kaum.



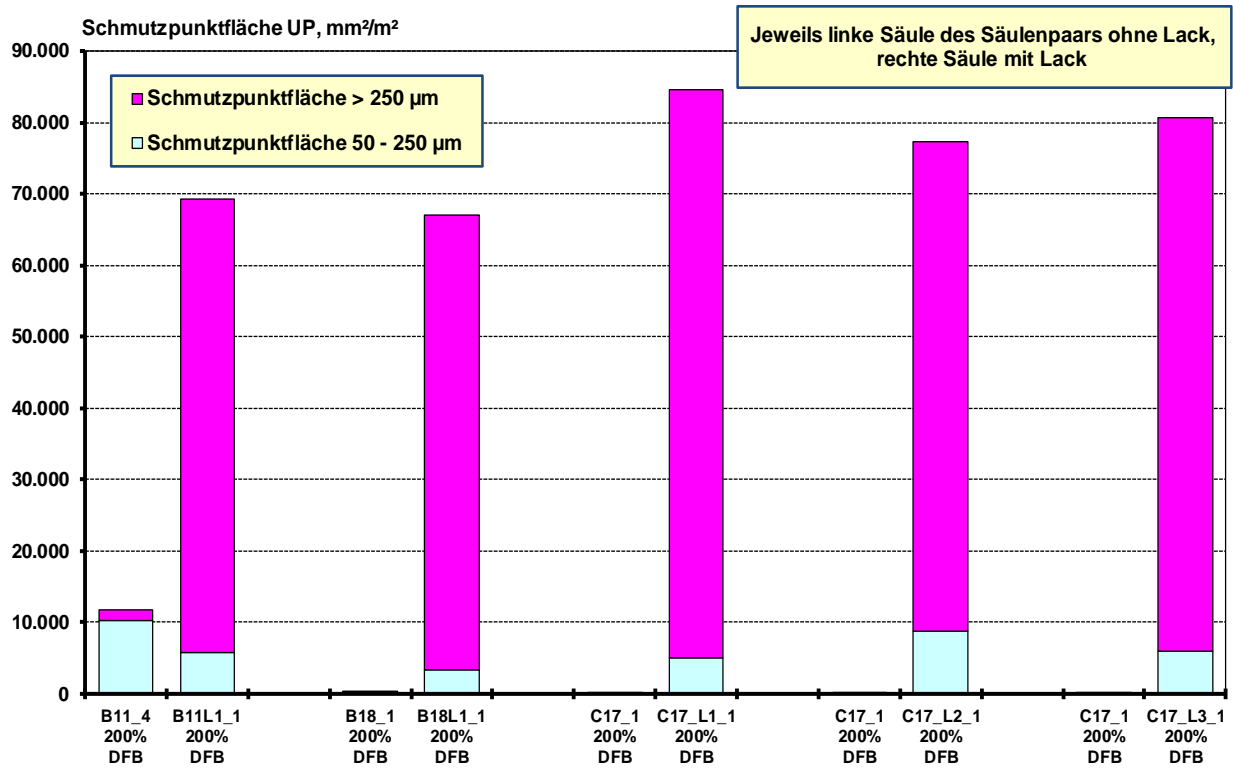


Abb. 3-4.44: Schmutzpartikelfläche UP ausgewählter Druckmuster vor und nach UV-Lackierung

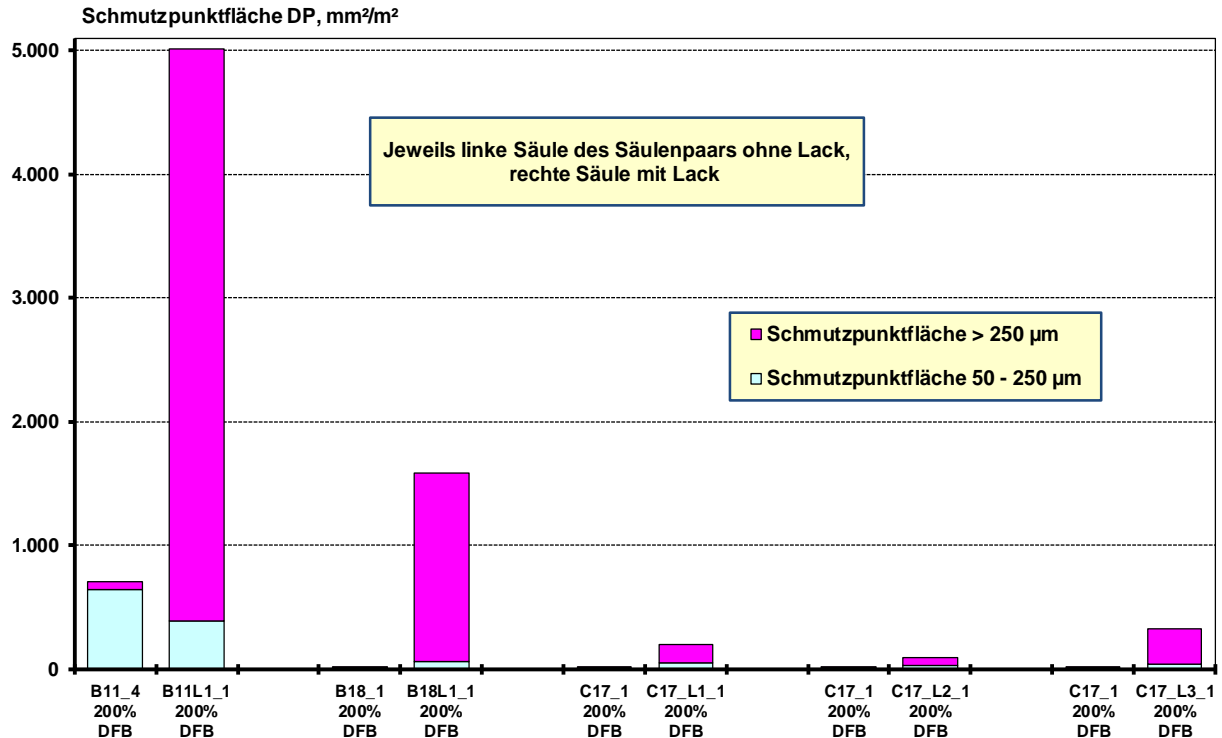


Abb. 3-4.45: Schmutzpartikelfläche DP ausgewählter Druckmuster vor und nach UV-Lackierung

### **3.4.3.10 Matrixbewertung**

Um die Deinkingergebnisse aller Versuche übersichtlicher zu gestalten, wurde eine Matrix erarbeitet, welche in **Abb. 3-4.46** dargestellt ist. In dieser Matrix sind die Deinkingergebnisse aller Druckversuche angegeben. Im Tabellenkopf sind alle verwendeten Papiere aufgeführt, in der ersten Spalte alle Farben. In jedem Feld für die einzelnen Farbe-Papier-Kombinationen sind verschiedene Informationen enthalten.

Die Färbung des Feldes gibt Aufschluss über die Schmutzpunktfläche und damit den entscheidenden Parameter für die Deinkbarkeit der Proben. Rot bedeutet, dass die Gesamtschmutzpunktfläche über dem Grenzwert von 2.000 mm<sup>2</sup>/m<sup>2</sup> lag (Werte über 5.000 mm<sup>2</sup>/m<sup>2</sup> dunkelrot), und gelb, dass der Zielwert von 600 mm<sup>2</sup>/m<sup>2</sup> überschritten wurde. Sind die Felder grün dargestellt, ist die Schmutzpunktfläche unterhalb des Zielwertes von 600 mm<sup>2</sup>/m<sup>2</sup>. Bei zweifarbigen Feldern wurden in verschiedenen Versuchen Ergebnisse erzielt, die unterschiedlich einzuordnen sind.

Weiterhin ist im jeweiligen Feld verzeichnet, welche Strahlertechnologie beim Druck zum Einsatz kam (Hg, LE oder LED, oxi für oxidativ trocknende Farben ohne UV-Härtung), welche Druckbedingungen variiert wurden und welche Schmutzpunktfläche gemessen wurde (Angaben in 1.000 mm<sup>2</sup>/m<sup>2</sup>).

Farbe	Gestrichenes Papier			Ungestrichenes Papier		
	A	B	C	E	F	G
2	Hg 10,5	Hg 4,6	LE 12,3			
3	LED 11,6 Hg 6,4 <u>Dosis</u> 5,8-11,6	Hg 6,9	LED 3,6			
5	Hg 1,1	Hg 0,8 LED 2,8	Hg 0,6 LED 4,6		Hg 1,6 LED 2,2	Hg 0,1 LED 1,2/0,3 <u>Dosis</u> 0,0-0,1
6	Hg 12,2	Hg 15,9	Hg 5,1		LE 0,5 Hg 0,6	
7			Hg 0,1		Hg 0,9	
8			Hg 0,2		Hg 0,5	
9			Hg 0,3			
10	Hg 0,3	Hg 0,1	Hg 1,2	Hg 0,3	LED 0,3 Hg 0,2	Hg 0,1
11		Hg 1,1 LED 2,5 Hg+L1 5,0	Hg 0,7 LED 3,9	Hg 1,2 LED 1,5 <u>IPA:</u> Hg 0,9 LED 0,6	Hg 0,3 LED 0,2	
12	Hg 8,8	Hg 9,9	Hg 2,8/3,6		Hg 1,6	Hg 3,9
13	Hg 9,4 <u>Dosis</u> 6,5-9,7	Hg 10,1	Hg 2,6/6,7		Hg 0,3/0,4	Hg 1,8
14		Hg 0,6  <u>IPA</u> Hg 0,9	Hg 1,0 <u>Dosis</u> 0,3-1,0 <u>Pressg:</u> 0,1- 0,8 <u>IPA</u> Hg 2,0	<u>IPA</u> Hg 0,1	Hg 0,1 <u>Dosis</u> 0,0-0,2	
15	Hg 2,3	Hg 0,1/0,2 <u>IPA</u> Hg 0,0	Hg 0,5/0,7		Hg 0,1/0,9	Hg 0,2
16	Hg 0,6	Hg 0,5 <u>IPA</u> Hg 0,1	Hg 1,3		Hg 3,0/2,3	Hg 1,4
17		oxi 0,0	<u>IPA</u> oxi 0,0 L1, L2, L3 Hg 0,1-0,3	oxi 0,0 <u>IPA</u> oxi 0,0		
18		oxi 0,0 L1 Hg 1,6		oxi 0,1		
19		oxi 0,1		oxi 0,0		

Zahlenwerte: Schmutzpunktfläche gesamt in 1.000 mm<sup>2</sup>/m<sup>2</sup>






	A50 > 5.000
	A50 > 2.000 – 5.000
	A50 > 600 – 2.000
	A50 ≤ 600
	unterschiedliche Ergebnisse bei verschiedenen Versuchen

Abb. 3-4.46: Matrix Schmutzpunktfläche aller einstufigen Deinkingergebnisse der Lieferungen 5 bis 14

Anhand der Matrix lässt sich erkennen, dass die verwendete Druckfarbe das Deinkingergebnis beeinflusst. Betrachtet man die einzelnen Farbrezepturen, lassen sich folgende Ergebnisse ablesen:

- Farben 2/3: Es werden durchgängig hohe Schmutzpunktflecken gemessen, alle Versuche werden als nicht deinkbar bewertet.
- Farbe 5: Die Versuche mit Quecksilberdampfstrahler führen zu zulässigen Schmutzpunktflecken; diese Produkte sind deinkbar. Die Versuche mit LED-Strahlern sind bis auf eine Ausnahme (Papier G) als nicht deinkbar einzustufen.
- Farbe 6: Diese Farbe lässt sich auf gestrichenem Papier nicht deinken, aber auf ungestrichenem Papier.
- Farben 7/8/9: Sehr gute Deinkbarkeit auf gestrichenem Papier, gute bis sehr gute auf ungestrichenem Papier.
- Farbe 10 zeigt überwiegend sehr gute Deinkbarkeit.
- Farbe 11: Die Druckfarbenhärtung mit Quecksilberdampfstrahler führt immer zu Schmutzpunktflecken unterhalb der Grenzwerte und damit zu guter Deinkbarkeit. Die Druckfarbenhärtung mit LED-Strahlern (dies entspricht der Spezifikation des Druckfarbenherstellers) führt im deinkten Stoff der gestrichenen Papiere zu hohen Schmutzpunktflecken und damit schlechter Deinkbarkeit. Die Versuche auf ungestrichenem Papier sind gut deinkbar. Ein Druckmuster mit zusätzlichem UV-Lack ist nicht deinkbar.
- Farbe 12 ist nicht deinkbar; die Schmutzpunktflecken der deinkten Stoffe der gestrichenen Papiere sind größer als der ungestrichenen Papiere.
- Farbe 13 ist auf gestrichenem Papier nicht deinkbar; aber auf ungestrichenem.
- Farbe 14 ist deinkbar, die Ergebnisse auf ungestrichenem Papier sind besser als auf gestrichenem.
- Farbe 15 ist deinkbar. (mit einer Ausnahme, Papier A)
- Farbe 16 zeigt als einzige auf gestrichenem Papier eine bessere Deinkbarkeit als auf ungestrichenem Papier.
- Farben 17/18/19: Bei den Versuchen mit oxidativ trocknenden Farben wurden stets sehr geringe Schmutzpunktflecken im deinkten Stoff gemessen. Lediglich bei einem Versuch mit UV-Lackierung (Farbe 18L1) war die Schmutzpunktflecke DP über dem Zielwert, aber unter dem Grenzwert.

Zusammenfassend ist festzustellen, dass der größte Einfluss auf das Deinkingergebnis durch die Farbformel und die Farbformel verursacht wird. Weitere Einflussparameter sind die Papierklasse (gestrichen/ungestrichen), die angewandte Strahlertechnologie sowie die Verwendung von UV-Lacken. Bei der Untersuchung von Aushärtungsgrad, Druckeinstellungen und den unterschiedlichen Papieren innerhalb der Papierklasse konnten keine Einflüsse auf die Deinkingergebnisse festgestellt werden. **Tabelle 3-4.1** fasst die Ergebnisdarstellung tabellarisch zusammen.

Tab. 3-4.1: Auswirkung unterschiedlicher Parameter auf das Deinkingergebnis  
(++ starker Einfluss, + geringerer Einfluss, o kein Einfluss)

Parameter	Einfluss
Farbe	++
Papierklasse (gestrichen/ungestrichen)	+
Papiere innerhalb der Papierklasse	o
Aushärtungsgrad	o
Strahlertechnologie	+
Farbbelegung	++
Pressung, Feuchtmittel	o
UV-Lack	+

#### **3.4.3.11 Zusammenhang zwischen Oberflächenspannung bedruckter Muster und Deinkbarkeit**

Es wurden insgesamt an 20 verschiedenen Mustern die Oberflächenspannungen im Druckbild in einem mehrfarbigen Zusammendruckfeld gemessen. Dabei wurden die Randwinkel mit Wasser und Diiodmethan bestimmt und daraus die polaren und dispersen Anteile der Oberflächenspannung berechnet. Jeder einzelne Messwert beruht auf je 5 Messungen mit H<sub>2</sub>O und Diiodmethan.

Die Muster waren alle entweder auf Papier C (gestrichen) oder F (ungestrichen), um zusätzliche Einflüsse der Papiere auszuschließen. Auf Papier F war die Messung schwierig, da die Flüssigkeiten sehr schnell in die (bedruckte) Oberfläche eindringen und so der Messwert stark vom Messzeitpunkt abhängig ist.

Der Vergleich der Ergebnisse für die gestrichenen und die ungestrichenen Muster ist in **Abb. 3-4.47** als Mittelwert dargestellt (links Oberflächenspannung gesamt, rechts nur polarer Anteil). Grundsätzlich ist die Gesamt-Oberflächenspannung deutlich größer als der polare Anteil, der unter 10 % liegt. Die Gesamt-Oberflächenspannung der Muster auf ungestrichenem Papier ist im Durchschnitt größer als der von gestrichenen Papieren, wobei der polare Anteil im Vergleich zu den gestrichenen Papieren geringfügig kleiner ausfällt und im Rahmen der Messunsicherheit des Verfahrens zu vernachlässigen ist.

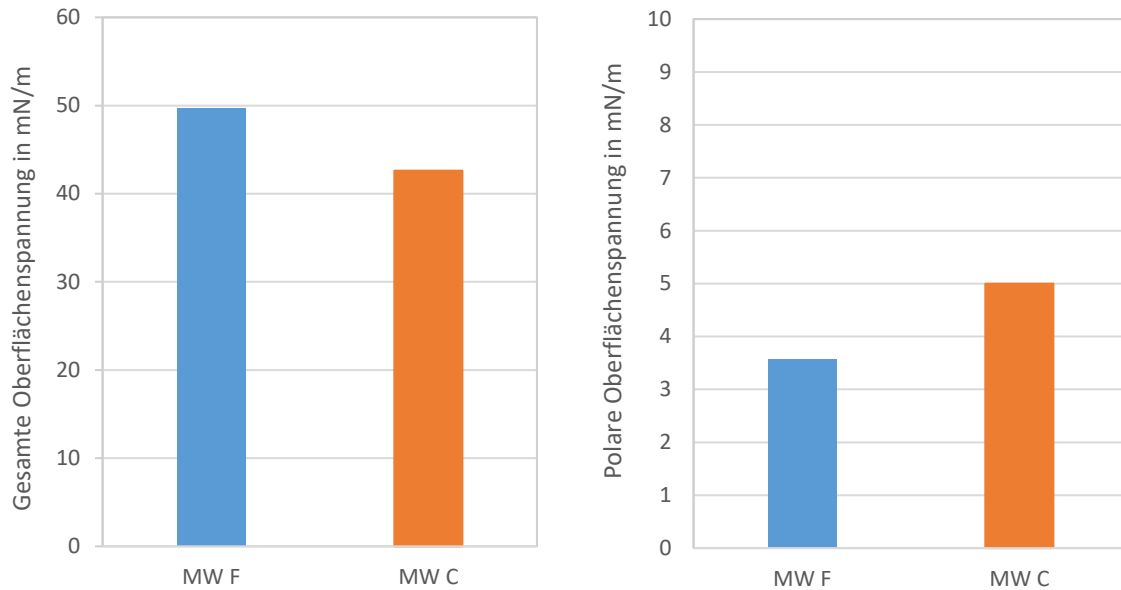


Abb. 3-4.47: Mittlere Oberflächenspannung (gesamt und polar) der bedruckten Proben auf gestrichenem (Papier C) und ungestrichenem Papier (Papier F)

Die Oberflächenspannungen der einzelnen Muster auf gestrichenem Papier sind in **Abb. 3-4.48** dargestellt (links Oberflächenspannung gesamt, rechts nur polarer Anteil). Bei den Gesamt-Oberflächenspannungen fällt auf, dass es Farben mit niedrigeren Messwerten gibt (Farbe 14, Farbe 17 mit Lack). Die anderen Farben liegen alle im gleichen Bereich. Die polaren Anteile dieser Farben sind ebenfalls geringfügig kleiner, allerdings ist der Unterschied hier viel geringer.

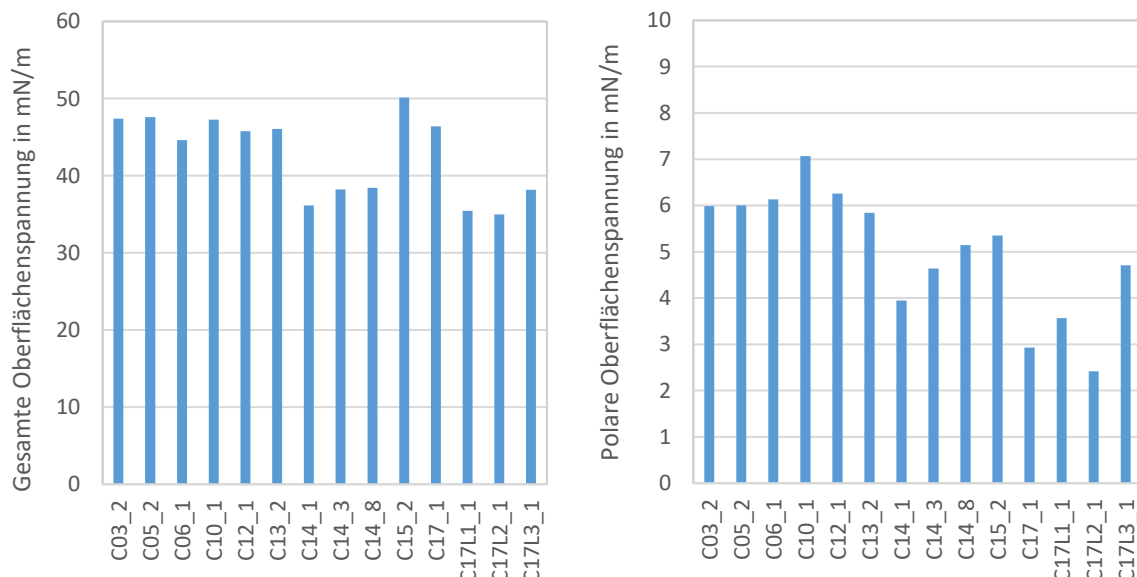


Abb. 3-4.48: Oberflächenspannung (gesamt und polar) der einzelnen bedruckten Proben auf gestrichenem Papier

Die Oberflächenspannungen der Muster auf ungestrichenem Papier sind in **Abb. 3-4.49** dargestellt (links Oberflächenspannung gesamt, rechts nur polarer Anteil). Die

Gesamt-Oberflächenspannungen der Muster auf den ungestrichenen Papieren unterscheiden sich praktisch nicht, die polaren Anteile für die Farben 12 und 15 sind geringfügig kleiner.

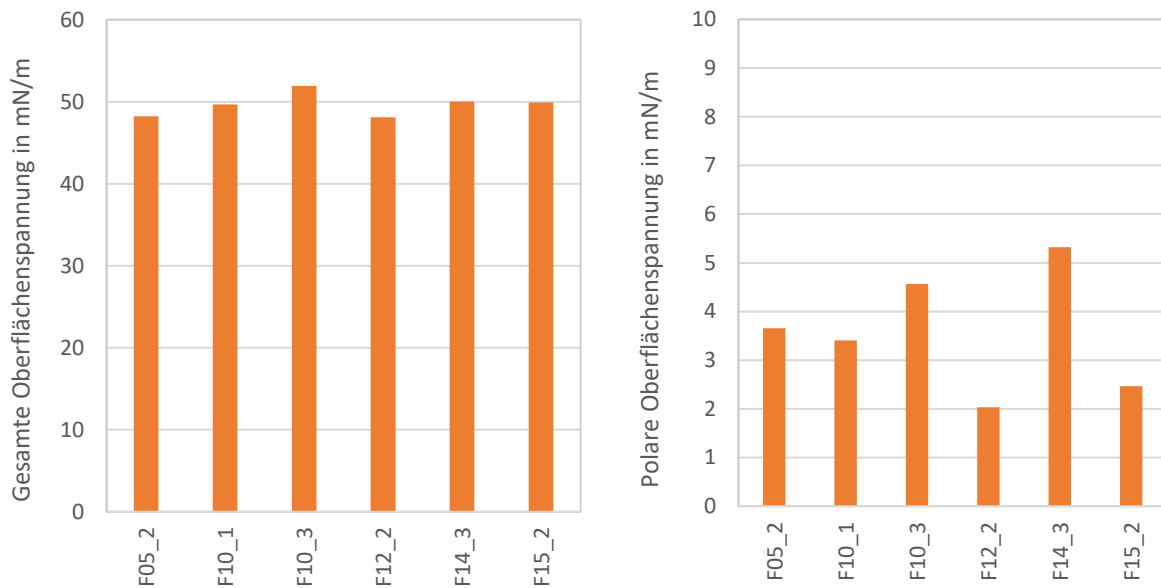


Abb. 3-4.49: Oberflächenspannung (gesamt und polar) der einzelnen bedruckten Proben auf ungestrichenem Papier

Vergleicht man die Muster, die mit und ohne Isopropanol im Feuchtmittel hergestellt wurden, so ergibt sich das in **Abb. 3-4.50 gezeigte** Bild. Die Werte für die Oberflächenspannungen sind nahezu identisch, es gibt also keinen Anhaltspunkt für eine Beeinflussung der Flotierbarkeit durch unterschiedliche Oberflächeneigenschaften.

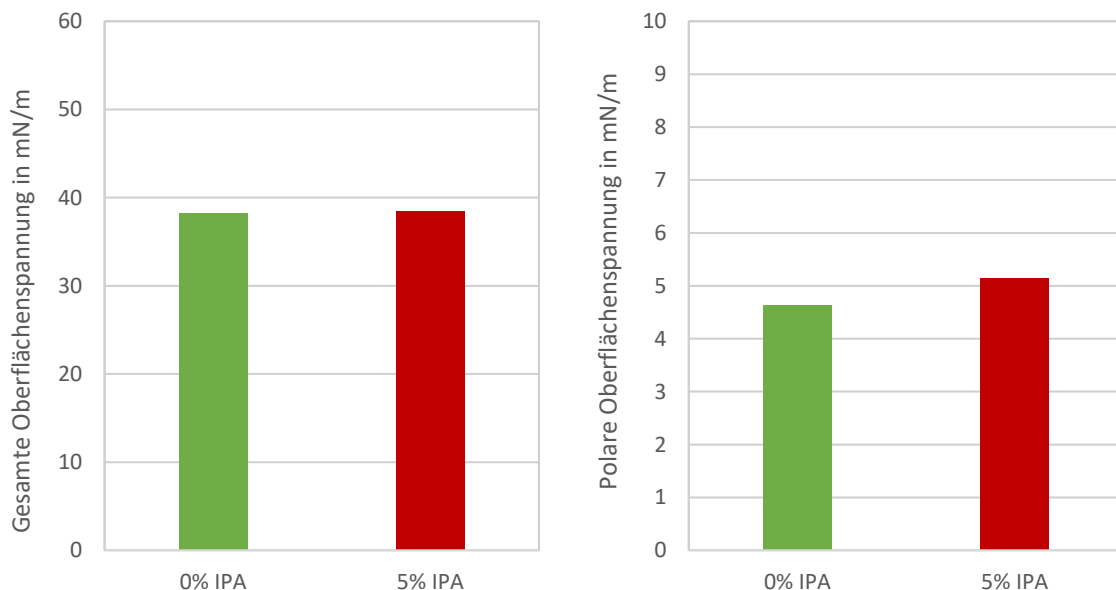


Abb. 3-4.50: Oberflächenspannung (gesamt und polar) bedruckter Proben auf gestrichenem Papier (Papier C) mit und ohne IPA

Vergleicht man Muster, die mit der gleichen Farbe gedruckt und mit verschiedenen Strahlertechnologien (Hg und LED) gehärtet wurden, so ergibt sich die Darstellung in **Abb. 3-4.51**. Die Oberflächenspannung unterscheidet sich erwartungsgemäß nur minimal, sie ist für die LED-Muster geringfügig höher. Der geringe Unterschied lässt keinen Rückschluss auf Unterschiede in der Deinkbarkeit zu.

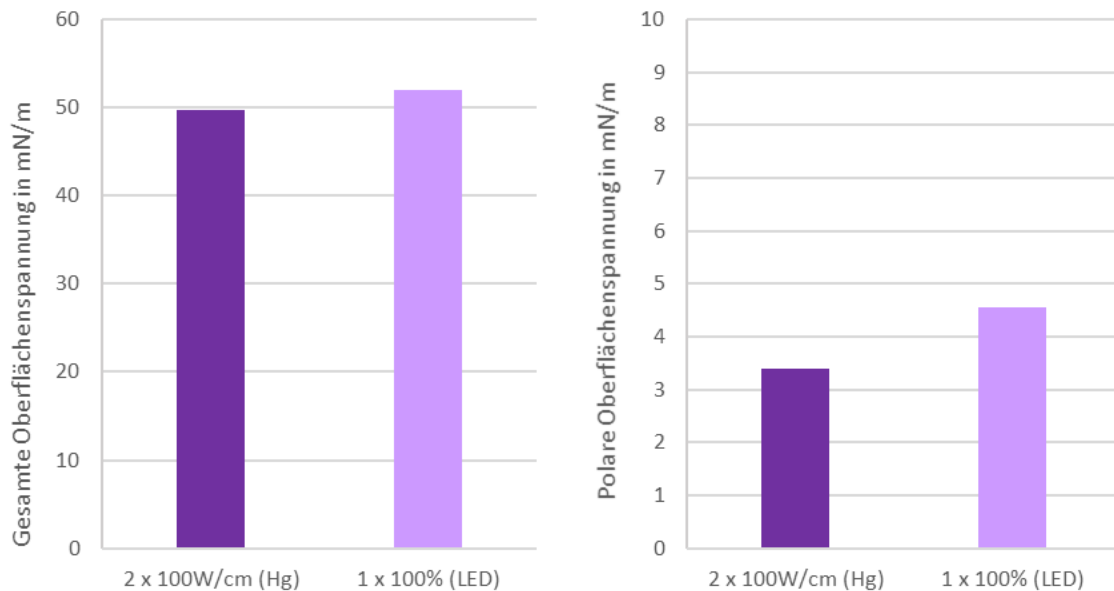


Abb. 3-4.51: Oberflächenspannung (gesamt und polar) bedruckter Proben mit unterschiedlicher Strahlertechnologie

Stellt man die im deinkten Stoff gemessenen Schmutzpunktflächen für gestrichenes Papier in Abhängigkeit der Oberflächenspannung dar, so ergibt sich der in **Abb. 3-4.52** gezeigte Zusammenhang. Mit höherer Oberflächenspannung steigt die Schmutzpunktfläche tendenziell an, aber es gibt auch Muster mit hoher Oberflächenspannung und niedrigen Schmutzpunktwerten. Bei der Betrachtung des polaren Terms der Oberflächenspannung zeigt sich im Mittel eine leichte Zunahme der Schmutzpunktfläche mit steigendem polarem Term der Oberflächenspannung.



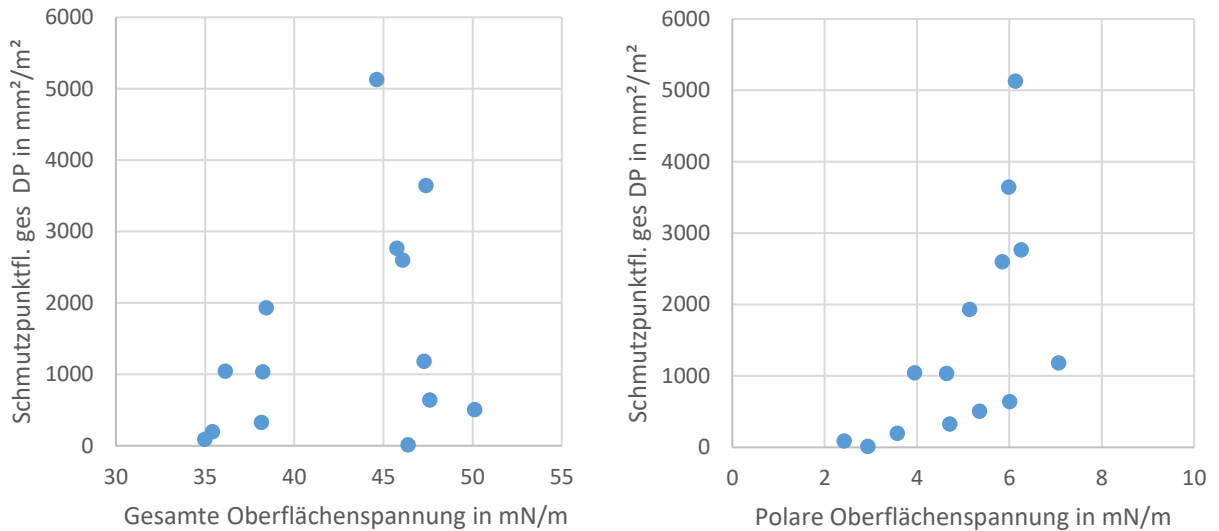


Abb. 3-4.52: Abhängigkeit der Schmutzpunktfäche deinkter Proben von der Oberflächenspannung (gesamt und polar) des gestrichenen Papiers C

Für ungestrichenes Papier zeigt die vergleichbare Auswertung keinen eindeutigen Trend, was wiederum auf die geringen gemessenen Unterschiede der Oberflächenspannungen der Papiere zurückzuführen ist (**Abb. 3-4.53**).

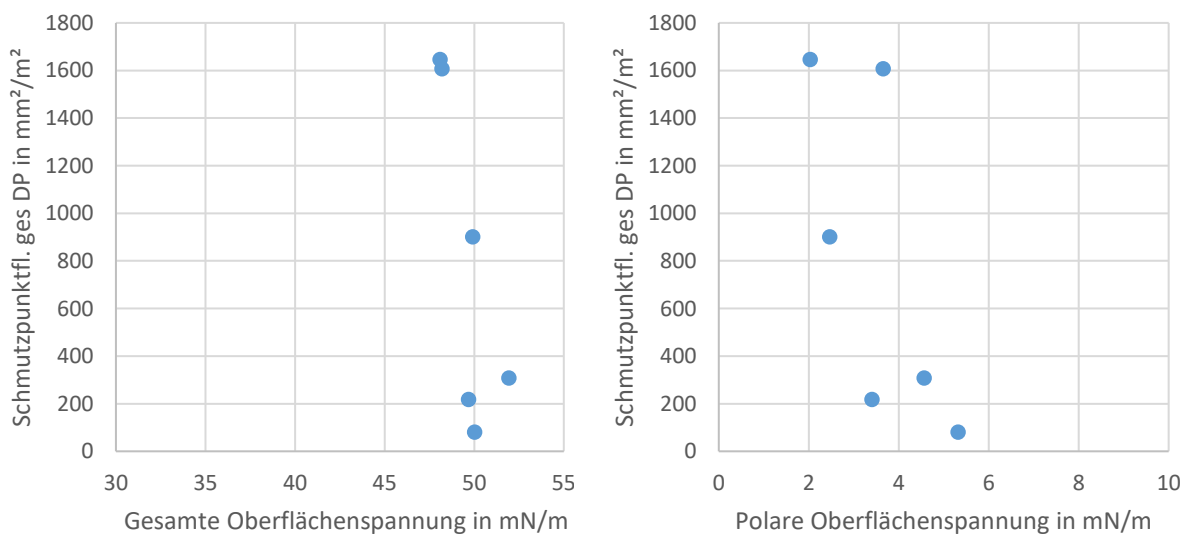


Abb. 3-4.53: Abhängigkeit der Schmutzpunktfäche deinkter Proben von der Oberflächenspannung (gesamt und polar) des ungestrichenen Papiers F

### 3.5 AP 5: Untersuchung und Bewertung ausgewählter Druckobjekte im zweistufigen Flotationsverfahren

#### 3.5.1 Durchführung des zweistufigen Flotationsverfahrens

Ein zweistufiger Labor-Deinkingprozess ermöglicht eine praxisnähere Simulation des Verhaltens von Druckerzeugnissen in einer industriellen Deinkinganlage. Industrielle Anlagen zeichnen sich nach dem Stand der Technik durch eine zweistufige Flotation mit zwischengeschalteter Dispergierung aus. In der Laborsimulation ergeben sich durch eine zweite Flotation und die nach der ersten Flotationsstufe erforderliche Entwässerung und die nachfolgende Dispergierung eine Vielzahl an Variablen von zu nutzenden Laborgeräten mit einzustellenden Betriebsparametern. Für die 2-stufige Laborsimulation im Rahmen dieses Forschungsvorhabens wurde auf die im AiF-Forschungsvorhaben 18288 erarbeitete Prozessdurchführung zurückgegriffen, die in **Abb. 3-5.1** wiedergegeben ist.<sup>18</sup>

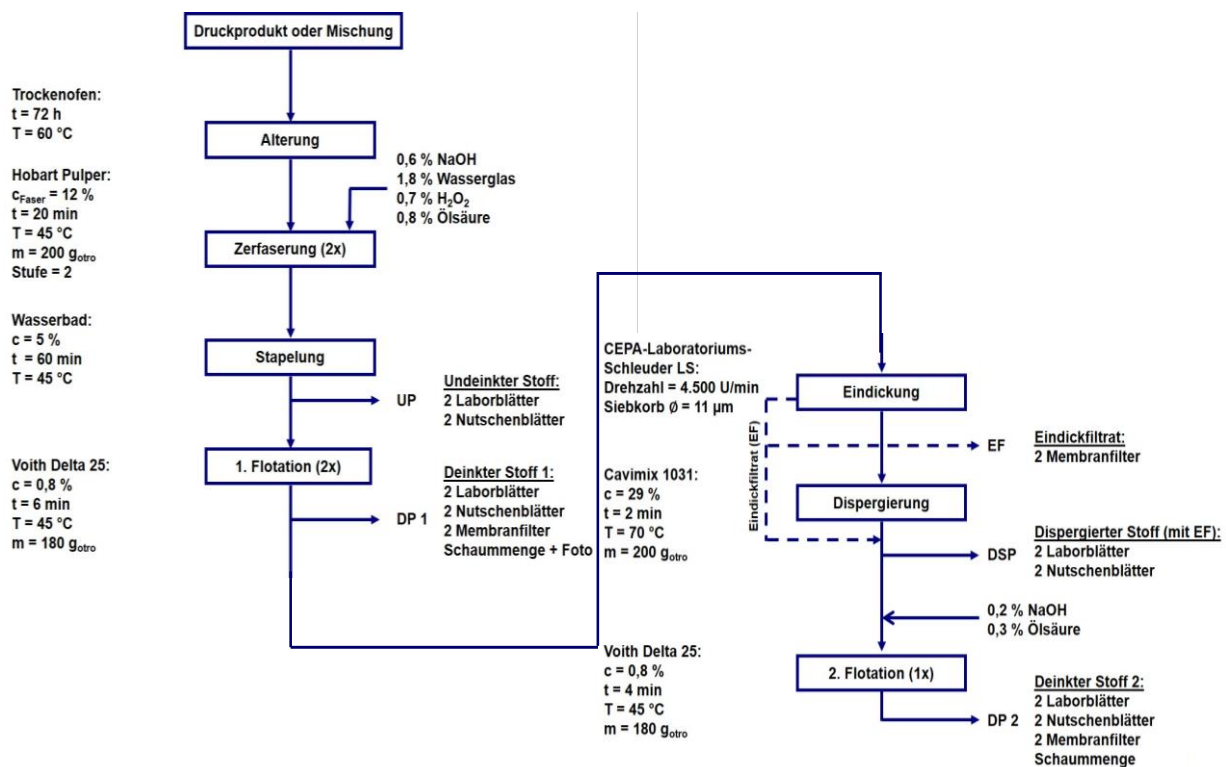


Abb. 3-5.1: 2-stufiges Laborsimulationsverfahren gemäß AiF-Projekt 18288

Der Prozessablauf zeichnet sich dadurch aus, dass die Zerfaserung der Druckmuster mit dem Hobart-Pulper unter identischen Bedingungen und gleichem Chemikalien-eintrag wie in INGEDE-Methode 11 erfolgt. Für die Druckfarbenentfernung wird bei der 2-stufigen Flotation in beiden Flotationsstufen die gleiche Flotationszelle, Voith Delta 25<sup>TM</sup>, wie in INGEDE-Methode 11 benutzt. Im einstufigen Flotationsverfahren nach INGEDE-Methode 11 handelt es sich um eine sogenannte Hyperflotation, eine Flotation mit relativ langer Flotationszeit mit dem Ziel, möglichst alle Druckfarbenpartikel auszutragen. Industrieanlagen sind allerdings aus ökonomischen Gründen

nicht auf eine Hyperflotation ausgelegt. Daher wird bei dem 2-stufigen Laborflotationsprozess die Flotationszeit, in Anlehnung an die übliche Praxis, in der ersten Flotationsstufe von 12 Minuten auf 6 Minuten halbiert. Die zweite Flotationsstufe ist auf 4 Minuten festgelegt. Die Randbedingungen für Entwässerung und Dispergierung sind **Abb. 3-5.2** zu entnehmen.

Zum Zeitpunkt der geplanten 2-Loop Deinkingversuche waren beide Hobart-Pulper des Fachgebiets ausgefallen und mit den Ersatzteilen gab es Lieferschwierigkeiten. Daher wurde entschieden, für alle 2-Loop-Deinkingversuche auf einen Kenwood-Pulper L80 Chef XL zurückzugreifen. Dieser ist nach ISO 21993:2020 für den darin beschriebenen Deinkingversuch, der prinzipiell mit INGEDE-Methode 11 vergleichbar ist, ebenfalls für die Zerfaserung von Druckprodukten zugelassen.<sup>41</sup> Abb. 3-5.2 veranschaulicht den Verfahrensablauf mit den geänderten Zerfaserungsbedingungen und dem Kenwood-Pulper. Alle weiteren Randbedingungen sind mit den in AiF-Projekt 18288 beschriebenen Einstellungen identisch.

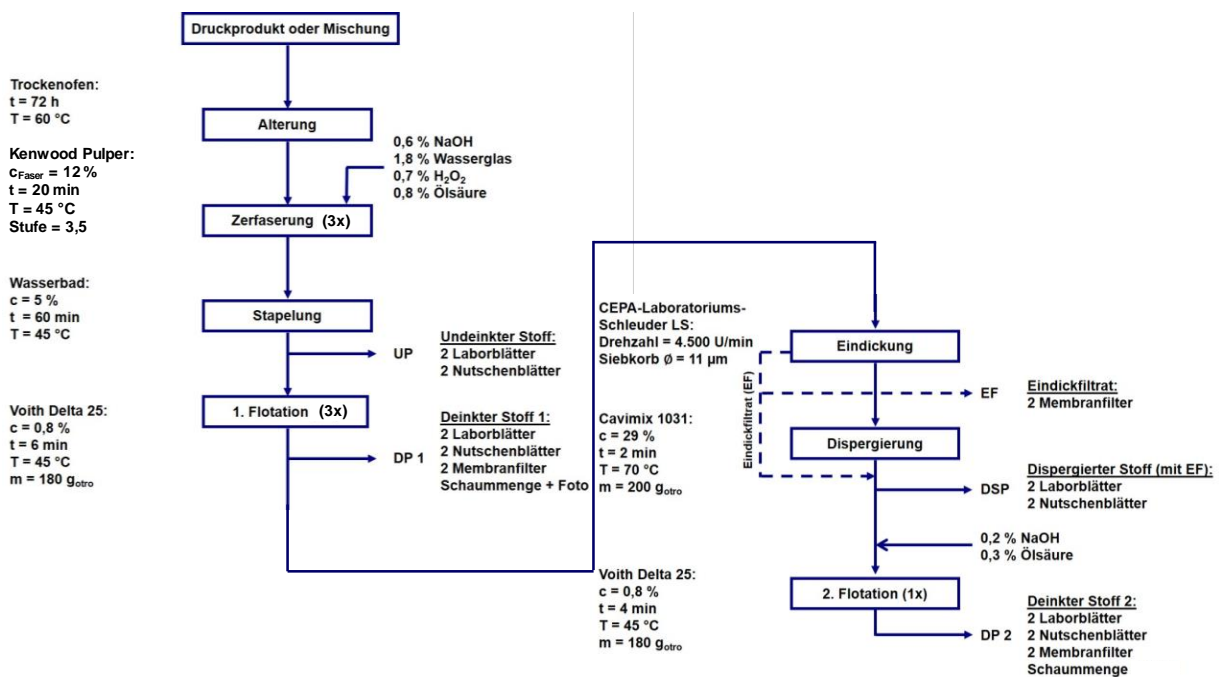


Abb. 3-5.2: Angewandtes 2-stufiges Laborsimulationsverfahren für das UV-Druck-Projekt IGF 20476

Zur Durchführung der 2-Loop-Deinkingversuche ist noch zu erwähnen, dass Zerfaserung und erste Flotation jeweils dreimal durchgeführt werden müssen, um nach Entwässerung für die Dispergierung und die zweite Flotation, die in der gleichen Flotationszelle wie die erste Flotation, durchgeführt wird, genügend Faserstoff zu haben. Mit dem verdreifachten Versuchsaufwand für Zerfaserung und erste Flotation sowie der im Verfahrensablauf enthaltenen Entwässerung nach erster Flotation und Dispergierung ergibt sich ein wesentlich größerer Versuchsaufwand für die Durchführung der 2-Loopversuche. Proben zur Bewertung des Prozessablaufs mittels optischer Parameter und Schmutzpunkte werden nach Zerfaserung, nach 1. Flotation, nach Dispergierung und nach 2. Flotation hergestellt.

### 3.5.2 Ergebnisse der zweistufigen Flotationsversuche

Für die insgesamt 6 zweistufigen Deinkingversuche wurden Druckmuster herausgesucht, welche alle eindeutig im einstufigen Labor-Deinkingversuch durchgefallen waren. In allen Fällen waren zu hohe Schmutzpunktfächen im deinkten Faserstoff der ersten Flotationsstufe der Grund für die schlechte Bewertung der Deinkbarkeit. Insgesamt handelte es sich um vier gestrichene und zwei ungestrichene Druckmuster mit 200 % Druckfarbenbelegung. Die vier gestrichenen Druckmuster wiesen einen Deinkability Score zwischen 39 und 50 Punkten auf und überschritten alle Grenzwerte hinsichtlich der Gesamtschmutzfläche ( $> 50 \mu\text{m}$ ) und der Schmutzfläche der großen Schmutzpunkte ( $> 250 \mu\text{m}$ ) so stark, dass der Score für die Schmutzpunkte insgesamt mit -25 ausgewiesen war. Bei den ungestrichenen Papieren entsprach ein Druckmuster mit 46 Score Punkten ebenfalls dieser Beschreibung. Eine weitere Probe überschritt nur den Grenzwert der großen Schmutzpunkte und kam auf einen Gesamt-Score von 67 Punkten.

#### 3.5.2.1 *Zerfaserungsvergleich Hobart- versus Kenwood-Pulper*

Die festgelegten Randbedingungen für die Zerfaserung mit Hobart- und Kenwood-Pulper sind identisch. Bei einer Faserstoffdichte von 12 % und einer Temperatur von 45 °C wird über 20 Minuten zerfasert. Für die Rotor-Geschwindigkeit soll im Hobart-Pulper Stufe 2, im Kenwood-Pulper Stufe 3,5 eingestellt werden. Die bei der Zerfaserung eingebrachte Energie soll laut ISO 21993 mit 200 g otro Kurzfasierzellstoff über 20 Minuten mit beiden Geräten bei 18 Wh ( $\pm 3$  Wh) liegen.

Die 2-Loopversuche wurden erst gegen Ende der Projektlaufzeit mit Druckmustern, die bereits standardmäßig nach INGEDE-Methode 11 bewertet worden sind, durchgeführt. Daraus ergibt sich das Faktum, dass die Lagerung der Druckmuster unter natürlichen Bedingungen (Klimaraum 23°C / 50% relative Feuchte) bei den 2-Loopversuchen mit 6 bis 13 Monaten deutlich länger als bei der Verarbeitung im 1-Loopversuch war (ca. 2 Monate). Allerdings konnte in Kapitel 3.4.3.2 schon gezeigt werden, dass die Zeit der natürlichen Lagerung für die untersuchten UV-Druckmuster von untergeordneter Bedeutung ist, zumindest dann, wenn den Untersuchungen eine künstliche beschleunigte Alterung nach INGEDE-Methode 11 vorgeschaltet ist.

Daher ist es zulässig, die Zerfaserung mit dem Kenwood-Pulper für die 2-Loopversuche mit der Zerfaserung im Hobart-Pulper für die 1-Loopversuche zu vergleichen. In beiden Pulpern konnte bei 12 % Faserstoffdichte in den 20 Minuten Pulperlaufzeit eine ausreichende Zerfaserung erzielt werden. **Abb. 3-5.3** zeigt die Helligkeit des undeinkten Stoffes und stellt ein Maß für die Zerkleinerung des Druckfarbenfilms dar. Zwischen Zerfaserung mit Hobart und Kenwood stellt sich nur ein kleiner Unterschied in der Helligkeit des Materials ein. In den meisten Fällen fällt die Helligkeit nach Zerfaserung im Kenwood-Pulper etwas niedriger aus. Für die gestrichenen Druckmuster mit rund 50 % Aschegehalt liegt die Helligkeit der undeinkten Proben mit durchschnittlich 78,1 deutlich höher als der Mittelwert (jeweils über beide Pulper Typen)

der ungestrichenen Proben mit einer Helligkeit von 69,4 bei 22,6 % Aschegehalt. Dieser Helligkeitsunterschied liegt einerseits in der rund 3 Punkte höheren Ausgangshelligkeit der unbedruckten gestrichenen Papiere (87,1) im Vergleich zu den ungestrichenen Papieren (83,9). Andererseits ist aber auch von einer stärkeren Zerkleinerung der Druckfarbenpartikel bei der Zerfaserung der ungestrichenen Papiere auszugehen.

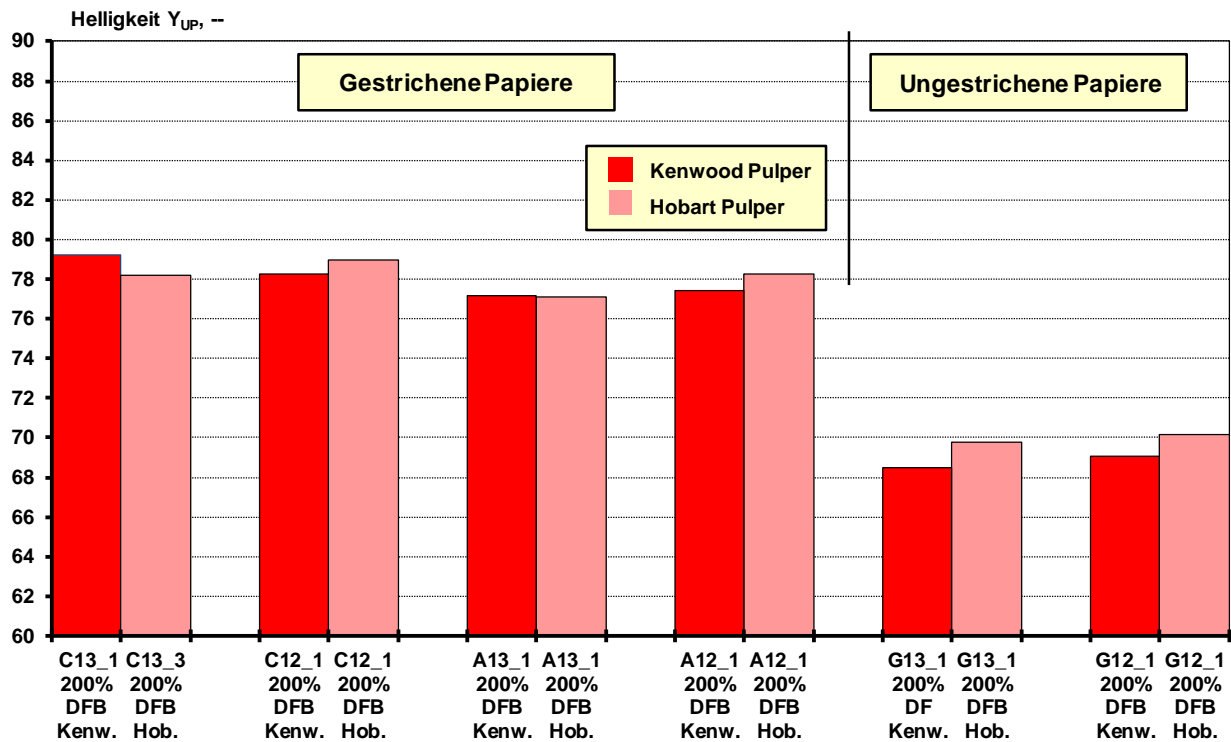


Abb. 3-5.3: Helligkeit von undeinktem Faserstoff im Zerfaserungsvergleich Kenwood-versus Hobart-Pulper

Ausgehend von einer identischen Druckfarbenbelegung auf den Druckmustern bewirkt die Zerfaserung zunächst eine Zerkleinerung dieses Druckfarbenfilms. Schließt man eine Spaltung des Druckfarbenfilms aus, müssen mit zunehmender mechanischer Belastung die Druckfarbenpartikel kleiner werden. Da dabei auch immer Partikel entstehen werden, die unter der bildanalytischen Erfassungsgrenze von 50  $\mu\text{m}$  kreisflächengleichem Durchmesser liegen, muss die Gesamtschmutzfläche abnehmen. Je mehr kleine und kleinste Partikel unter 50  $\mu\text{m}$  entstehen, umso größer wird deren spezifische Oberfläche der dunklen/bunten Druckfarbenpartikel und damit ihre besonders ausgeprägte Auswirkung auf die Faserstoffhelligkeit. **Abb. 3-5.4** zeigt die Gesamt-Schmutzfläche aller undeinkten Stoffproben mit einem deutlichen Unterschied zwischen der Zerfaserung in Hobart- und Kenwood-Pulper. Alles deutet darauf hin, dass im Kenwood-Pulper der Druckfarbenfilm stärker zerkleinert wird und daraus eine niedrigere Schmutzpunktfäche im undeinkten Zustand resultiert. Für die gestrichenen Papiere liegt der Mittelwert im Kenwood-Pulper bei 17.392  $\text{mm}^2/\text{m}^2$ , im Hobart-Pulper bei 25.176  $\text{mm}^2/\text{m}^2$ . Für die ungestrichenen Papiere sind die prozentualen Unterschiede noch größer und betragen für die Mittelwerte 1.735  $\text{mm}^2/\text{m}^2$  im Kenwood- und 6.398  $\text{mm}^2/\text{m}^2$  im Hobart-Pulper.

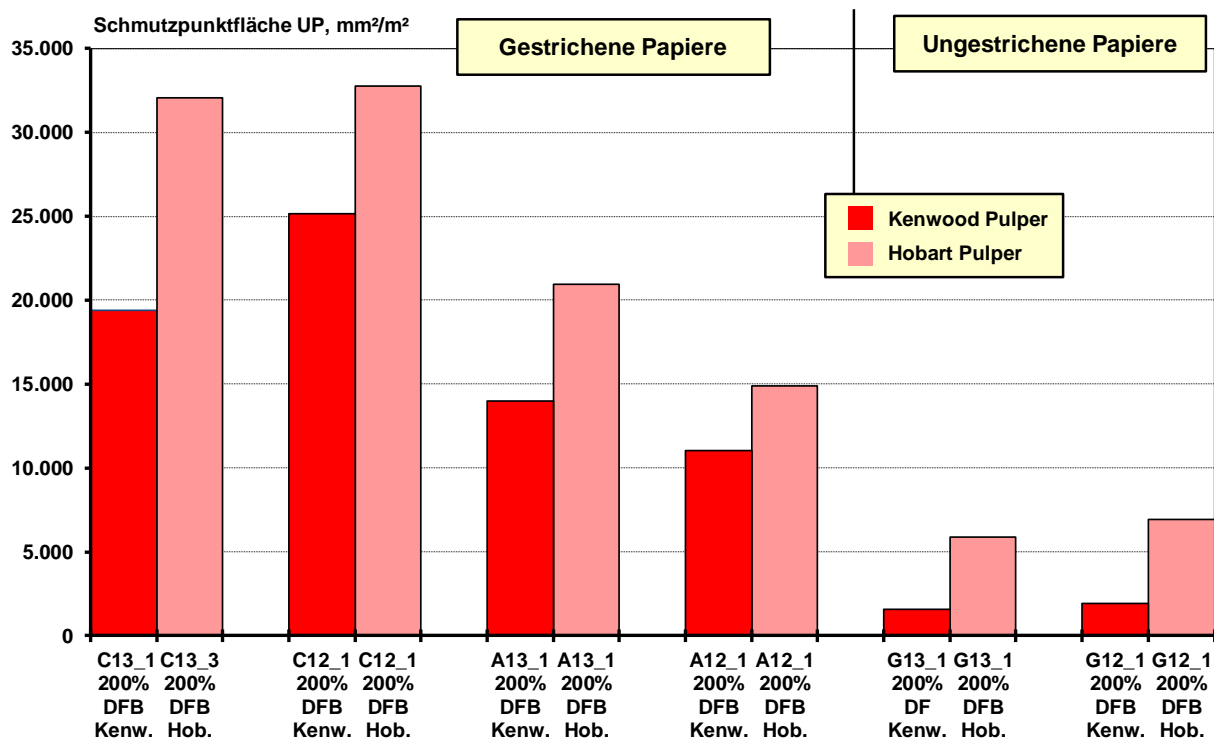


Abb. 3-5.4: Schmutzpunktfläche von undeinktem Faserstoff im Zerkleinerungsvergleich Kenwood- versus Hobart-Pulper

Beispielhaft sind die Unterschiede in der Gesamt-Partikelfläche für die gestrichenen Papiere in **Abb. 3-5.5** dargestellt. Die Mittelwerte der 4 Papiermuster liegen für die in Hobart- und Kenwood-Pulper zerkleinerten Papiere für die Größenklassen von 50 µm bis 250 µm auf etwa einheitlichem Niveau. Die relevanten Unterschiede kommen in den beiden letzten Größenklassen von 250 µm bis 500 µm und über 500 µm. In diesen beiden größten Größenklassen (> 250 µm) liegt die Schmutzpunktfläche nach Kenwood-Zerkleinerung bei 4.712 mm²/m² und ist nach Hobart-Zerkleinerung um das 2,5-fache größer (11.955 mm²/m²).

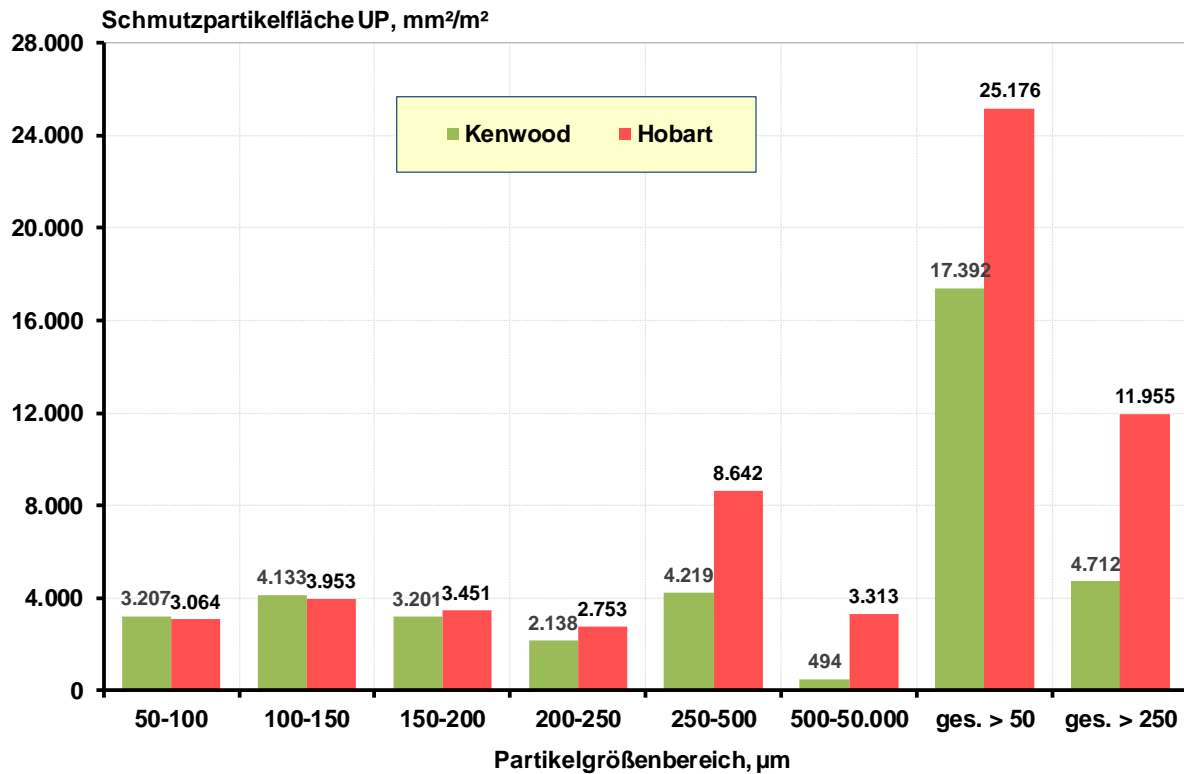


Abb. 3-5.5: Mittlere Schmutzpunktfäche von undeinktem Faserstoff gestrichener Papiere im Zerkleinerungsvergleich Kenwood- versus Hobart-Pulper

Durch Flotation werden Druckfarbenpartikel ausgelesen, wodurch die Helligkeit des deinkten Faserstoffs steigt. **Abb. 3-5.6** zeigt, dass mit dem Hobart-Pulper zerkleinerte Druckmuster nach der Flotation meist eine höhere Helligkeit aufweisen. Im Durchschnitt erreichen gestrichene Papiere nach Zerkleinerung im Hobart nach dem Deinken eine Helligkeit von 85,4, während die im Kenwood zerkleinerten Druckmuster nur eine Helligkeit von 84,0 erreichen. Dabei ist allerdings zu berücksichtigen, dass nach Zerkleinerung im Hobart und in Abfolge der INGEDE-Methode 11 die Flotationsdauer mit 12 Minuten doppelt so lang ist, wie bei der 2-Loopmethode, bei der mit dem Kenwood-Pulper gearbeitet wurde. Bei den ungestrichenen Papieren liegt der Unterschied in einem Punkt mit 80,2 zu 79,2, ebenfalls zugunsten der Hobart-Zerkleinerung.

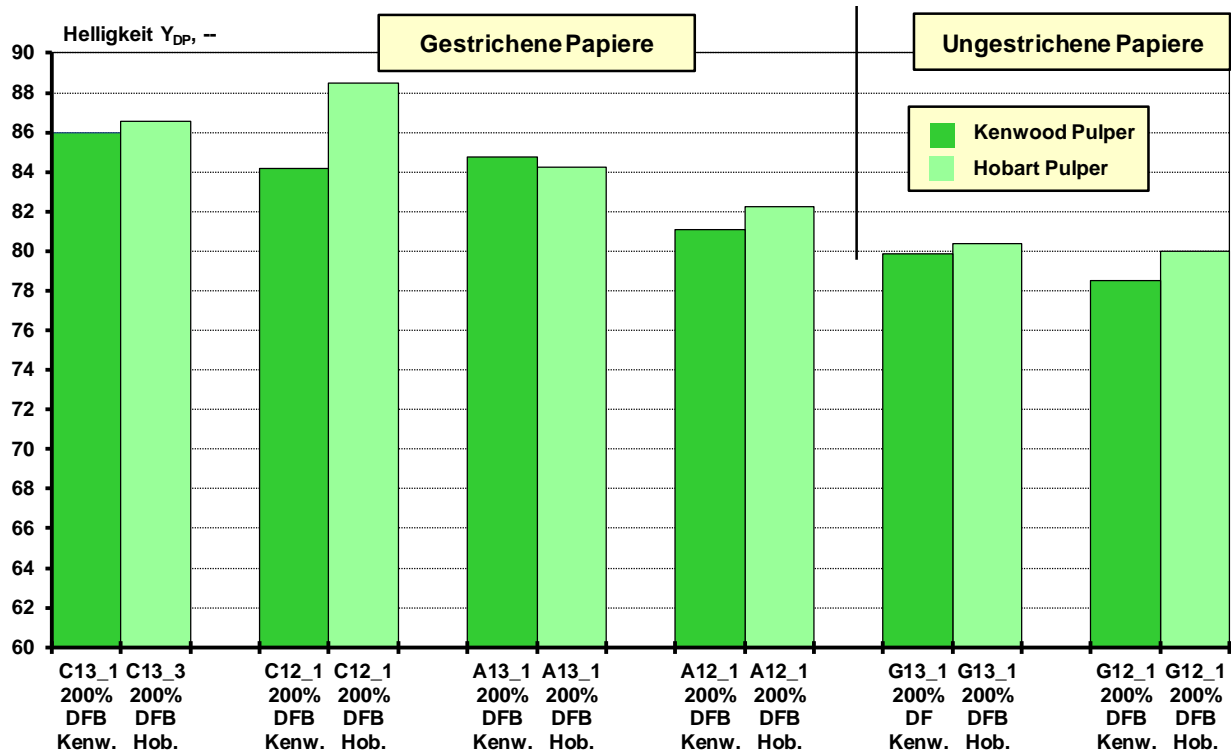


Abb. 3-5.6: Helligkeit von deinktem Faserstoff nach erster Flotation nach Zerkleinerung in Kenwood- bzw. Hobart-Pulper

Die Entwicklung der Gesamt-Schmutzpunktfächen nach der Flotation zeigt **Abb. 3-5.7**. Bis auf eine Ausnahme (C12\_1) liegen die Schmutzflächen trotz geringerer Flotationszeit im 2-Loopdeinkingverfahren niedriger als nach dem 1-Loopverfahren mit dem Hobart-Pulper. Diese durchaus positive Entwicklung ist auf die reduzierte Ausgangs-Flächenbelastung mit Schmutzpunkten zurückzuführen, da sich die Schmutzflächenreduktion bei den meisten Proben nicht signifikant unterscheidet, wie **Abb. 3-5.8** zeigt. Einzige Ausnahme stellt die Probe G13 dar, die nach Zerkleinerung im Kenwood-Pulper bereits eine niedrige Schmutzfläche aufwies, weshalb die Reduktion mit 5 % auch sehr gering ausfällt.



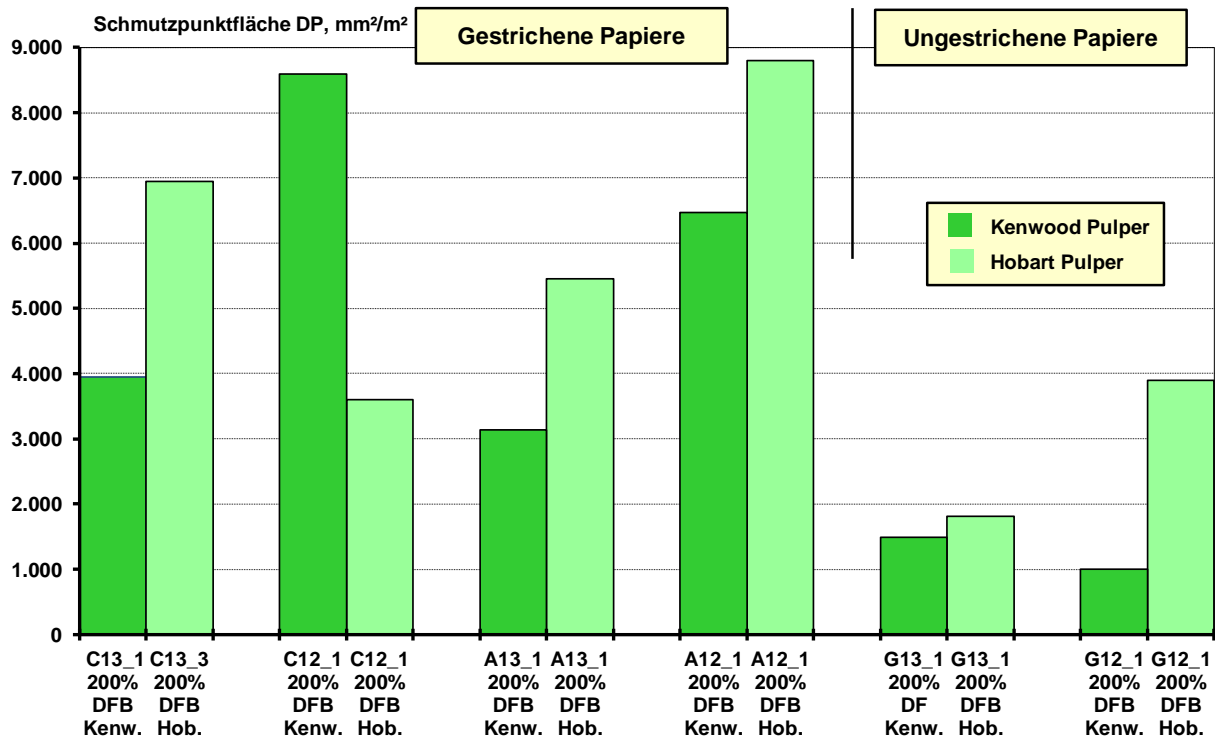


Abb. 3-5.7: Schmutzpunktfläche von deinktem Faserstoff nach erster Flotation nach Zerkleinerung in Kenwood- bzw. Hobart-Pulper

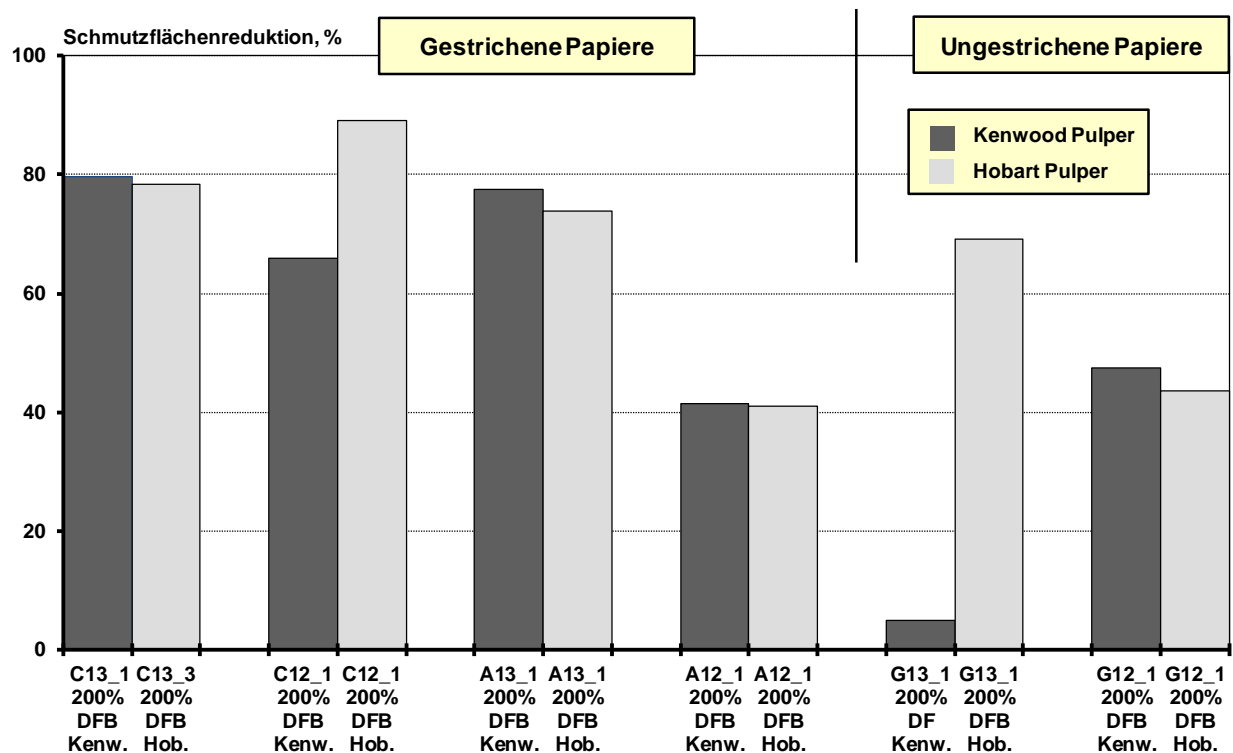


Abb. 3-5.8: Schmutzpunktflächenreduktion durch erste Flotation nach Zerkleinerung in Kenwood- bzw. Hobart-Pulper

Insgesamt äußert sich das unterschiedliche Zerkleinerungsverhalten des Druckfarbfilms in den beiden Pulpern auch in deutlichen Unterschieden im durchschnittlichen Schmutzpartikeldurchmesser für gestrichene und ungestrichene Papiere, wie **Tab. 3-**

**5.1** zeigt. Durch den höheren Schmutzpartikelflächenanteil in den höheren Partikelgrößenklassen im Hobart- im Vergleich zum Kenwood-Pulper, kommt es im undeinkten Zustand auch zu einem größeren Partikeldurchmesser von 153  $\mu\text{m}$  zu 128  $\mu\text{m}$  bei gestrichenen Papieren und 199  $\mu\text{m}$  zu 166  $\mu\text{m}$  bei ungestrichenen Papieren. Durch Flotation wird der durchschnittliche Partikeldurchmesser kleiner, während sich gleichzeitig die Unterschiede zwischen Hobart- und Kenwood-Zerfaserung annähern. Dabei sei noch daran erinnert, dass der Vergleich der flotierten Stoffproben unterschiedliche Flotationszeiten (12 Minuten bei Hobart-Zerfaserung und 6 Minuten bei Kenwood-Zerfaserung) beinhaltet.

Tab. 3-5.1: Mittlerer Schmutzpartikeldurchmesser größer 50  $\mu\text{m}$  von gestrichenen und ungestrichenen Papieren nach Hobart- bzw. Kenwood-Zerfaserung

	Gestrichene Papiere		Ungestrichene Papiere	
	Hobart	Kenwood	Hobart	Kenwood
<b>UP</b>	153 $\mu\text{m}$	128 $\mu\text{m}$	199 $\mu\text{m}$	166 $\mu\text{m}$
<b>DP</b>	141 $\mu\text{m}$	123 $\mu\text{m}$	157 $\mu\text{m}$	149 $\mu\text{m}$

Aus **Abb. 3-5.9** wird deutlich, dass die Faserausbeute bei der ersten Flotation im 2-Loop-Deinkingverfahren höher ausfällt als im klassischen 1-Loop-Prozess nach INGEDE-Methode 11. Dies liegt aber im Wesentlichen nicht an dem verwendeten Zerfaserungsaggregat, sondern vielmehr an der reduzierten Flotationsdauer von 6 Minuten im 2-Loopverfahren im Vergleich zu den 12 Minuten, die im 1-Loop-Prozess nach INGEDE-Methode 11 angewandt wird.

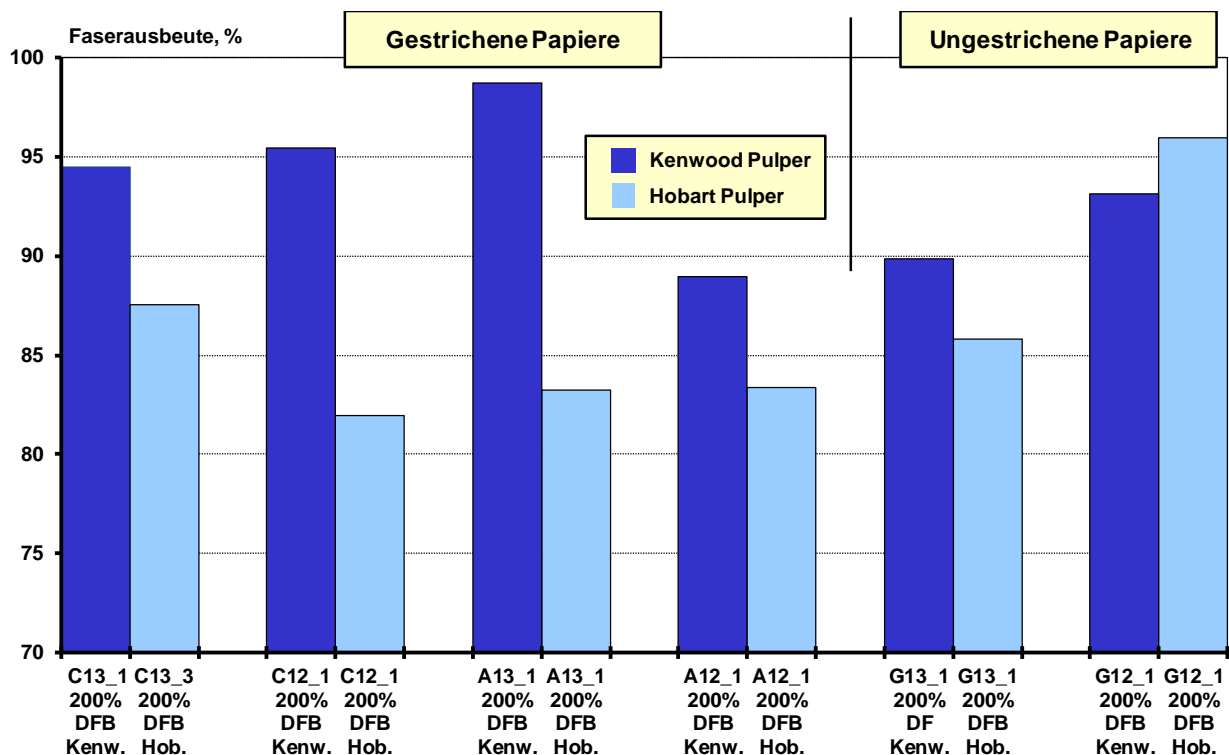


Abb. 3-5.9: Faserausbeute bei erster Flotation nach Zerfaserung in Kenwood- bzw. Hobart-Pulper

### 3.5.2.2 Eigenschaftsentwicklung im zweistufigen Deinkingverfahren

Die durchgeführten 2-Loopversuche mit den vier gestrichenen und den zwei ungestrichenen Druckmustern zeigen über den gesamten Prozessablauf das typische Verhalten in Bezug auf Helligkeit und Schmutzpartikelfläche. Nach der Zerfaserung weisen die noch undeinkten Proben die niedrigste Helligkeit und die höchsten Schmutzpunktflecken auf. Mit der ersten Flotationsstufe steigt trotz der reduzierten Flotationsdauer die Helligkeit deutlich an, wie **Abb. 3-5.10** veranschaulicht. Für die gestrichenen Papiere liegt die Helligkeitssteigerung bei 4 bis 8 Punkten; für die ungestrichenen Papiere ist er mit 9 bis 12 Punkten noch deutlicher ausgeprägt.

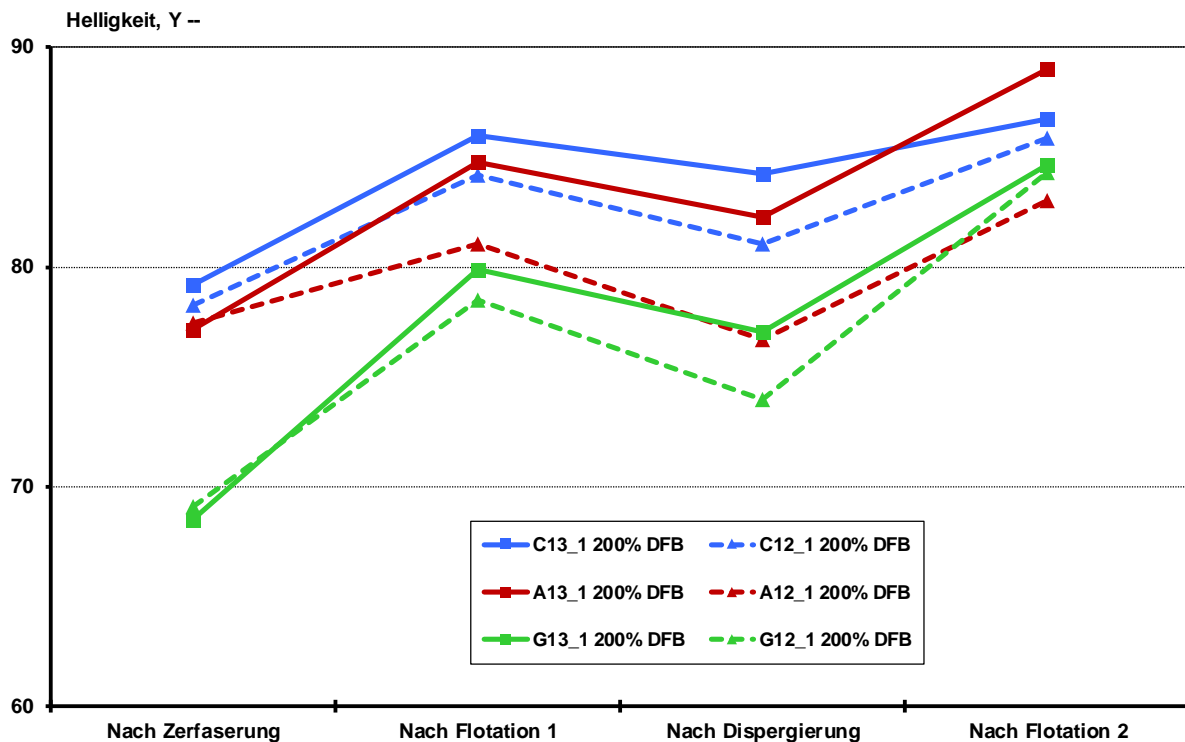


Abb. 3-5.10: Entwicklung der Helligkeit im zweistufigen Labor-Deinkingverfahren

Durch Entwässerung und Dispergierung werden im Wesentlichen keine Druckfarbepartikel entfernt, sondern es tritt eine Zerkleinerung der Partikel ein. Dadurch sinkt die Helligkeit nach der Dispergierung gemäß **Abb. 3-5.9** um 2 bis 4 Punkte. Die nachfolgende zweite Flotationsstufe (4 Minuten) führt wieder zu einer Helligkeitssteigerung zwischen 3 und 10 Punkten, die in allen Fällen über der Helligkeit nach der ersten Flotationsstufe liegt. Insgesamt werden Helligkeitswerte zwischen 83 und 89 erreicht, wobei die höchsten Helligkeitssteigerungen über den gesamten Prozessverlauf von den ungestrichenen Druckmustern (grün) erreicht werden.

Die Entwicklung der Aschegehalte der 6 Druckmuster über die beiden Flotationsstufen ist **Tab. 3-5.2** zu entnehmen. Erwartungsgemäß liegt der Aschegehalt der gestrichenen Papiere nach Zerfaserung mit rund 50 % deutlich über dem des ungestrichenen Papiers mit knapp 23 %. Es wird deutlich, dass bei den beiden Papiere A und G nach der zweiten Flotation eine deutliche Entaschung eintritt und sich diese beiden Papiere

im Aschegehalt deutlich annähern. Papier C liegt nach der zweiten Flotation auf einem deutlich höheren Aschegehalt zwischen 32 % und 39 %.

Tab. 3-5.2: Aschegehalte im 2-Loop-Deinkingverfahren

	A13_1	A12_1	C13_1	C12_1	G13_1	G12_1
Nach Zerkleinerung	49,8 %	50,3 %	49,0 %	50,9 %	22,7 %	22,8 %
Nach 1. Flotation	20,9 %	33,4 %	42,0 %	46,0 %	7,5 %	15,2 %
Nach 2. Flotation	11,1 %	17,7 %	32,2 %	38,8 %	2,4 %	3,6 %

Die Entwicklung von Ausbeute (auch Feststoffausbeute genannt, Feststoffausbeute = Summe von Faserstoffausbeute und Aschegehalt) und Faserausbeute der 6 Druckmuster über die beiden Flotationsstufen und den Gesamtprozess sind in **Tab. 3-5.3** aufgeführt. Die geringe Entaschung des gestrichenen Papiers C führt über den gesamten 2-Loop-Prozess zu Gesamt- und Faser-Ausbeutewerten im gleichen Bereich wie für das ungestrichene Papier G. Die Gesamtausbeute über zwei Flotationsstufen liegt beim gestrichenen Papier A mit rund 54 % aufgrund der relativ starken Entaschung deutlich niedriger als die Gesamtausbeute Papier C, die zwischen 67 % und 76 % liegt. Die Gesamt-Faserausbeute aller drei Papier liegt zwischen 81 % und 96 %.

Tab. 3-5.3: Ausbeutekennziffern des 2-Loop-Deinkingverfahrens (Kenwood-Pulper)

	A13_1	A12_1	C13_1	C12_1	G13_1	G12_1
Ausbeute 1. Stufe	62,7 %	66,4 %	83,1 %	86,8 %	75,1 %	84,8 %
Faserausbeute 1. Stufe	98,7 %	88,9 %	94,5 %	95,5 %	89,9 %	93,1 %
Ausbeute 2. Stufe	87,2 %	80,0 %	81,1 %	87,4 %	92,0 %	85,5 %
Faserausbeute 2. Stufe	96,9 %	91,4 %	91,0 %	92,5 %	96,3 %	95,4 %
Gesamtausbeute	54,7 %	53,1 %	67,4 %	75,9 %	69,1 %	72,5 %
Gesamt-Faserausbeute	95,6 %	81,3 %	86,0 %	88,3 %	86,6 %	88,8 %

Bezüglich der Schmutzpartikelfläche lässt sich feststellen, dass die vier gestrichenen Druckmuster ein deutlich höheres Niveau zwischen 11.000 mm<sup>2</sup>/m<sup>2</sup> und 25.000 mm<sup>2</sup>/m<sup>2</sup> nach der Zerkleinerung aufweisen als die beiden ungestrichenen Druckmuster, die zwischen 1.600 mm<sup>2</sup>/m<sup>2</sup> und 1.900 mm<sup>2</sup>/m<sup>2</sup> liegen, wie **Abb. 3-5.11** zeigt. Durch die erste Flotation werden die Schmutzpunktflächen für die gestrichenen Papiere deutlich zwischen 41 % und 80 % reduziert, bzw. für die ungestrichenen Papiere zwischen 5 % und 48 %. Eine nachhaltige Reduzierung der Schmutzfläche erfolgt durch die Dispergierung. Allerdings werden beim Dispergieren keine Schmutzpartikel entfernt, sondern lediglich deren Größe teilweise unter die Sichtbarkeitsgrenze zerkleinert. Dadurch wird die sichtbare Schmutzpartikelfläche sowohl für gestrichene

als auch ungestrichene Papiere um 82 % bis 99 % reduziert. Die finale zweite Flotation führt dann nochmal zu einer Schmutzpartikelreduktion zwischen 32 % bis 93 % im Vergleich zur Flächenbelastung nach der Dispergierung.

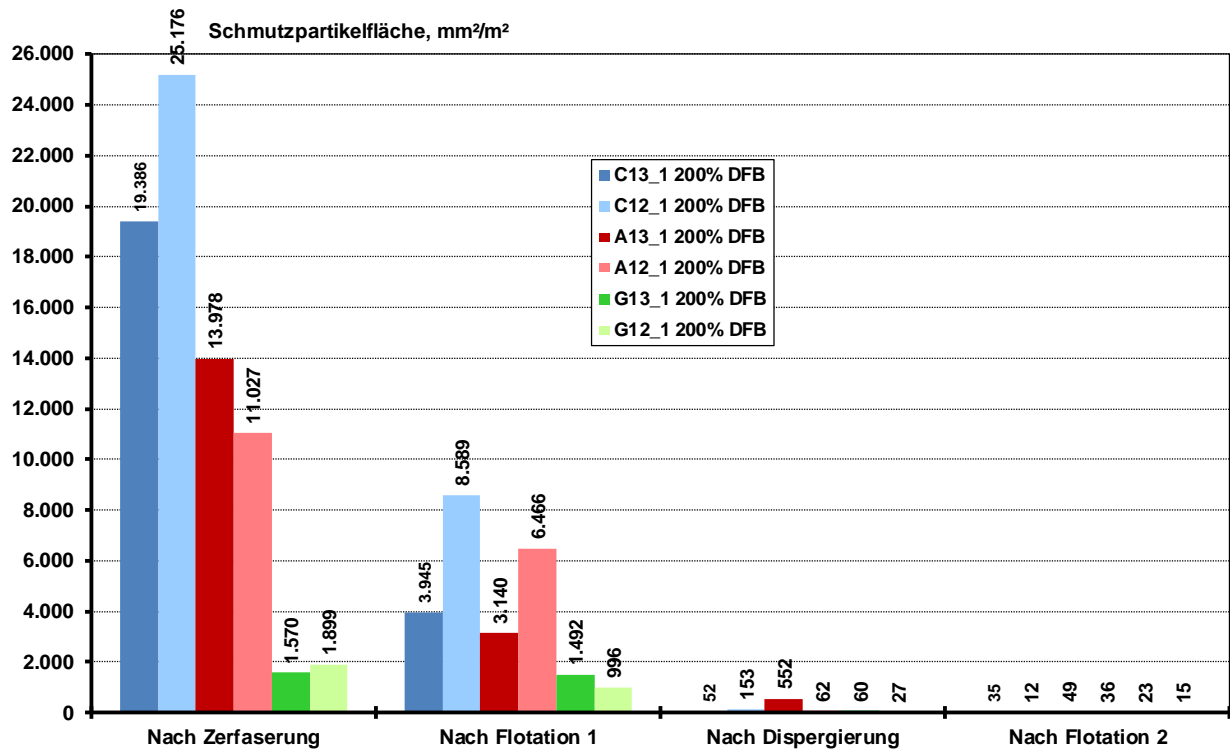


Abb. 3-5.11: Entwicklung der Schmutzpunktfäche im zweistufigen Labor-Deinkingverfahren

Für alle 6 UV-Druckmuster liegt nach der zweiten Flotation die gesamte Schmutzpunktfäche bei sehr geringen Werten zwischen 12 mm<sup>2</sup>/m<sup>2</sup> und 49 mm<sup>2</sup>/m<sup>2</sup>. Dieses Niveau entspricht durchaus dem von konventionellen Druckmustern mit oxidativ trocknenden Farben nach der ersten Flotation gemäß INGEDE-Methode 11, in der Werte zwischen 4 mm<sup>2</sup>/m<sup>2</sup> und 64 mm<sup>2</sup>/m<sup>2</sup> erreicht wurden und sich ein Mittelwert von 22 mm<sup>2</sup>/m<sup>2</sup> ergab.

Daraus lässt sich ableiten, dass alle untersuchten UV-Druckmuster, die wegen der hohen Schmutzpunktfächen nach der Flotation gemäß 1-Loop-Methode nach INGEDE-Methode 11 den Deinkbarkeitstest nicht bestehen, mit der industrienäheren 2-Loop-Methode mit zusätzlicher Dispergierung und zweiter Flotationsstufe sehr gute Deinkingergebnisse liefern. Dabei ist allerdings zu berücksichtigen, dass für die 2-Loopversuche ein anderes Zerkaserungsaggregat zur Verfügung stand (Kenwood-Pulper), das zumindest für die untersuchten UV-Drucke eine andere Druckfarbenfragmentierung verursacht als der Hobart-Pulper in INGEDE-Methode 11.

Es ist allerdings notwendig, darauf hinzuweisen, dass für die finalen Deinkingergebnisse nach einer 2-Loop-Laborsimulation derzeit keine Grenz- bzw. Zielwerte existieren. Auf keinen Fall dürfen die Werte der EPRC für den 1-Loop-Prozess nach

INGEDE-Methode 11 zugrunde gelegt werden, da nach einem 2-Loop-Prozess höhere Qualitätsanforderungen an den erzeugten Deinkingstoff gestellt werden.

### 3.6 AP 6: Analytik migrierfähiger Inhaltsstoffe

#### 3.6.1 Untersuchung der Photoinitiatoren (PI)

##### 3.6.1.1 Probenvorbereitung und Durchführung der Analysen

Die chemische Analytik der Photoinitiatoren wurde sowohl an den kommerziellen Druckmustern aus AP 2 durchgeführt, als auch an den Druckmustern aus der Technikumsanlage des SID (AP 3) und den Nutschenblättern UP und DP aus den einstufigen Deinkinguntersuchungen in AP 4. Dadurch sollte einerseits ein aktueller Querschnitt der qualitativen Zusammensetzung und der Konzentration an PI in grafischen UV-Drucken ermittelt, andererseits die Möglichkeiten der Reduzierung der PI durch den Deinkingprozess bewertet werden.

Das größte Problem in der Untersuchung der PI in einem Druckmuster stellt die Gewinnung einer repräsentativen Probe dar. Durch die unterschiedliche Druckfarbenbelegung in einem Druckmuster sind die Konzentrationen an PI sehr heterogen verteilt. Auf den unbedruckten Randabschnitten ist in vielen Fällen gar kein Photoinitiator in messbarer Konzentration enthalten. Bei den mit Text bedruckten Bereichen ist die Konzentration etwas höher und nimmt in den stark farbig bedruckten Bereichen mit Bildern die höchsten Werte an. In **Abb. 3.6-1** ist dieses Phänomen anhand eines kommerziellen Druckmusters und eines in diesem Projekt im Technikumsmaßstab hergestellten Druckmusters verdeutlicht.

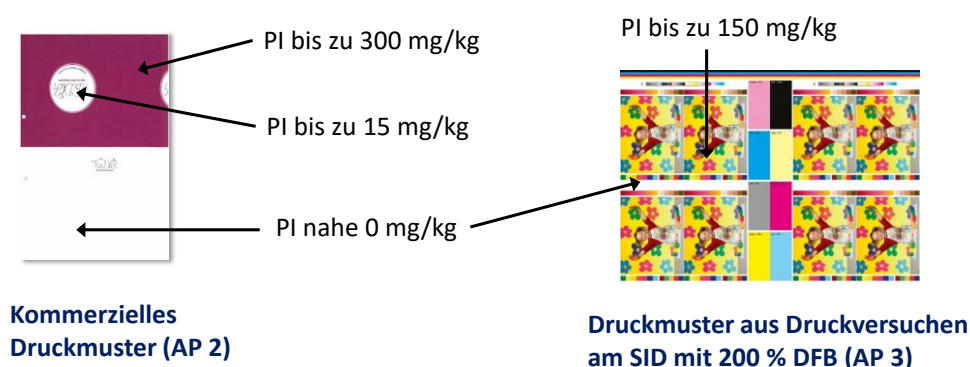


Abb. 3-6.1: Unterschiedliche Konzentrationen an PI in verschiedenen Bereichen von Druckmustern

Darüber hinaus ist die schwarze UV-Druckfarbe wegen der höheren Strahlungsabsorption durch die Farbpartikel häufig mit anderen UV-PI hergestellt oder aber mit anderen Photoinitiatorkonzentrationen versehen.

Um die Auswirkungen dieser heterogen zusammengesetzten Proben auf das Messergebnis möglichst zu minimieren, wurde folgende Verfahrensweise für die Probenvorbereitung angewandt:

- Probenahme: mindestens ein komplettes Druckmuster (oder ein ganzzahliges Vielfaches davon) und mindestens 20 g,
- Zerkleinerung der Papierprobe in 2 mm breite Streifen (Fotoschere) und 4 – 5 mm lange Schnipsel (Schere),
- Homogenisierung durch gründliche Vermischung der 20 g Papierschnipsel,
- Entnahme von 2 x 2,5 g Papierschnipsel und Überschichtung mit jeweils 30 ml Aceton für die anschließende Extraktion (doppelter Ansatz) im 100 ml Erlenmeyerkolben mit Glasschliff,
- Separate Aufbereitung und quantitative Analyse dieser beiden Proben,
- Festlegung: Bei Ergebnisabweichung von mehr als 10 % Photoinitiatorkonzentration der beiden Einzelproben wird die Probenahme und Homogenisierung wiederholt.

Bei den untersuchten Proben aus den Deinkingversuchen (Nutschenblätter UP und DP) war die homogene Verteilung der PI aufgrund der vorherigen Behandlung der Suspension deutlich besser. Aus diesem Grund und wegen der begrenzten Anzahl an zur Verfügung stehenden Nutschenblättern aus den Deinkingversuchen wurden für diese Untersuchungen jeweils (nur) 2 Nutschenblätter je Untersuchungspunkt verwendet und wie oben beschrieben vorbereitet (doppelter Ansatz). Auf die Menge von 20 g je Probe wurde dabei verzichtet.

Die weitere Vorgehensweise bei der Probenvorbereitung nach der Überschichtung der Papierproben ist folgendermaßen:

- Extraktionszeit der Probe 24 Stunden, danach 15 Minuten Behandlung im Ultraschallbad,
- Probe über Glasfaserfilter abfiltrieren,
- Extrakt am Rotationsverdampfer einengen (auf ca. 1-2 ml), den Rest mit Stickstoff ausblasen,
- Rückstand mit n-Hexan aufnehmen und in Meßkolben (10 ml) überführen (mehrmaliges Ausspülen des Rundkolbens); Messkolben bis zur Eichmarke mit n-Hexan auffüllen.

Die Durchführung der chemischen Analysen erfolgt mittels GC/MS. Die genauen Parameter der GC/MS-Analytik zur Bestimmung der PI sind dem Anhang 6 zu entnehmen.

### 3.6.1.2 Untersuchung der kommerziellen Druckmuster aus AP 2

Mit den kommerziellen Druckmustern wurde zunächst ein GC/MS-Screening im Aceton-Extrakt der Proben durchgeführt, wie unter 3.6.1.1 beschrieben. Gezielt wurde dabei nach UV-Photoinitiatoren gesucht, die nach der Literaturrecherche häufig im grafischen UV-Druck (Hg-, LE- und LED-Strahler) eingesetzt werden. Darüber hinaus wurden sämtliche anderen Peaks in den Chromatogrammen ausgewertet und über die NIST-Spektrendatenbank auf ihre stoffliche Zusammensetzung untersucht. In einzelnen Fällen wurden auch Einzelstoffe beschafft und ein Vergleichschromatogramm aufgenommen, um die Identität und Zuordnung einzelner PI im Chromatogramm abzusichern. In **Abb. 3-6.2** und **Abb. 3-6.3** sind beispielhaft Chromatogramme des Acetonextrakts der Druckmuster mit Angaben zu den identifizierten Photoinitiatoren dargestellt.

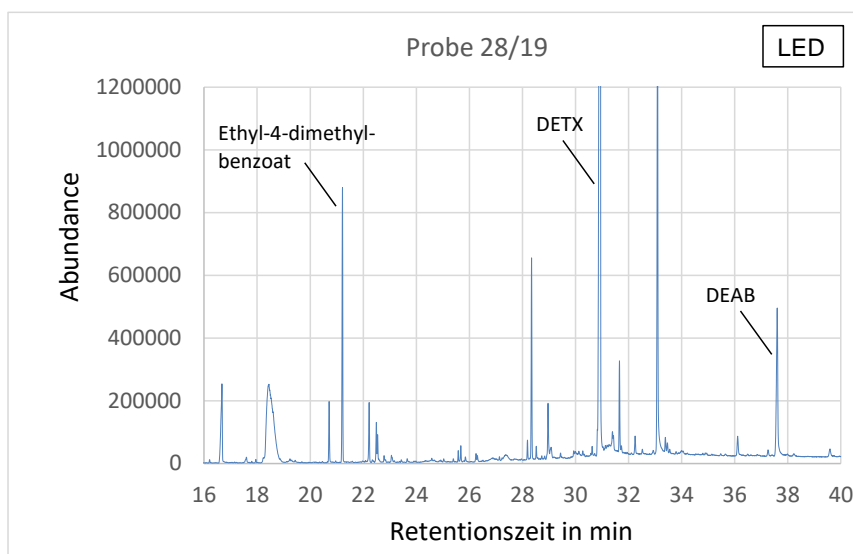


Abb. 3-6.2: Chromatogramm des kommerziellen Druckmusters 28/19 (LED gehärtet) mit Angaben der identifizierten Photoinitiatoren

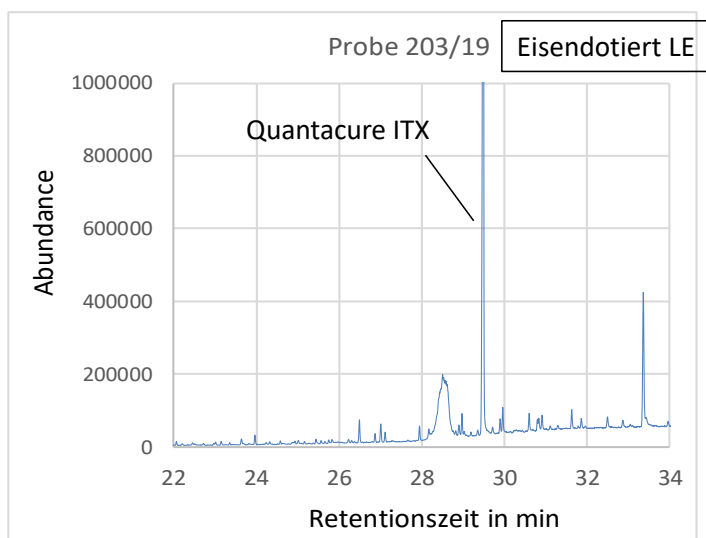


Abb. 3-6.3: Chromatogramm des kommerziellen Druckmusters 203/19 (mit eisen-dotiertem LE-Strahler gehärtet)



In **Abb. 3-6.4** ist am Beispiel von 4,4'-Diethylaminobenzophenon (DEAB) die Ableitung der Identität des Stoffes durch Vergleich des Massenspektrums aus der Messung der Probe im Vergleich zum Datenbankeintrag dargestellt.

### Beispiel: 4,4'-Diethylaminobenzophenon (DEAB)

Scan Probe 27/19 a

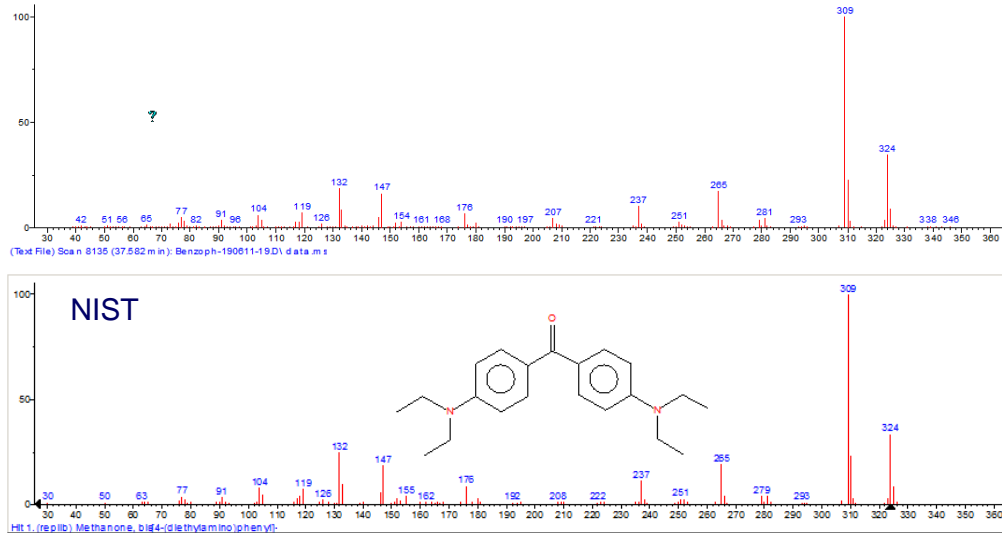


Abb. 3-6.4: Vergleich des Massenspektrums der Probe 27/19a (Peak bei Retentionszeit 37,582 min) mit Massenspektrum für DEAB aus der NIST-Spektrenbibliothek

Auf diese Art und Weise konnten in den kommerziellen Druckmustern die in **Tab. 3-6.1** aufgelisteten UV-Photoinitiatoren detektiert werden.

Tab. 3-6.1: Detektierte PI in kommerziellen UV-Druckmustern (AP 2)

Substanzname	Handelsname / Abkürzung	CAS-Nr.
Benzophenon		119-61-9
4-Methylbenzophenon	4-MBP	134-84-9
4,4'-Diethylaminobenzophenon	DEAB, Michlers Ethylketon	90-93-7
Ethyl-4-(dimethylamino)benzoat	EDB	10287-53-3
1-Hydroxycyclohexylphenylmethanon	Irgacure 184	947-19-3
4-Benzoylbiphenyl		2128-93-0
2-Isopropylthioxanthon	ITX	5495-84-1
2,4-Diethylthioxanthon	DETX	82799-44-8
4-(4-Methylphenylthio-) benzophenon	BMS	83846-85-9

Im Rahmen der vorliegenden Untersuchungen wurden alle kommerziellen Druckmuster aus AP 2, die von verschiedenen Druckereien hergestellt wurden und mit

verschiedenen Druckfarben bedruckt waren, analysiert. Die qualitative und quantitative Auswertung der Konzentrationen an PI aller 18 Druckmuster ist in **Tab. 3-6.2** zusammengefasst. Es ist zu erkennen, dass in allen 18 Druckmustern DETX nachweisbar ist (Bestimmungsgrenze BG = 1 mg/kg). Die Differenzen in den DETX-Gehalten sind mit Werten zwischen 3,3 und 736 mg/kg sehr groß. Zusätzlich zum DETX enthielten 15 der 18 Muster Ethyl-4-dimethylaminobenzoat in Konzentrationen bis zu 256 mg/kg. In 12 der 18 kommerziellen Druckmuster konnte darüber hinaus Benzophenon als Photoinitiator mit einem Messwert von bis zu 475 mg/kg ermittelt werden. Die Hälfte aller Muster enthielt 2-Isopropylthioxanthon (ITX) in Konzentrationen bis zu 194 mg/kg.

Tab. 3-6.2: Detektierte PI in kommerziellen UV-Druckmustern (AP 2)

Photo-Initiator	Benzo-phenon	1-Hydro-xycyclo-hexylphe-nylme-thanon	Ethyl-4-dimethyl-amino-benzoat	4-Methyl-benzo-phenon	2-ITX	DETX	4,4-Diethyl-amino-benzo-phenon
BG in mg/kg	1	1	1	1	1	1	5
Anzahl an Proben mit Messwert > BG	12	8	15	3	9	<b>Alle 18</b>	5
Min-Max in mg/kg	< 1 bis 475	< 1 bis 61	< 1 bis 256	< 1 bis 18	< 1 bis 194	3,3 bis 736	< 5 bis 279
Mittelwert für Proben > BG in mg/kg	48,5	16,2	31,6	9,1	62,8	204,0	155,9

Bei allen diesen Chemikalien handelt es sich um Stoffe, die im Anhang 10 der Verordnung des Eidgenössischen Departement des Inneren (EDI) in der „Liste der zulässigen Stoffe für die Herstellung von Druckfarben und Anforderungen an diese Stoffe“ aufgeführt sind.<sup>42</sup> Einige von ihnen sind toxikologisch bewertet und mit einem spezifischen Migrationslimit (SML) gelistet, dazu gehören z. B. Benzophenon (Gruppen-SML für Benzophenon, 2-, 3-, 4-Methylbenzophenon); Ethyl-4-(dimethylamino)benzoat EDB und Isopropylthioxanthon (ITX als Summe von 2-ITX und 4-ITX). Für die restlichen Photoinitiatoren liegt aktuell kein toxikologisch abgeleiteter Wert für das spezifische Migrationslimit vor. Diese Stoffe dürfen nicht in messbarer Konzentration aus einem Lebensmittelbedarfsgegenstand in das Lebensmittel übergehen (Bestimmungsgrenze 0,01 mg/kg). Die Photoinitiatoren sollten daher in möglichst geringem Umfang in den Verpackungspapierkreislauf gelangen. In der aktuellen Ausgabe der BfR-Empfehlung XXXVI sind Grenzwerte für den maximal

zulässigen Übergang von Benzophenon und 4,4'-Bis(dimethylamino-)benzophenon aus Lebensmittelverpackungspapieren und -karton auf Lebensmittel enthalten.<sup>37</sup>

### 3.6.1.3 Untersuchung der Druckmuster aus AP 3

Von den im Technikum der SID GmbH hergestellten Druckmustern wurden alle Farben auf mindestens einem gestrichenen und einem ungestrichenen Papier untersucht. Die wesentlichen Faktoren für die stoffliche Zusammensetzung und Konzentration an PI im Druckmuster sind die Zusammensetzung der eingesetzten Druckfarbe, die Druckfarbenmenge und die flächenbezogene Masse des bedruckten Papiers. Zum Einfluss der Härtingsbedingungen auf die PI-Konzentration sind in Kap. 3.6.1.4 einige Untersuchungsreihen beschrieben.

Nach einem weiteren Screening der Druckfarben, die für die Bedruckung im Technikum für AP 3 zur Verfügung standen, wurde die in Tab. 3-6.1 getroffene Auswahl an UV-Photoinitiatoren für die chemische Analyse noch um drei weitere Stoffe ergänzt (**Tab. 3-6.3**).

Tab. 3-6.3: Zusätzliche PI für die Untersuchung der SID Druckmuster (AP 3)

Substanzname	Handelsname	CAS-Nr.
Methyl-2-benzoyl-benzoat	Photocure 55, Speedcure MBB	606-28-0
2,2'-Dimethoxy-1,2-diphenyl-ethanon	Benzildimethylketal, Photocure 51, Irgacure 621	24650-42-8
2-Ethylhexyl-4-(dimethylamino)benzoat	Padimate O	21245-02-3

Auch diese Stoffe sind in der „Liste der zulässigen Stoffe für die Herstellung von Druckfarben und Anforderungen an diese Stoffe“ nach der Schweizer Bedarfsgegenstände-VO enthalten.<sup>42</sup> Für Methyl-2-benzoyl-benzoat und 2-Ethylhexyl-4-(dimethylamino)benzoat bestehen spezifische Migrationslimits für den Kontakt von Papier und Karton mit Lebensmitteln. Die wesentlichen Ergebnisse der Photoinitiatoruntersuchungen in den Druckmustern aus dem Technikum sind in **Tab. 3-6.4** dargestellt. Die Bestimmungsgrenze des Messverfahrens ist mit „<“ bezeichnet.

Tab. 3-6.4: Detektierte PI in Druckmustern aus dem Technikum (AP 3). Gleiche Farben in der Tabelle entsprechen gleicher Druckfarbe (alle Angaben in mg/kg Druckmuster).

Probe	Benzo-phenon	Irga-cure 184	Et-PABA	4-MBP	DMPA	MBB	Padi-mate O	ITX	4-Ben-zoyl-biphenyl	DETX	BMS	DEAB
D10_1	< 1	1,5	< 1	< 1	< 1	1,2	< 1	2,7	1,1	241,3	< 1	< 5
F10_6	< 1	2,6	< 1	< 1	< 1	2,5	< 1	3,9	< 1	129,8	1,3	< 5
C06_1	< 1	12,4	< 1	< 1	8,8	1,3	38,8	1,4	50,7	47,7	< 1	6,3
F06_2	< 1	12,0	< 1	< 1	9,7	2,4	35,1	3,3	47,3	65,5	1,1	5,5
C11_1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	1,8	< 1	86,0	< 1	4,6	27,1	56,9
F11_2	< 1	4,2	< 1	< 1	< 1	2,3	3,1	83,4	3,2	13,0	32,4	67,4
C12_1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	1,6	< 1	99,1	< 1	44,0	1,9	< 5
F12_2	< 1	1,4	< 1	< 1	< 1	3,6	< 1	75,1	< 1	37,0	1,5	< 5
C13_1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	68,6	< 1	10,4	1,0	71,5	21,4	< 5
C03_1	< 1	2,1	< 1	< 1	< 1	3,9	1,2	109,6	1,1	12,0	37,5	53,0
F16_1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	2,9	< 1	113,6	< 1	8,9	< 1	< 5

(Hinweis: Die Papiere C und D sind gestrichene Muster, Papier F ist ungestrichen.)

Folgende PI sind in allen untersuchten Druckfarbe-Papier-Kombinationen gemessen worden:

- Methyl-2-benzoyl-benzoat (MBB, Photocure 55) im Wesentlichen in Konzentrationen zwischen 1,0 und 4,0 mg/kg mit einer Ausnahme in der Druckfarbe 13 (c = 68,6 mg/kg),
- 2-Isopropylthioxanthon (ITX) in Konzentrationen zwischen 1,4 und 113,6 mg/kg,
- 2,4-Diethylthioxanthon (DETX) in Konzentrationen zwischen 8,9 und 241,3 mg/kg.

Benzophenon, 4-Methylbenzophenon und Ethyl-4-dimethyl-amino-benzoat waren in keiner der untersuchten Proben in quantifizierbarer Menge oberhalb der Bestimmungsgrenze enthalten.

Es ist erkennbar, dass die unterschiedlichen Druckfarben von verschiedenen Herstellern und für verschiedene Aushärtungsvarianten (Strahler) unterschiedliche Konzentrationen an PI enthalten. Dabei ist in den Druckprodukten der verschiedenen Druckfarben eine Mischung aus mindestens 3, maximal 9 verschiedenen PI (der insgesamt

12 untersuchten PI) nachweisbar. Die Konzentrationen ein und derselben Druckfarbe auf verschiedenen Papieren ist wegen der besseren Übersichtlichkeit visualisiert worden, um die Plausibilität der Messmethode und der Ergebnisse zu veranschaulichen. In **Abb. 3-6.5** ist exemplarisch die Bedruckung der Papiere C (gestrichen) und F (ungestrichen) mit der Druckfarbe 12 dargestellt. Beim Vergleich der Photoinitiator-Konzentration in dem bedruckten Muster ist zu beachten, dass sowohl die unterschiedliche Grammaturn der eingesetzten Druckpapiere (Papier C = 130 g/m<sup>2</sup>, Papier F = 150 g/m<sup>2</sup>) als auch die Farbmenge (C12 ca. 1,2 g/m<sup>2</sup>; F12 ca. 1,6 g/m<sup>2</sup>) zu Unterschieden in der stöchiometrischen Zusammensetzung der Proben führen.

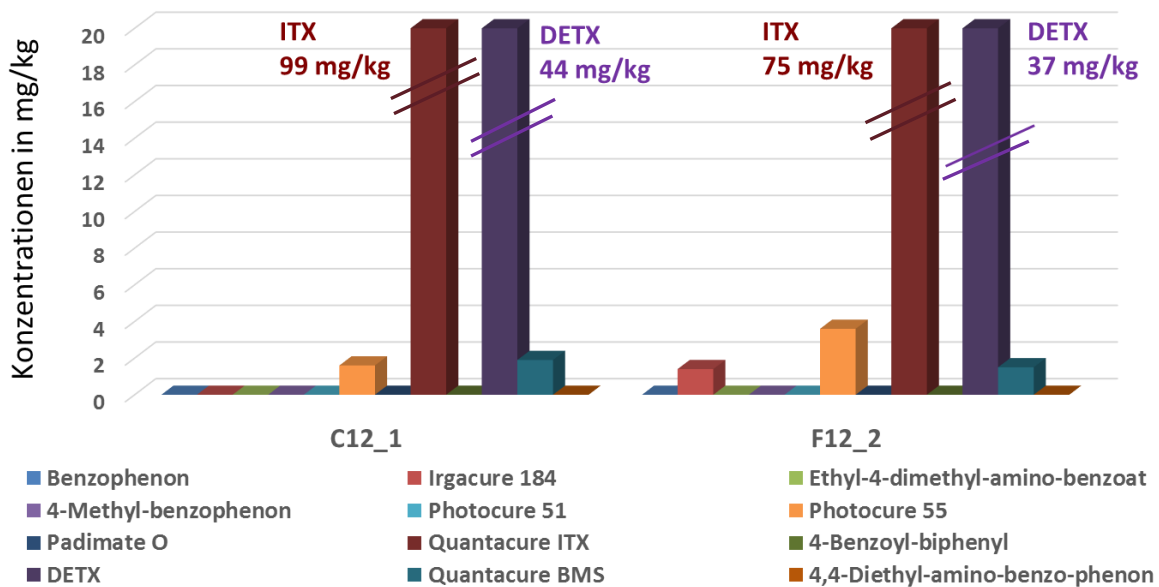


Abb. 3-6.5: Vergleich der Photoinitiator-Konzentration beim Druck von Farbe 12 auf gestrichenem (Papier C) und ungestrichenem Papier (Papier F) nach unterschiedlicher Aushärtung

Aus Abb. 3-6.5 ist zu erkennen, dass die Art der verwendeten PI und auch deren Konzentration unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Papiergrammaturen und Farbauftragsmengen gut vergleichbar sind. Dargestellt sind jeweils die Photoinitiatorkonzentrationen oberhalb der Bestimmungsgrenze des Messverfahrens (für die meisten PI bei 1,0 mg/kg). Es ist zu beachten, dass Aussagen über die Photoinitiatorgehalte im Bereich geringer Konzentrationen durch die Messunsicherheit im Bereich der Bestimmungsgrenze deutlich weniger belastbar sind als bei hohen Konzentrationen.

Die in Abb. 3-6.5 dargestellten Messergebnisse decken ein weiteres Untersuchungsziel ab, weil hier zwei verschiedene Varianten der Aushärtung untersucht worden sind. Das Druckmuster C12\_1 entspricht einer Aushärtung der UV-Druckfarbe mit Quecksilberdampfstrahler (2 x 100 W/cm). Das Muster F12\_2 wurde mit LE-Strahler gehärtet (2 x 100 W/cm).

Die Ergebnisse vergleichbarer Untersuchungen mit der Druckfarbe 6 sind in **Abb. 3-6.6** dargestellt. Das Druckmuster C06\_1 auf gestrichenem Papier (Grammatur 130 g/m<sup>2</sup>; Farbauftragsmenge 1,4 g/m<sup>2</sup>) ist durch Quecksilberdampfstrahlung gehärtet worden (2 x 100 W/cm), das Muster F06\_2 auf ungestrichenem Papier (Grammatur 150 g/m<sup>2</sup>; Farbauftragsmenge 1,6 g/m<sup>2</sup>) mittels LE-Härtung (2 x 100 W/cm). Auch in dieser Untersuchung zeigt sich, dass auf beiden Papieren trotz der unterschiedlichen Aushärtungsbedingungen, Papierqualitäten und Farbauftragsmengen die Konzentrationen an PI in dem ausgehärteten Druckmuster auf gleichem Niveau liegen. Lediglich bei einem der 7 detektierten PI (DETX) sind in dem LE-gehärteten Muster mit 65 mg/kg im Vergleich zu 48 mg/kg im Hg-gehärteten Muster leicht höhere Messwerte ermittelt worden. Ob diese tatsächlich auf eine unvollständige Härtung des Druckfarbenfilms und eine damit verbundene höhere Restkonzentration an PI im Druckfarbenfilm zurückzuführen ist, konnte an dieser Stelle nicht weiter untersucht werden. Mögliche Ursachen könnten auch im Druckfarbenauftrag und der Probenvorbereitung für die chemische Analyse liegen.

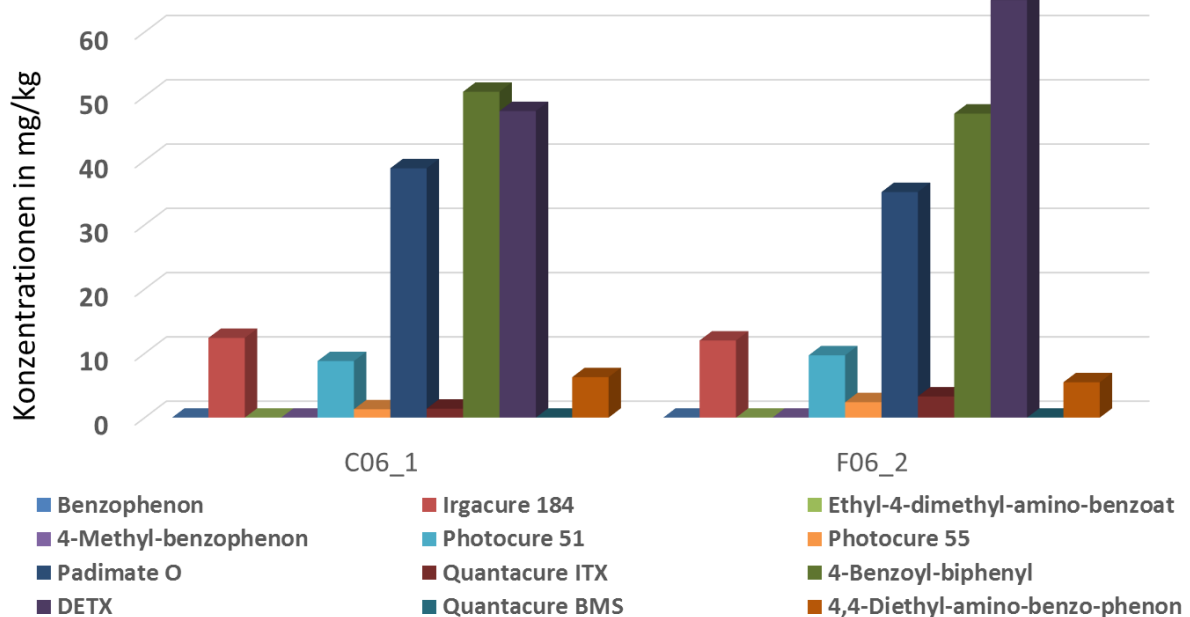


Abb. 3-6.6: Vergleich der Photoinitiator-Konzentration beim Druck von Farbe 6 auf gestrichenem (Papier C) und ungestrichenem Papier (Papier F) nach unterschiedlicher Aushärtung

Vergleichbare Untersuchungen sind auch mit LED-Druckfarben durchgeführt worden. **Abb. 3-6.7** zeigt exemplarisch die PI-Konzentrationen in Druckmustern, die mit der Druckfarbe 11 wiederum auf dem gestrichenen Muster C und auf dem ungestrichenen Muster F aufgebracht wurden. Für das Druckmuster C11\_1 wurde die Farbe mit konventionellem Quecksilberdampfstrahler gehärtet (2 x 100 W/cm), das Muster F11\_2 wurde LED gehärtet (1 x 100 %). Auch diese Messergebnisse zeigen ein vergleichbares Bild der Zusammensetzung und Konzentrationen der PI auf den verschiedenen Papieren und mit den unterschiedlichen Aushärtungsbedingungen.

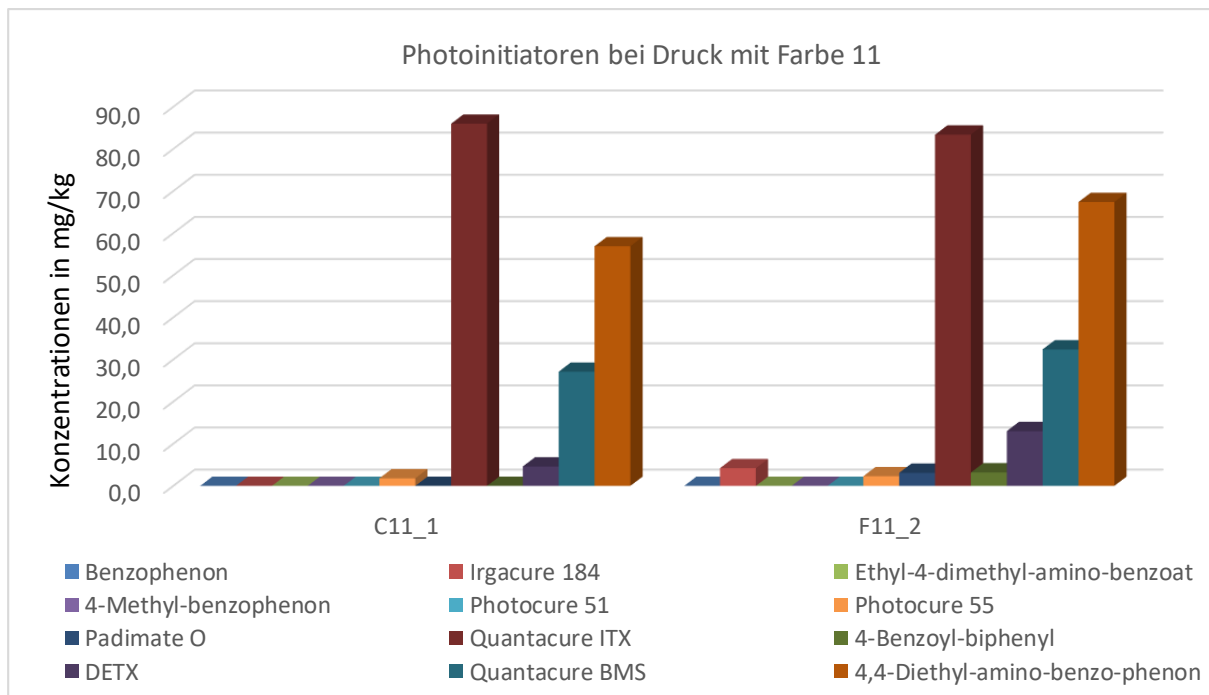


Abb. 3-6.7: Vergleich der Photoinitiator-Konzentration beim Druck der Farbe 11 auf gestrichenem (Papier C) und ungestrichenem Papier (Papier F) nach unterschiedlicher Aushärtung

Im Ergebnis aller diesbezüglichen Messungen kann geschlussfolgert werden, dass die in den jeweiligen UV-Druckfarben auch für die Aushärtung mit geringerem Energieeintrag (LE- und LED-Druck) enthaltenen PI ähnlich gut aushärten wie bei der Härtung dieser Druckfarbenfilme mit den energieintensiveren Quecksilberdampfstrahlern. Eine Verallgemeinerung für alle Druckfarben ist an dieser Stelle nicht möglich. Aussagen können nur zu den im Projekt verwendeten Druckfarben und Druckbedingungen abgeleitet werden. Ein grundsätzliches Problem mit höheren Photoinitiatorkonzentrationen in den LED- oder LE-gehärteten grafischen UV-Drucken besteht aber offenbar nicht.

#### 3.6.1.4 Einfluss der Strahlungsleistung auf die Photoinitiatorkonzentration im Druckmuster

Um den Einfluss der Strahlungsleistung auf die Konzentration an Rest-PI im Druckmuster zu untersuchen, sind in den Versuchsplan verschiedene Variationen bei der Herstellung der Druckmuster im AP 3 aufgenommen worden. **Abb. 3-6.8** zeigt zunächst die Bedruckung des gestrichenen Papiers A mit der LED-Druckfarbe 3. In diesen Druckmustern sind fünf verschiedene PI in Konzentrationen von 2 mg/kg (Photocure 55) bis 142 mg/kg (ITX) detektiert worden. Die jeweils geringsten Konzentrationen wurden in dem Muster A03\_1 gefunden, in dem die Aushärtung mit dem Quecksilberdampfstrahler erfolgt ist. Die Photoinitiatorkonzentrationen in den LED-gehärteten Mustern sind umso höher, je geringer der Energieeintrag über den LED-Strahler ist. Dieser Effekt ist bei vier der fünf PI gut zu erkennen. Für DETX schwanken die Werte in den

Druckmustern in der Nähe der Bestimmungsgrenze und sind damit wenig aussagefähig. Für die anderen vier PI nehmen die Konzentrationen mit abnehmendem Energieeintrag systematisch zu.

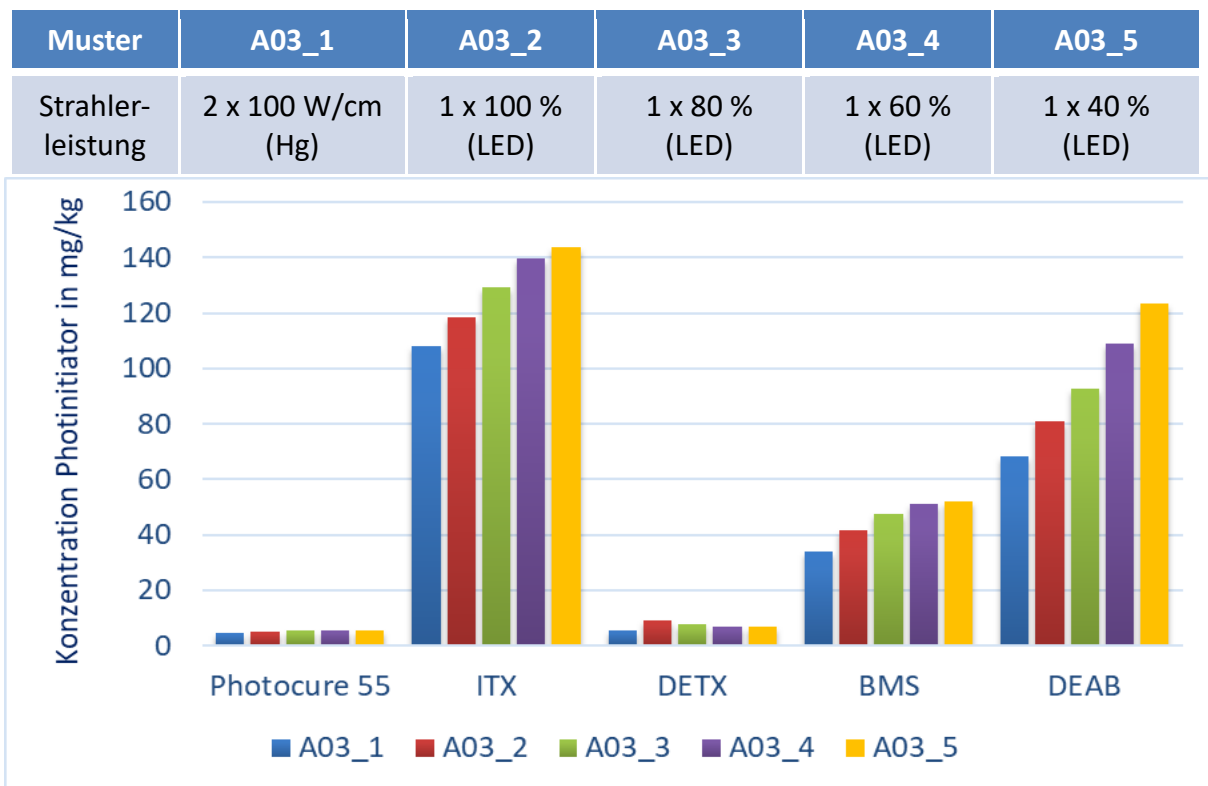


Abb. 3-6.8: Konzentration an PI in Druckmustern bei Variation der Strahlerleistung beim Druck mit einer LED UV-Druckfarbe

Eine weitere Variation der Strahlungsintensität wurde mit dem Muster C14 durchgeführt, in dem die Druckfarbe 14 auf dem gestrichenen Papier C mit unterschiedlicher Strahlungsdosis mit Quecksilberstrahler gehärtet wurde. Die Ergebnisse sind in **Abb. 3-6.9** dargestellt. In diesen Druckmustern sind drei verschiedene PI in Konzentrationen von 18 mg/kg (BMS) bis 119 mg/kg (DETX) detektiert worden. Die jeweils geringsten Konzentrationen wurden in dem Muster C14\_2 gemessen, in dem die Aushärtung mit 2 x 160 W/cm Quecksilberdampfstrahler erfolgt ist. Mit Ausnahme der Probe C14\_3 werden die PI-Konzentrationen wieder umso höher, je geringer die Strahlerleistung der Quecksilberdampfstrahler ist. In der Probe C14\_9, die nur noch mit 1 x 80 W/cm Quecksilberstrahler gehärtet wurde, ist die Konzentration an PI um ca. 30 bis 70 % höher als in der Probe C14\_2.



Muster	C14_2	C14_3	C14_4	C14_5	C14_9
Strahlerleistung	2 x 160 W/cm (Hg)	2 x 100 W/cm (Hg)	2 x 80 W/cm (Hg)	2 x 60 W/cm (Hg)	1 x 80 W/cm (Hg)

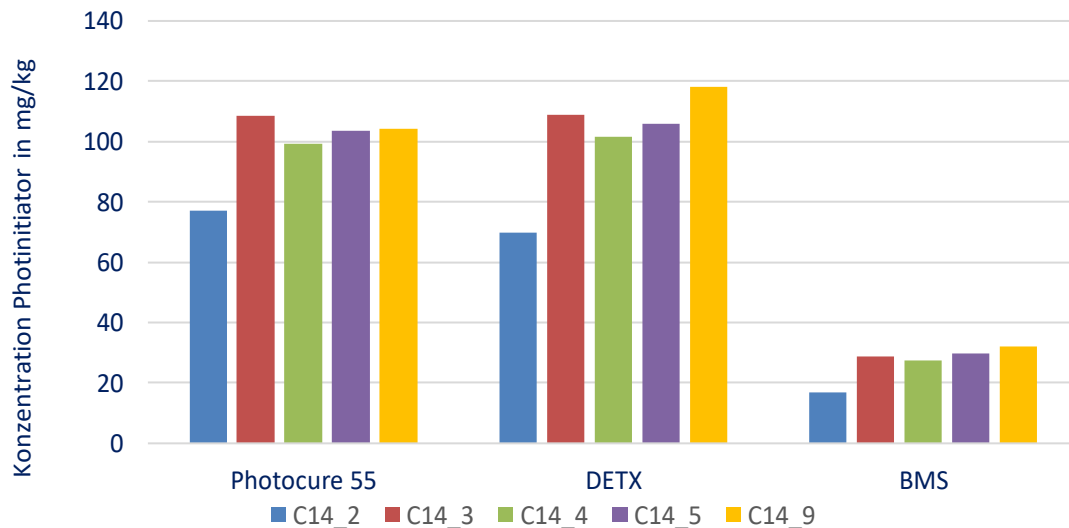


Abb. 3-6.9: Konzentration an PI in Druckmustern bei Variation der Strahlerleistung beim Druck mit einer Hg-UV-Druckfarbe

### 3.6.1.5 PI-Untersuchung UV lackierter Muster

Im Rahmen des vorliegenden Projekts sollte auch untersucht werden, in welchem Umfang Photoinitiatoren aus UV lackierten Mustern über das Altpapier Eingang in den Altpapierkreislauf finden können. Für diese Untersuchung wurden vom SID vier verschiedene Druckmuster auf dem gestrichenen Papier C hergestellt. Alle Muster wurden mit der konventionell (oxidativ) trocknenden Farbe 17 bedruckt und einmal ohne Lack und dann mit drei verschiedenen UV-Lacken (L1, L2, L3) beschichtet. Die Ergebnisse der anschließenden Photoinitiator-Untersuchungen sind in **Abb. 3-6.10** dargestellt.

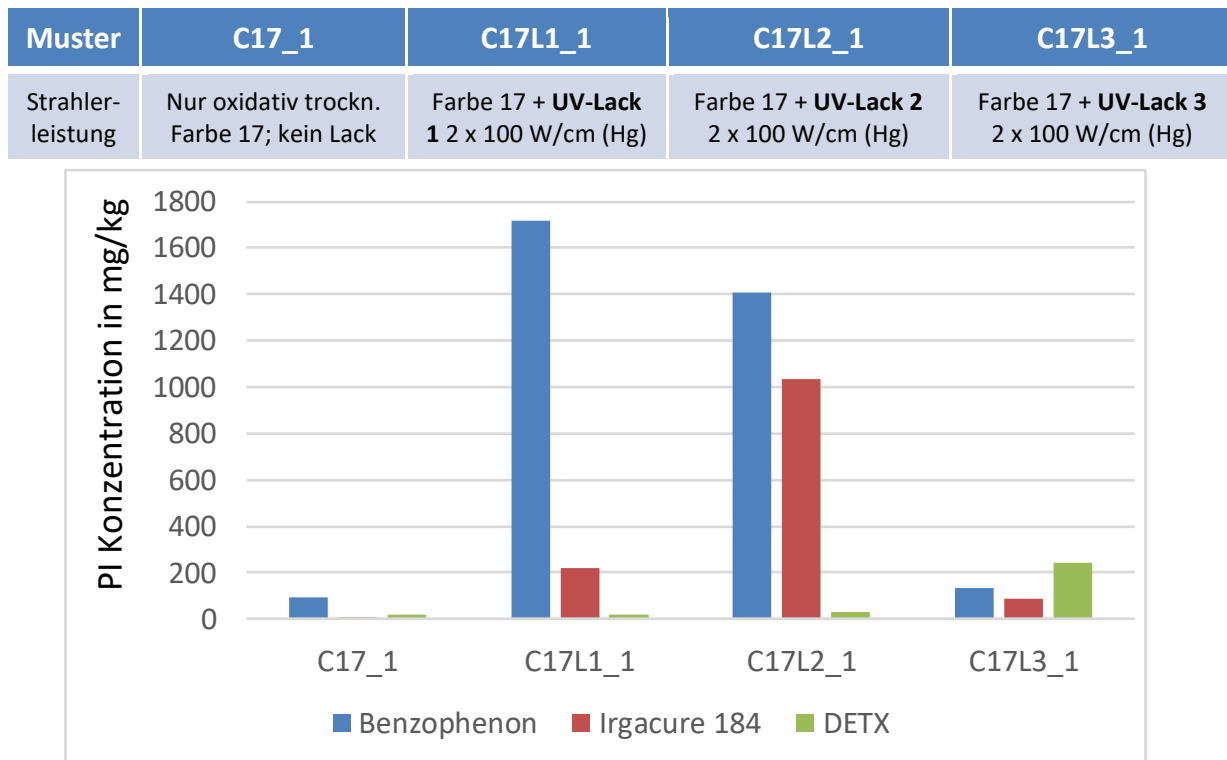


Abb. 3-6.10: Konzentration an PI in UV lackierten Druckmustern mit konventioneller Druckfarbe

In den lackierten Mustern C17L1\_1, C17L2\_1 und C17L3\_1 sind drei verschiedene Photoinitiatoren in teilweise sehr hohen Konzentrationen detektiert worden. Für zwei der drei Lacke wurden Benzophenon-Konzentrationen im Bereich von 1.400 mg/kg bzw. 1.700 mg/kg gemessen, das entspricht einer Konzentration von 0,14 bzw. 0,17 % der Gesamtmasse des Druckerzeugnisses (Papier + Druckfarbe). Das Druckmuster mit dem Lack 2 enthielt darüber hinaus noch mehr als 1.000 mg/kg Irgacure 184. Für das Muster mit dem Lack 3 wurden Photoinitiatorkonzentrationen ermittelt, die nur etwas höher waren als die in den UV-Druckmustern gemessenen Werte.

Das Muster C17\_1 sollte aufgrund der verwendeten Druckfarbe keine PI in nachweisbarer Menge enthalten. Offensichtlich ist es hier durch die teilweise sehr hohen PI-Konzentrationen in den anderen Lacken entweder beim Druck, beim Versand oder bei der Probenlagerung und chemischen Analytik zu einer Kontamination der Probe gekommen, so dass auch in dieser Probe geringe Mengen an Irgacure 184, DETX und höhere Mengen an Benzophenon nachweisbar waren. Insbesondere von Benzophenon ist bekannt, dass es aufgrund des hohen Dampfdruckes auch über die Gasphase an die Umgebung und andere Materialien abgegeben wird.

In einer weiteren Untersuchungsreihe wurde auf dem gestrichenen Papier B eine UV-Druckfarbe appliziert und mit zwei unterschiedlichen Strahlern gehärtet sowie ein Muster zusätzlich zu der UV-Druckfarbe mit einem UV-Lack versehen. Die Ergebnisse der PI-Untersuchungen sind in **Abb. 3-6.11** dargestellt.

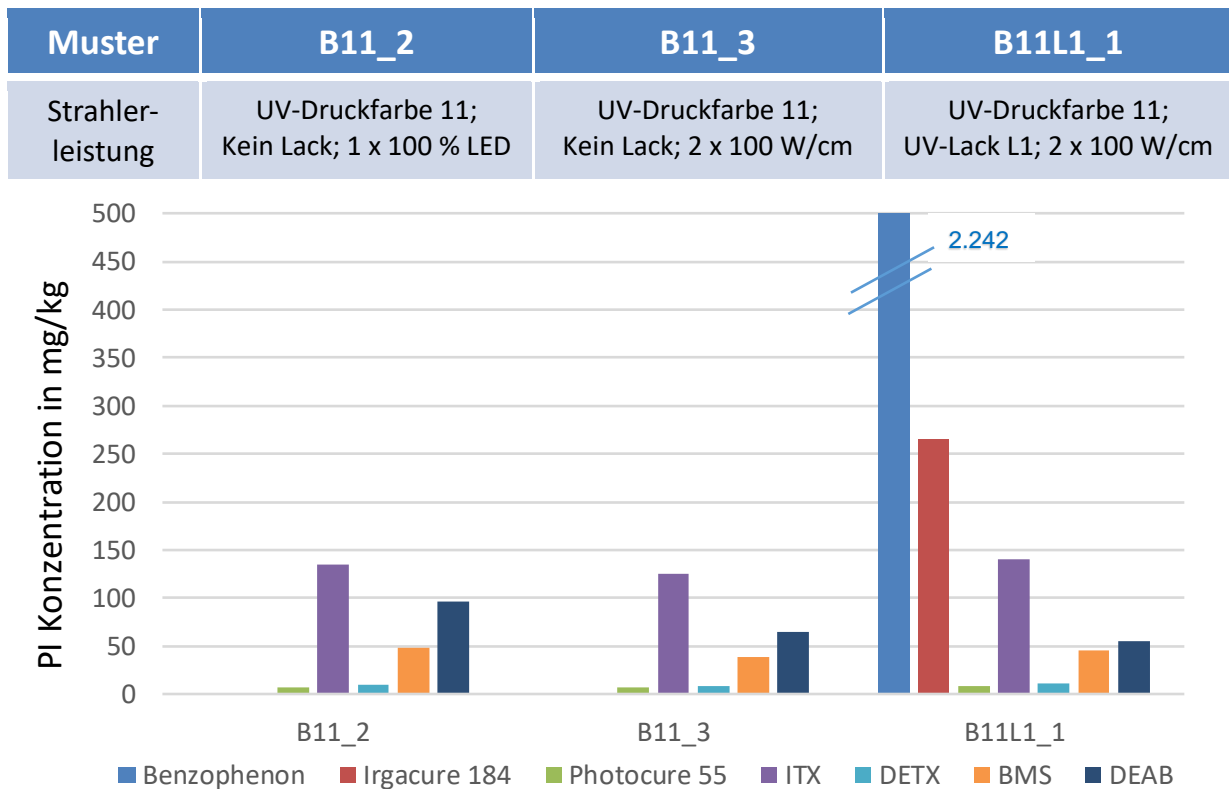


Abb. 3-6.11: Konzentration an PI in UV-Druckmustern mit und ohne UV-Lack

Die Muster B11\_2 und B11\_3 weisen messbare Konzentrationen an ITX, DEAB, BMS und in geringen Mengen auch Photocure 55 und DETX auf. Obwohl die Druckmuster in einem Fall mit LED-Strahlung (1 x 100 %; B11\_2) und im zweiten Fall mit Hg-Strahlern (2 x 100 W/cm; B11\_3) gehärtet wurden, ist die Zusammensetzung der verbliebenen PI nach der Härtung gut vergleichbar. Nach der Hg-Strahlung weist das Muster B11\_3 im Vergleich zu B11\_2 um ca. 10 - 30 % geringere Konzentrationen der einzelnen PI auf. In dem lackierten Muster B11L1\_1 finden sich dann die PI aus der UV-Druckfarbe genauso wie die hohen Konzentrationen an Irgacure 184 und insbesondere an Benzophenon aus dem UV-Lack L1.

Im Folgenden wurde auf dem gestrichenen Muster B die konventionelle Druckfarbe 18 appliziert und einmal ohne Lackierung und einmal nach UV-Lackierung (Lack L1) auf Photoinitiatoren untersucht. Die Ergebnisse sind **Abb. 3-6.12** zu entnehmen.

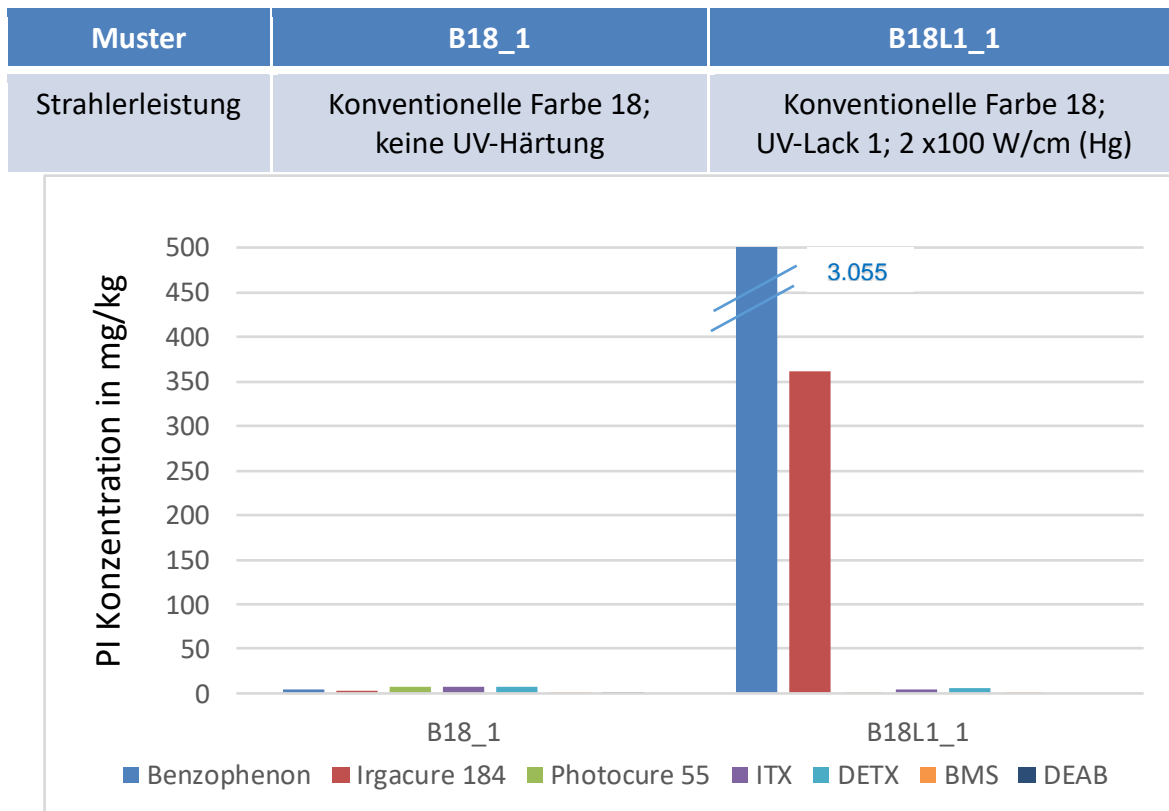


Abb. 3-6.12: Konzentration an PI in konventionellen Druckmustern mit und ohne UV-Lack

Auch in diesen Messungen bestätigen sich die sehr hohen Konzentrationen der Photoinitiatoren Benzophenon und Irgacure 184 in dem UV-Lack L1. Messungen zur Schichtdicke der UV-Lacke L1, L2 und L3 zeigen für alle untersuchten UV lackierten Muster Werte zwischen 3 und 5  $\mu\text{m}$ , die auch in der Praxis üblich sind und teilweise noch übertroffen werden.

### 3.6.1.6 Untersuchung zur Entfernung von Photoinitiatoren während der Altpapieraufbereitung (Zerfaserung und Deinking)

Für die weitere Betrachtung zu möglichen Photoinitiatoreinträgen in den Altpapierkreislauf ist zu klären, inwieweit PI durch den Deinkingprozess aus dem Faserkreislauf ausgeschleust werden. Für diese Untersuchungen wurden gezielt Druckmuster ausgewählt, die für mindestens einen Photoinitiator Konzentrationen im Druckmuster von 10 mg/kg aufweisen. Bei geringerer Fracht an PI im Druckmuster wird man nach der Zerfaserung im undeinkten Stoff und vor allem nach der Flotation im deinkten Stoff keine messbaren Konzentrationen an PI über der Bestimmungsgrenze finden. **Abb. 3-6.13** zeigt die Systematik der verwendeten Proben für diese Untersuchungsreihe. Zusätzlich zu den UV bedruckten Mustern wurden die in der Untersuchung nach

INGEDE-Methode 11 ohnehin vorgesehenen Nutschenblätter nach Alterung, Zerfaserung und Lagerung vor der Flotation (UP-Proben) und nach der Flotation (DP-Proben) untersucht.

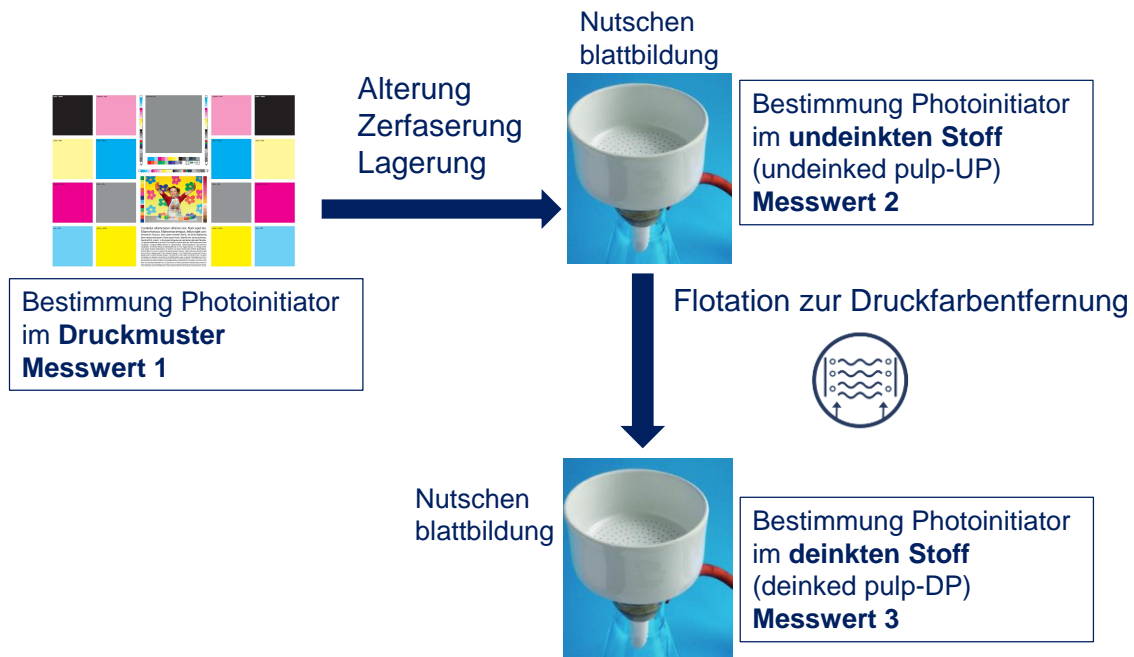


Abb. 3-6.13: Probenahme für die Untersuchungen der Photoinitiatorentfrachtung während der Deinkingversuche nach INGEDE-Methode 11

Mit diesem Untersuchungsablauf wird nicht bestimmt, wie groß der Anteil an PI ist, der entweder echt gelöst oder an Feinstoffe gebunden in das Prozesswasser übergeht oder im weiteren Verlauf im Rejekt zu finden ist. Ziel dieser Untersuchungen war ausschließlich die Klärung der Entfrachtung der Photoinitiatoren aus dem Faserstoff als Ausgangsstoff für die neue Produktion von Recyclingpapieren (und –karton).

In Abbildung 3-6.14 ist der Verlauf der Photoinitiatorkonzentration in der Reihe UV-Druckmuster (Original) – Undeinked Pulp – Deinked Pulp an einigen gestrichenen und ungestrichenen Mustern dargestellt. Exemplarisch wurde für diese Untersuchungen DETX ausgewählt, da dieser Photoinitiator die höchsten Konzentrationen in den UV-Druckmustern aufweist, so dass die Entfrachtung quantitativ gut nachvollziehbar ist.

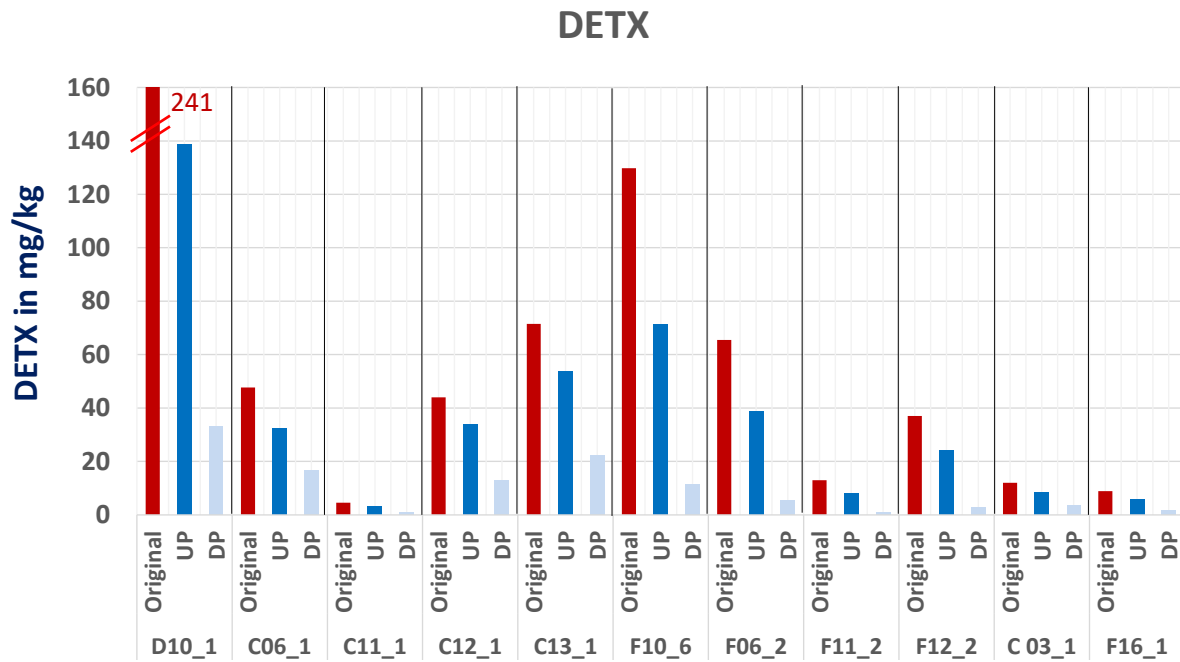


Abb. 3-6.14: Entfrachtung von PI durch das Deinken nach INGEDE-Methode 11 am Beispiel von DETX

In allen 11 untersuchten Mustern ist die starke Reduzierung des DETX-Gehaltes vom ursprünglichen Druckmuster zum deinkten Faserstoff zu erkennen. Bereits nach Alterung, Zerfaserung und Stapelung ist ein erheblicher Anteil des Photoinitiators nicht mehr im Faserstoff nachweisbar (UP-Proben). Mit der Flotation ist eine weitere deutliche Abnahme der PI-Konzentration verbunden (DP-Proben). In **Tab. 3-6.5** sind die Messwerte für die DETX-Entfrachtung in den Papiermustern auf Papier C und F zusammengefasst.

Tab. 3-6.5: DETX-Reduzierung von gestrichenen (Papier C) und ungestrichenen Papieren (Papier F) während des Deinkingprozesses

Muster	DETX-Konzentration im Druckmuster in mg/kg	Entfrachtung des Faserstoffs durch <b>Zerfaserung</b> um % (Orig. Druckm. - UP / Konz. Orig. Druckm.) x 100 %	Entfrachtung des Faserstoffs durch <b>Flotation</b> um % (UP - DP / UP) x 100 %	Konzentr. Vergleich vorher/ nachher <b>Reduzierung</b> auf % (DP/ Orig. Druckmuster) x 100 %
C03_1	12,0	30,0	55,9	30,8
C06_1	47,7	32,3	48,6	34,8
C11_1	4,6	32,6	64,5	23,9
C12_1	44,0	23,2	61,2	29,8
C13_1	71,5	24,9	58,8	30,9
F10_6	129,8	45,0	84,0	8,8
F06_2	65,5	40,6	85,9	8,4
F11_2	13,0	38,4	86,2	8,5
F12_2	37,0	34,9	88,4	7,6
F16_1	8,9	34,8	72,4	18,0

Die Auswertung der Messwerte zeigt Unterschiede bei den gestrichenen und ungestrichenen Druckmustern. Die Zerfaserung bringt bei den gestrichenen Mustern eine Reduzierung des DETX-Gehaltes zwischen 25 und 33 %. Bei den ungestrichenen Mustern wird mit Entfrachtungsraten zwischen 35 und 45 % bereits in diesem ersten Schritt deutlich mehr DETX aus dem Faserstoff entfernt. Noch deutlicher sind die Unterschiede bei der DETX-Entfrachtung durch die Flotation. Im Vergleich zu den 49 bis 65 % Entfrachtung bei den gestrichenen Mustern liegt die Reduzierung bei den ungestrichenen Mustern mit 72 bis 88 % signifikant höher.

Als wahrscheinliche Ursache für diese Unterschiede in der Entfernung der Photoinitiatoren wird der in den Mustern verbleibende Aschegehalt (hohe spezifische Oberfläche) betrachtet. Dabei lag der Aschegehalt der bedruckten Papiermuster C vor der Zerfaserung bei 50,6 %, bei den bedruckten Papiermustern F deutlich geringer bei ca. 35,7 %. In **Tab. 3-6.6** sind die Aschegehalte der in Tab. 3-6.5 betrachteten Proben dargestellt und in **Abb. 3-6.15** graphisch ausgewertet.

Tab. 3-6.6: Aschegehalte der Proben zur Untersuchung der Entfrachtung der PI während des Deinkingprozesses (C gestrichen; F ungestrichen)

Papiermuster	Aschegehalt UP in %	Aschegehalt DP in %	Verbleibende Konz. an DETX im Vergl. zum Original in % (C DETX, DP : C DETX, Original) x 100 %
C03_1	51,3	44,3	30,8
C06_1	49,6	44,2	34,8
C11_1	49,0	41,6	23,9
C12_1	50,5	37,9	29,8
C13_1	50,5	43,7	30,9
F10_6	34,9	32,7	8,8
F06_2	33,7	29,4	8,4
F11_2	33,5	29,9	8,5
F12_2	34,3	28,7	7,6
F16_1	35,6	30,8	18,0

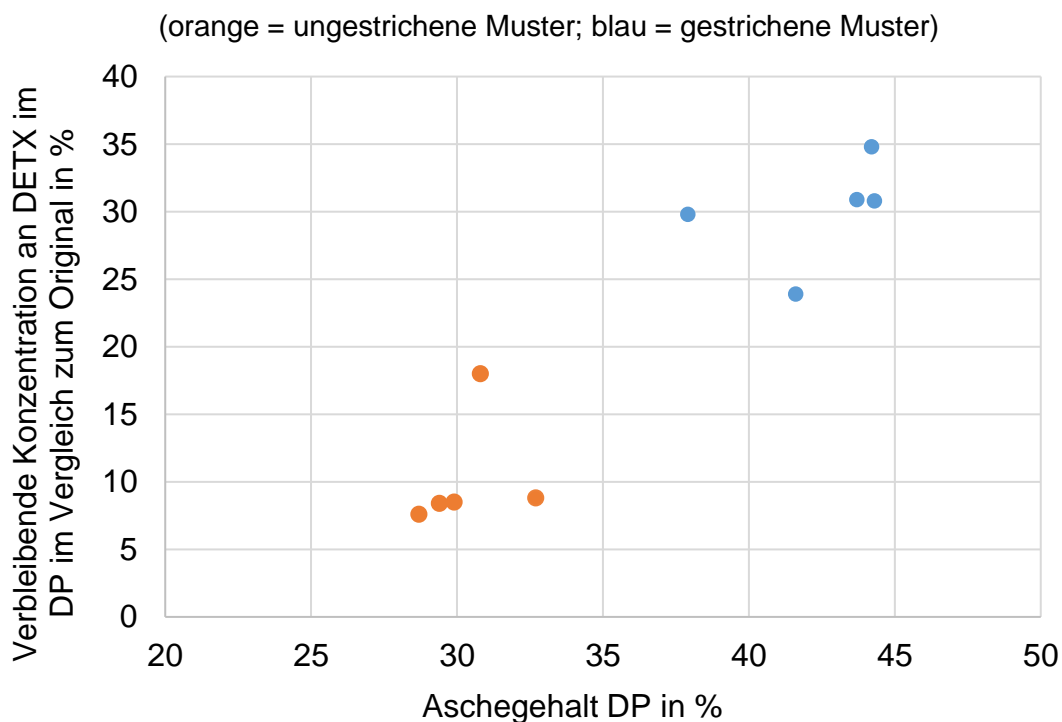


Abb. 3-6.15: Verbleibende Konzentration an DETX im deinkten Faserstoff im Vergleich zum Original Druckmuster in Abhängigkeit vom Aschegehalt

Wie aus Abb. 3-6.15 ersichtlich, sind die prozentual nach dem Deinken noch vorhandenen DETX-Konzentrationen bei den ungestrichenen Mustern (orange) mit den geringeren Aschegehalten deutlich kleiner als bei den gestrichenen Mustern mit den höheren Aschegehalten (blau).



Bei den ungestrichenen Mustern sind im Vergleich zum Original-Druckmuster im Faserstoff nach dem Deinken nur noch 8 bis 9 %, in einem Fall 18 % der DETX-Konzentration enthalten. Bei den gestrichenen Mustern sind nach dem Deinken dagegen noch 24 bis 31 % der ursprünglichen DETX-Konzentration im Faserstoff messbar.

Eine weitere Untersuchungsreihe zur Reduzierung der PI ist mit den Druckmustern mit Variation der Strahlungs dosis (C14\_2 bis C14\_9) vorgenommen worden. Dabei war zu prüfen, ob die Strahlungs dosis Einfluss auf die Entfrachtung der PI hat. Die Ergebnisse sind in **Abb. 3-6.16** zusammengefasst.

Muster	C14_2	C14_3	C14_4	C14_5	C14_9
Strahlerleistung	2 x 160 W/cm (Hg)	2 x 100 W/cm (Hg)	2 x 80 W/cm (Hg)	2 x 60 W/cm (Hg)	1 x 80 W/cm (Hg)

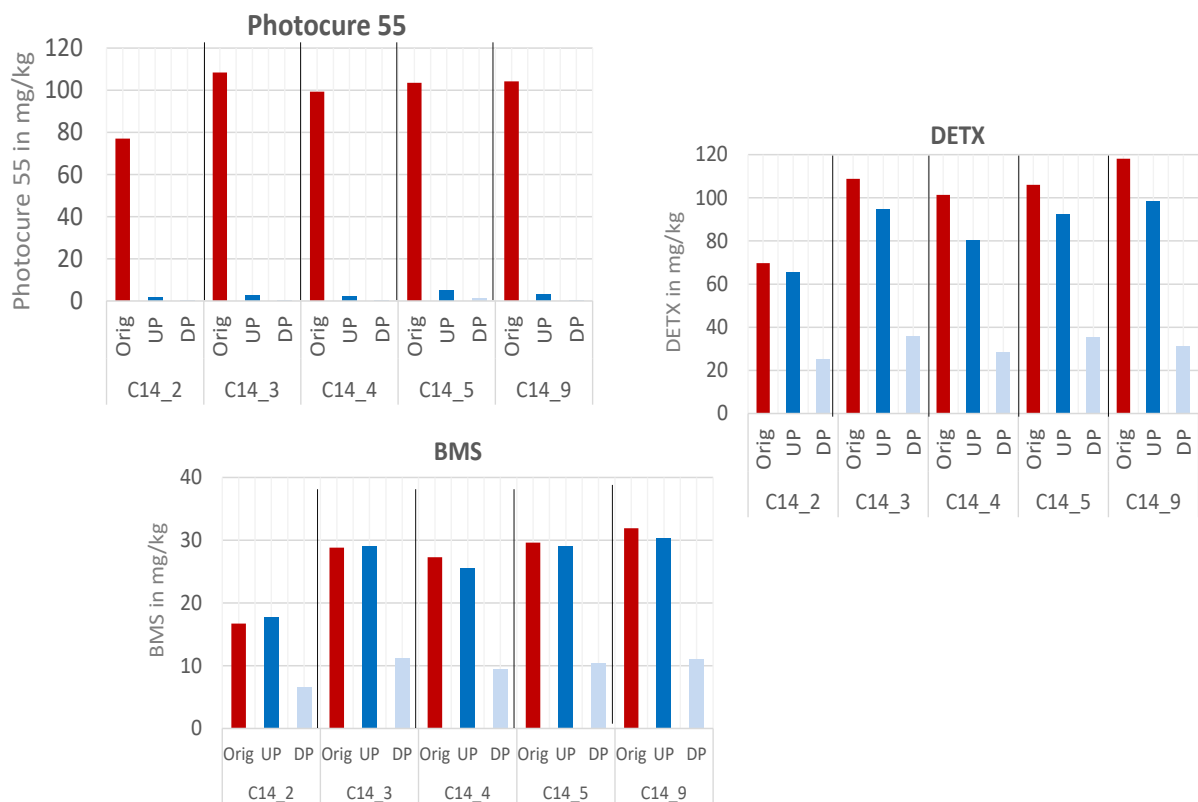


Abb. 3-6.16: Reduzierung der PI Photocure 55, DETX und BMS in den Proben C14\_2 bis C14\_9 unter Variation der Strahlerleistung

Bei der Bewertung der Ergebnisse fällt zunächst auf, dass sich Photocure 55 durch den Deinkingprozess offensichtlich (nahezu) vollständig aus dem Faserstoff entfernen lässt. Beim Photocure 55 sind in allen Proben schon nach der Zerkleinerung nur noch 2 % bis 3 % der Ausgangskonzentration enthalten. Nach der Flotation war in keiner der untersuchten Proben eine Konzentration oberhalb der Bestimmungsgrenze von 1,0 mg/kg erkennbar. Dagegen sind die PI DETX und BMS auch nach der Flotation noch in nennenswerten Konzentrationen im Nutschenblatt zu finden. Diese Ergebnisse sind mit den bereits in Abb. 3-6.12 und Tab. 3-6.5 vorgestellten Ergebnissen in Teilen

vergleichbar. Das DETX wird bereits durch die Zerkleinerung bis zu 20 % entfernt, das BMS weist dagegen in den Nutschenblättern nach der Zerkleinerung (UP-Proben) gleich hohe Konzentrationen auf wie die Original-Druckmuster. Nach der Flotation sind beim DETX noch ca. 25 % bis 30 % der ursprünglichen Konzentration im Druckmuster messbar, bei BMS sind es ca. 33 % bis 40 %.

Betrachtet man die chemische Struktur der in diesem Projekt untersuchten UV PI, so stellt man fest, dass hier sowohl Hydroxyacetophenone, Benzophenone, Thioxanthere vertreten sind, als auch einige wenige Ester. Die chemischen Strukturformeln der in der letzten Untersuchungsreihe quantifizierten PI Photocure 55, DETX und BMS sind **Abb. 3-6.17** dargestellt.

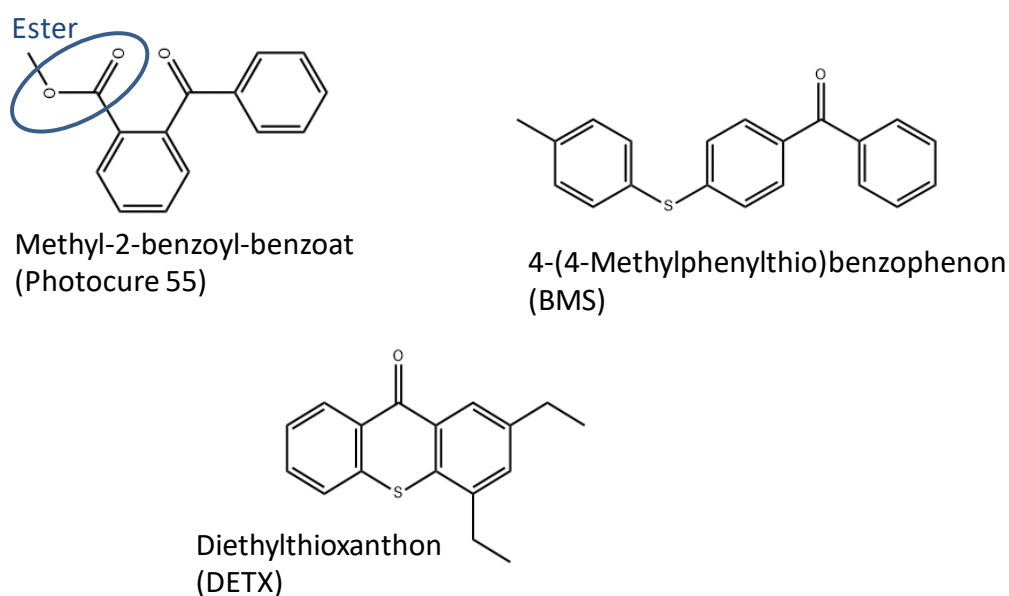


Abb. 3-6.17: Strukturformeln der PI Photocure 55, DETX und BMS

Diese Stoffe unterscheiden sich in ihrer Wasserlöslichkeit und Polarität teilweise um mehrere Zehnerpotenzen. Die chemisch-physikalischen Daten sind **Tab. 3-6.7** zu entnehmen.

Tab. 3-6.7: Wasserlöslichkeit und Octanol-Wasserverteilungskoeffizient für untersuchte Photoinitiatoren

Photoinitiator	CAS	Wasserlöslichkeit	log Pow
Methyl-2-benzoylbenzoat (Photocure 55)	606-28-0	117,7 mg/l (20 °C)	2,8 (25 °C)
4-(4-Methylphenylthio)- Benzophenon (BMS)	83846-85-9	7,4 µg/l (20 °C)	5,9 (30 °C)
Diethylthioxanthon (DETX)	82799-44-8	8 µg/l (25 °C)	6,5 (20 °C)

Photocure 55 (Methyl-2-benzoylbenzoat) gehört ebenso wie Padimate O (2-Ethylhexyl 4-(dimethylamino)benzoat) und das Ethyl-4-(Dimethylamino)benzoat (EDB) zu den Benzoessäureestern, die sich gegenüber den Benzophenonderivaten und den

Thioxanthonen durch eine höhere Polarität und vor allem eine deutlich bessere Wasserlöslichkeit bereits im neutralen pH-Bereich auszeichnen. Im alkalischen Milieu, wie bei der Zerfaserung im Rahmen des Deinkingprozesses (pH = 9 bis 10) können die Benzoessäureester zudem alkalisch gespalten werden, so dass sie in der ursprünglichen chemischen Zusammensetzung in der Faserstoffsuspension nicht mehr messbar sind. Dagegen leiten sich Diethylthioxanthon (DETX) und 4-(4-Methylphenylthio)-Benzophenon (BMS) wie die meisten anderen Norrish I und Norrish II-Photoinitiatoren von  $\alpha$ -Hydroxy-,  $\alpha$ -Alkoxy- oder  $\alpha$ -Amino-Arylketonen ab, die keine Estergruppierung enthalten und schwer wasserlöslich sind.

DETX und BMS gehen diese Reaktionen nicht ein. Sie sind unter den alkalischen Bedingungen der Zerfaserung als nahezu chemisch inert anzusehen. Ihre Entfrachtung kann also im Wesentlichen nur physikalisch erfolgen, also durch Austrag der Faser- und Füllstoffe, an deren Oberfläche sie adsorbiert sind.

Auch für die UV lackierten Druckmuster C17L1\_1, C17L2\_1 und C17L3\_1 (siehe auch Abb. 3-6.10) wurden Untersuchungen zur Entfrachtung der PI während des Deinkingprozesses durchgeführt. In **Abb. 3-6.18** sind jeweils die Konzentrationen der PI im Original-Druckmuster dargestellt, die Säulen rechts daneben zeigen jeweils die Konzentration der PI nach Zerfaserung / vor der Flotation (undeinked pulp UP) sowie nach der Flotation nach INGEDE-Methode 11 im deinkten Faserstoff (DP).

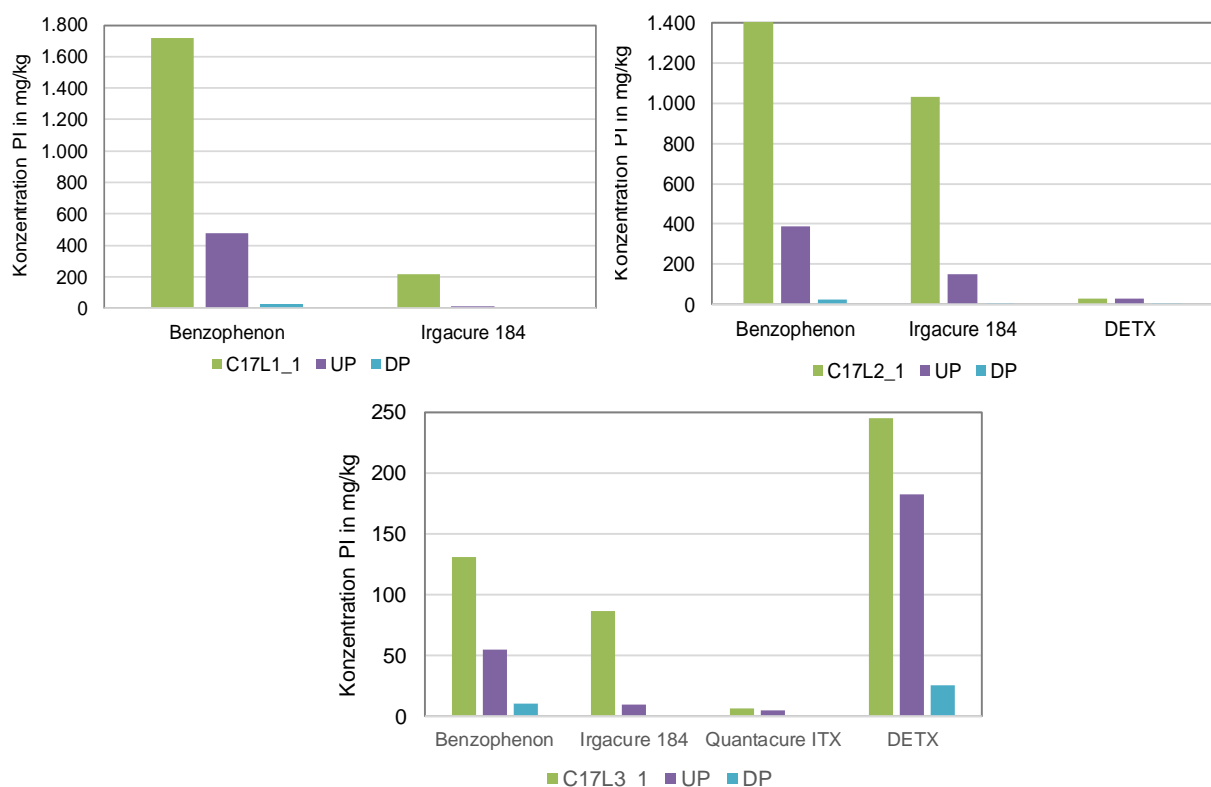


Abb. 3-6.18: Reduzierung der PI im Deinkingprozess bei UV-lackierten Mustern

Wie Abb. 3-6.18 zu entnehmen ist, ist ein großer Teil der hohen Konzentrationen an Benzophenon und Irgacure 184 in den Druckmustern mit den UV-Lacken L1, L2 und

L3 in dem Nutschenblatt vor der Flotation nicht mehr enthalten. Für das Benzophenon ist schon durch die Alterung der Proben bei 60 °C über 72 Stunden von einem nennenswerten Austrag durch Verdampfung auszugehen. Aber auch die alkalische Zerkleinerung mit Tensideinsatz kann zu einer Solubilisierung der Photoinitiatoren führen, so dass diese bei der Nutschenblattbildung mit dem Filtrationswasser ausgebracht werden. Die Konzentration an Benzophenon im UP-Nutschenblatt beträgt nur noch ca. 30 – 40 % im Vergleich zu der Konzentration im Original UV-lackierten Druckmuster. Nach der Flotation sind nur noch sehr geringe Restkonzentrationen im deinkten Faserstoff messbar, die Entfrachtungsrate nach dem Deinkingprozess liegt bei den UV lackierten Mustern für alle Photoinitiatoren bei 90 – 98 %.

Bei allen Untersuchungen zur Entfrachtung der Photoinitiatoren im Kap. 3.6.1.6 ist zu berücksichtigen, dass die Deinkingversuche im Labor mit demineralisiertem Wasser durchgeführt werden. In der Altpapieraufbereitung in der Praxis werden für die Zerkleinerung und Verdünnung Wasserqualitäten mit unterschiedlichen Mengen an Prozesswasser (Kreislaufwasser) eingesetzt, die bereits Photoinitiatoren enthalten (können). Durch die Gleichgewichtseinstellung der Konzentrationen zwischen Faserstoff und Prozesswasser ist von einer geringeren Entfrachtung in der Praxis im Vergleich zu den Laboruntersuchungen auszugehen.

### **3.6.2 Untersuchung sonstiger migrierfähiger Inhaltsstoffe**

#### **3.6.2.1 Durchführung der Untersuchung der leicht- und mittelschwerflüchtigen Stoffe mittels Thermodesorption-GC/MS**

Die Untersuchung auf sonstige migrierfähige Inhaltsstoffe aus den bedruckten Papieren und den Nutschenblättern aus dem Deinkingprozess wird in Anlehnung an das Untersuchungsverfahren der DE-UZ 14a, Anhang B „Verfahren zur Prüfung des Emissionspotentials flüchtiger organischer Verbindungen aus Kopierpapier für die Vergabe des Blauen Engels“ durchgeführt. Im Unterschied zu der dort beschriebenen Untersuchungsmethode wird am PMV kein Thermoextraktor, sondern eine Thermodesorptionseinheit zur Überführung der flüchtigen Stoffe aus dem Papier in das chromatografische System genutzt.

Das Verfahren beruht auf der Entnahme eines Papierstreifens mit einer Masse von  $13 \pm 1$  mg aus der zu untersuchenden Probe, der dann mittels Pinzette in ein Glasröhrchen überführt wird. Dieses Glasröhrchen wird anschließend über eine Dauer von 5 Minuten mit einem konstanten Heliumfluss bei 180 °C durchströmt und die dabei freigesetzten flüchtigen Substanzen in einer Kühlfalle (-150 °C) angereichert. Nach Abschluss dieses Schrittes wird die Kühlfalle sehr schnell aufgeheizt und die enthaltenen Stoffe gelangen zusammen in die chromatografische Säule, wo sie entsprechend ihrer Wechselwirkungen zur stationären und polaren Phase aufgetrennt und mittels massenselektivem Detektor identifiziert und quantifiziert werden. Die genauen Angaben zu der Messmethode sind in Anhang 7 beschrieben.

Die Entnahme der Proben aus dem UV-Druckmuster ist in **Abb. 3-6.19** dargestellt. Durch die limitierte Probemenge in den Thermodesorptionsröhrchen (13 mg) kann nur ein kleiner Ausschnitt aus dem jeweiligen Muster untersucht werden. Dadurch ist es schwieriger, repräsentative und vergleichbare Proben aus den Druckmustern zu bekommen. Im vorliegenden Fall wurde jeweils links und rechts aus dem Farbverlaufsbalken ein Streifen der vorgegebenen Größe ausgeschnitten und damit jedes Druckmuster in Doppelbestimmung analysiert. Dadurch konnte eine unter den Druckmustern vergleichbare Druckfarbenbelegung der Proben gewährleistet werden. Papierausschnitte mit sowohl bedruckten als auch unbedruckten Bereichen in einer Probe wurden nicht entnommen, da bei den VOC-/SVOC-Untersuchungen mit großen Schwankungen zu rechnen ist.



Abb. 3-6.19: Entnahme der Analysenproben zur Thermodesorptionsbestimmung (Unter dem Bild sind die jeweils links und rechts entnommenen Probenausschnitte dargestellt.)

Im Vergleich zu der in Kapitel 3.6.1 beschriebenen Untersuchung auf PI im Lösemittel-extrakt werden bei der Analyse der flüchtigen Stoffe nur 13 mg je Probe eingewogen (im Vergleich zu 2,5 g bei den Untersuchungen auf PI). Außerdem werden bei der Bestimmung der PI im Lösemittel-extrakt durch die Übersichtung mit dem Lösemittel, die 24-stündige Lagerung und abschließende Ultraschallbehandlung weitere Verfahrensschritte zur vollständigen Extraktion der Analyten aus dem Muster durchgeführt, die auch zu einer sehr guten Homogenisierung der Proben führen. Dadurch sind die Schwankungen in den Messwerten bei der Lösemittel-extraktion der Druckmuster deutlich geringer. Für die UP- und DP-Muster wurde analog verfahren.

Mit dieser Untersuchungsmethode können in erster Linie die Summenparameter VOC und SVOC (bzw. die Rechengrößen TVOC und TSVOC, die dem Toluoläquivalent dieser Stoffe entsprechen) bestimmt werden. Darüber hinaus kann jeder einzelne Peak durch Vergleich des Massenspektrums mit Spektrenbibliotheken bzw. definiert zugesetzten Einzelstoffen auf seine chemische Zusammensetzung untersucht werden. Dieses Verfahren ist allerdings sehr aufwendig und bei Materialien auf Zellulosebasis mit zahlreichen Abbau- und Reaktionsprodukten aus dem Holzaufschluss, den natürlichen Holzinhaltsstoffen und diverser Abbauprodukte, oft nicht zielführend, wenn man nicht nach einem konkreten Stoff sucht.

Als VOC-Stoffe (leicht flüchtig) sind dabei die Stoffe definiert, die zwischen den beiden Alkanen Hexan (C<sub>6</sub>) und Hexadecan (C<sub>16</sub>) (einschließlich dieser beiden Stoffe) im Chromatogramm auftreten. SVOC-Stoffe sind die etwas schwerer flüchtigen Stoffe, die nach Hexadecan (C<sub>16</sub>) bis Docosan (C<sub>22</sub>) eluieren. Die Kalibrierung erfolgt über mit Tenax gefüllte und mit definierten Mengen an Toluol und den Alkanen versehene Desorptionsröhrchen.

In **Abb. 3-6.20** ist exemplarisch ein Chromatogramm aus der Bestimmung der flüchtigen Stoffe in diesem Projekt dargestellt.

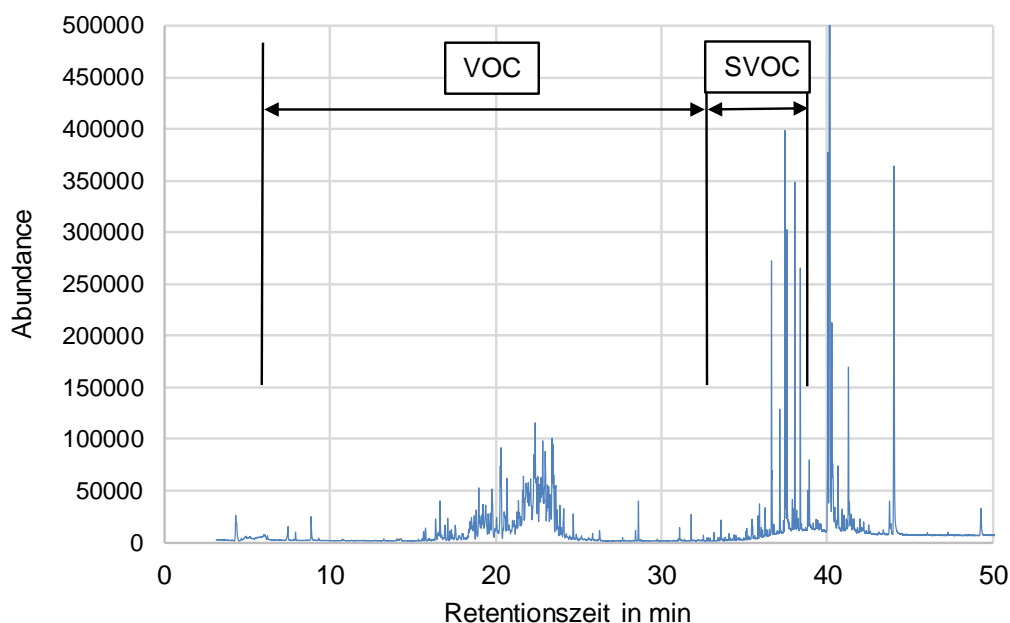


Abb. 3-6.20: Beispiel-Chromatogramm für die Bestimmung flüchtiger organischer Stoffe (VOC, SVOC) in Papieren und Nutschenblättern nach DE-UZ 14a, Anhang B

### 3.6.2.2 Ergebnisse der Analyse migrierfähiger Inhaltsstoffe

Für die Untersuchung der flüchtigen organischen (migrierfähigen) Stoffe wurden verschiedene Druckmuster mit Variation der Strahlungsdosis und die dazugehörigen UP- und DP-Blätter ausgewählt. In **Tab. 3-6.8** sind die Messwerte der Muster A03\_1 bis A03\_5 zusammengefasst. Die roten Zeilen beinhalten jeweils die Messwerte der Original-Druckmuster.

Tab. 3-6.8: Messergebnisse für die Konzentrationen an VOC- und SVOC-Stoffen (angegeben als Summenparameter TVOC/TSVOC) in Druckmustern auf gestrichenem Papier A und dazugehörigen UP- und DP-Mustern

		<b>TVOC</b>	<b>TSVOC</b>
		mg/kg TS	mg/kg TS
A03_1	Original	212	86
2 x 100 W/cm (Hg)	UP	207	135
	DP	59	45
A03_2	Original	164	100
1 x 100 % LED	UP	246	158
	DP	30	48
A03_3	Original	133	83
1 x 80 % LED	UP	482	486
	DP	46	59
A03_4	Original	151	101
1 x 60 % LED	UP	171	166
	DP	53	44
A03_5	Original	154	117
1 x 40 % LED	UP	216	219
	DP	35	45

In Tab. 3-6.8 sind die Druckmuster von oben nach unten in Richtung vom hohen zum geringeren Energieeintrag bei der UV-Härtung angeordnet. Die Probe A03\_1 sollte also aufgrund des stärkeren Energieeinsatzes und des breiten Wellenlängenbereichs des eingestrahlten Lichts eine bessere Vernetzung der Monomere und Oligomere der Druckfarbenrezeptur bewirken und damit die geringste Konzentration an VOC- und SVOC-Stoffen in dieser Reihe aufweisen, die Probe A03\_5 dementsprechend die höchste Konzentration.

Wie der Tabelle zu entnehmen ist, lässt sich weder für den VOC- noch für den SVOC-Bereich ein systematischer Gang in den Messwerten ableiten. Die jeweiligen Konzentrationswerte für die Summenparameter liegen in etwa auf gleichem Niveau. Dargestellt ist jeweils der Mittelwert der Doppelbestimmungen, wobei die beiden Einzelwerte Unterschiede bis zu 50 % aufwiesen. Betrachtet man den Verlauf der Konzentrationen in den UP- und DP-Proben, ist zu erkennen, dass die UP-Proben in



allen Fällen höhere Konzentrationen aufweisen als die Original-Muster. Dieser Effekt ist zunächst schwer zu erklären, da die Druckmuster vor dem Deinken bei 60 °C für 72 Stunden künstlich gealtert werden. Zumindest von den leichter flüchtigen organischen Stoffen (VOC) sollte ein signifikanter Teil nach der Wärmebehandlung verdampft sein. Dem steht allerdings der Prozess der Nutschenblattbildung entgegen, bei dem durch den auf dem Filter entstehenden Filterkuchen möglicherweise mehr organische Stoffe adsorbiert werden.

Die DP-Proben weisen in allen Fällen den geringsten Anteil an VOC- und SVOC-Stoffen auf. Im Vergleich zu den Original-Proben liegt der Anteil an SVOC-Stoffen bei ca. 30 bis 50 %. Für die Bestimmung der VOC-/SVOC-Stoffe in den UP- und DP-Blättern war davon auszugehen, dass die Messergebnisse der Doppelbestimmungen wegen der bereits erfolgten Homogenisierung dichter beieinander liegen. Allerdings sind die Nutschenblätter durch die lokalen und globalen Unterschiede in der Dicke der Blätter und dem damit verbundenen unterschiedlichen Rückhaltevermögen der organischen Stoffe an der Faseroberfläche auch heterogen zusammengesetzt. Insgesamt sind die Ergebnisse der Thermodesorptionsmessungen nicht sehr aussagefähig.

In der folgenden Untersuchungsreihe wurde die Druckfarbe 14 auf dem gestrichenen Papier C gedruckt und mit unterschiedlicher Strahlungsdosis (alle mit Hg-Strahler) gehärtet. Die Ergebnisse sind in **Tab. 3-6.9** dargestellt.

Tab. 3-6.9: Messergebnisse für die Konzentrationen an VOC- und SVOC-Stoffen (angegeben als Summenparameter TVOC/TSVOC) in Druckmustern auf gestrichenem Papier C und dazugehörigen UP- und DP-Mustern

		<b>TVOC</b>	<b>TSVOC</b>
		mg/kg TS	mg/kg TS
C14_2	Original	98	238
2 x 160 W/cm (Hg)	UP	52	111
	DP	29	46
C14_3	Original	121	325
2 x 100 W/cm (Hg)	UP	52	158
	DP	29	70
C14_4	Original	126	319
2 x 80 W/cm (Hg)	UP	64	208
	DP	26	71
C14_5	Original	142	391
2 x 60 W/cm (Hg)	UP	62	163
	DP	28	52
C14_9	Original	139	342
1 x 80 W/cm (Hg)	UP	56	175
	DP	27	61



Das Muster mit der höchsten Strahlungsdosis (C14\_2) steht oben in der Tabelle. Die darunter eingetragenen Muster sind mit sukzessive geringerem Energieeintrag gehärtet worden. Dementsprechend würde man beim Muster C14\_2 beim Vorliegen des am stärksten vernetzten Druckfarbenfilms die geringsten Konzentrationen an VOC- und SVOC-Stoffen erwarten. Trotz der Messunsicherheit (Differenzen in den beiden Einzelbestimmungen ca. 25 %) wird dieses Ergebnis beim Original-Druckmuster C14\_2 sowohl für die VOC- als auch für die SVOC-Konzentration bestätigt. Offensichtlich ist mit dem sehr hohen Energieeintrag von 2 x 160 W/cm (Hg) tatsächlich eine höhere Vernetzung der Monomere und Oligomere verbunden. Dieser Trend lässt sich aus den weiteren Ergebnissen in der Tabelle allerdings nicht ableiten. Unter Berücksichtigung der Messunsicherheit kann keine systematische Zunahme der VOC- und SVOC-Konzentrationen bei geringerer Strahlungsdosis festgestellt werden.

**Tab. 3-6.10** zeigt die Ergebnisse einer weiteren Untersuchungsreihe, bei der die Farbe 5 mit unterschiedlichen Energieeinträgen auf dem ungestrichenen Papier G gedruckt wurde.

Tab. 3-6.10: Messergebnisse für die Konzentrationen an VOC- und SVOC-Stoffen (angegeben als Summenparameter TVOC/TSVOC) in Druckmustern auf Papier G und dazugehörigen UP- und DP-Mustern

		<b>TVOC</b>	<b>TSVOC</b>
		<b>mg/kg TS</b>	<b>mg/kg TS</b>
G05_3	Original	26	126
1 x 100 % LED	UP	12	100
	DP	6	34
G05_4	Original	32	128
2 x 100 W/cm Hg	UP	16	133
	DP	7	43
G05_5	Original	29	140
2 x 60 W/cm Hg	UP	31	149
	DP	7	37

Die Konzentrationen an leicht flüchtigen VOC-Stoffen sind in der Papier-Farb-Kombination G05\_3 bis G05\_5 deutlich geringer als in den o. g. gestrichenen Mustern A03\_1 bis A03\_5 und C14\_2 bis C14\_9. Auch liegen die Messwerte der beiden Einzelbestimmungen, die der Mittelwertbildung zugrunde liegen, näher beieinander. Allerdings sind die Differenzen von ca. 20 bis 25 % sehr hoch im Vergleich zur Lösemittelextraktion der Druckmuster zur Bestimmung der PI. Aufgrund dieser Messunsicherheiten sind in den in Tab. 3-6.10 aufgeführten Messwerten sowohl für die VOC- als auch für die SVOC-Stoffe keine signifikanten Unterschiede in Abhängigkeit von der Strahlungsdosis feststellbar.

### **3.7 AP 7: Ableitung von Maßnahmen zur Optimierung von UV-Druck- und Lackierverfahren hinsichtlich Energieeinsatz, Aushärtung, Deinkbarkeit und Migration**

Mit Blick auf die Deinkbarkeit von UV-Drucken ist, wie bei allen Druckobjekten, das Zusammenwirken von Druckfarbe und Papier von entscheidender Bedeutung. Aus den vorliegenden Versuchsergebnissen sind folgende Schlussfolgerungen zu ziehen:

- Die Auswahl der richtigen, deinkingfreundlichen, UV-Druckfarben und UV-Lacke ist essentiell. Diese Farben sind durchaus am Markt verfügbar. Leider sind nicht alle UV-Farben und UV-Lacke ausreichend deinkbar.
- Alle weiteren Substratentscheidungen und Prozessbedingungen sind demgegenüber von untergeordneter Bedeutung.
- Ungestrichene Papiere erlauben üblicherweise eine bessere Deinkbarkeit der Druckprodukte.
- Der Verzicht auf Lackierungen und zu hohe Farbbelegung des Druckobjektes ist für die Deinkbarkeit vorteilhaft, aber nicht immer realisierbar. Soweit möglich sollte durch eine geeignete Farbseparation (Unbuntaufbau) die für das Erreichen des gewünschten Farbeindrucks tatsächlich benötigte Farbmenge so gering wie möglich gehalten werden.
- Die Einstellung der Bestrahlungsdosis sollte sich an anwendungstechnischen Gesichtspunkten und der Sicherstellung einer ausreichenden Aushärtung orientieren. Eine darüber hinaus gehende UV-Dosis hat keinen signifikanten Einfluss auf die Deinkbarkeit.

Bezüglich der Konzentration an UV-Photoinitiatoren können folgende Schlussfolgerungen gezogen werden:

- Der Einsatz toxikologisch bewerteter und mit spezifischen Migrationslimits versehenen Photoinitiatoren wie ITX und Benzophenon ist zwar für die Nutzung des grafischen Papierproduktes unkritisch, bei dem vorhersehbaren Eintrag der UV-Drucke in den Verpackungskreislauf aber problematisch.
- In Abhängigkeit vom Bedruckstoff (gestrichen/ungestrichen) und der chemischen Struktur der UV-Photoinitiatoren in den Druckfarben können in einigen wenigen Fällen (z. B. mit Estergruppierung im Molekül) bis zu 100 % des Photoinitiators während des Deinkingprozesses entfernt werden. In den meisten Fällen (Benzophenone, Thioxanthone,...) sind nach dem Deinking noch ca. 8 % bis 35 % der ursprünglichen Photoinitiatorkonzentration im deinkten Faserstoff nachweisbar. Damit ist das Flotationsdeinking eine wirksame Senke für PI im Altpapierkreislauf und für die Herstellung altpapierhaltiger grafischer Papierprodukte und Hygienepapiere gut geeignet. Gelangen die grafischen UV-Drucke in den Verpackungskreislauf für die Herstellung von Wellpappenrohpapieren oder Recyclingkartons, ist von einem nahezu vollständigen Eintrag der Photoinitiatorfracht in das Neupapier und von einer stetigen Anreicherung der

Stoffe im Verpackungskreislauf auszugehen. Dies ist insbesondere für UV-lackierte Papierprodukte mit dem hohen Gehalt an PI kritisch.

- Mit den unterschiedlichen Strahlungstechnologien und Energieeinträgen bei der UV-Härtung sind geringfügige Unterschiede in der Konzentration an Rest-Photoinitiatoren im Druckmuster verbunden. Allerdings bestätigen die Untersuchungen diesen Trend für einige Muster, für andere dagegen nicht. Auch für die Konzentration an sonstigen migrierfähigen Druckfarbenbestandteilen (Monomere, Oligomere oder andere flüchtige Stoffe) kann kein Vorteil einer Strahlungstechnologie im Vergleich zu anderen abgeleitet werden.

### 3.8 AP 8: Abschätzung und Modellierung der Auswirkung steigender UV-Druckmengen im grafischen Altpapier hinsichtlich Deinkbarkeit und Verbleib von Photoinitiatoren

#### 3.8.1 Auswirkungen auf die Deinkbarkeit

Der Anteil an Druckerzeugnissen, die mittels UV-Offsetdruck hergestellt werden, ist nach Aussage der Maschinenhersteller und Druckfarbenlieferanten in den letzten Jahren angestiegen. Aufgrund des hochwertigen Erscheinungsbildes und der breiten Variationsmöglichkeiten der optischen Eigenschaften von UV-ernetzbaren Systemen stehen dabei vor allem hochpreisige Magazine und (Werbe-) Drucksachen im Vordergrund. Durch die Entwicklung bzw. Verfügbarkeit leistungsfähiger UV-LEDs hat sich das Interesse der Druckereien gegenüber dem UV-Druck nochmals erhöht. Zitierfähige Quellen zur vergangenen und aktuellen Entwicklung des UV-Offsetdrucks im Bereich der grafischen Papierprodukte (Mengen, Umsätze oder Erlöse verkaufter UV-Druckprodukte, Anzahl und Kapazität von UV-Druckmaschinen o. ä.) liegen nicht vor. Daher können die aktuellen Produktionsmengen an UV-Druckerzeugnissen nur grob abgeschätzt werden. In **Abb. 3-8.1** sind die Produktionsvolumina in Millionen Euro verschiedener Druckverfahren auf Basis der europaweiten Verkaufszahlen im Vergleich der Jahre 2019 bis 2025 (Prognose) dargestellt.

Source  
Smithers

Note

constant price values show market data at 2020 prices, removing impact of inflation and exchange rate fluctuations from one year to the next.

FIGURE 7 European Printing & Printed Packaging Output by Process, 2019-2025f  
(€ million, constant 2020 prices & exchange rates)

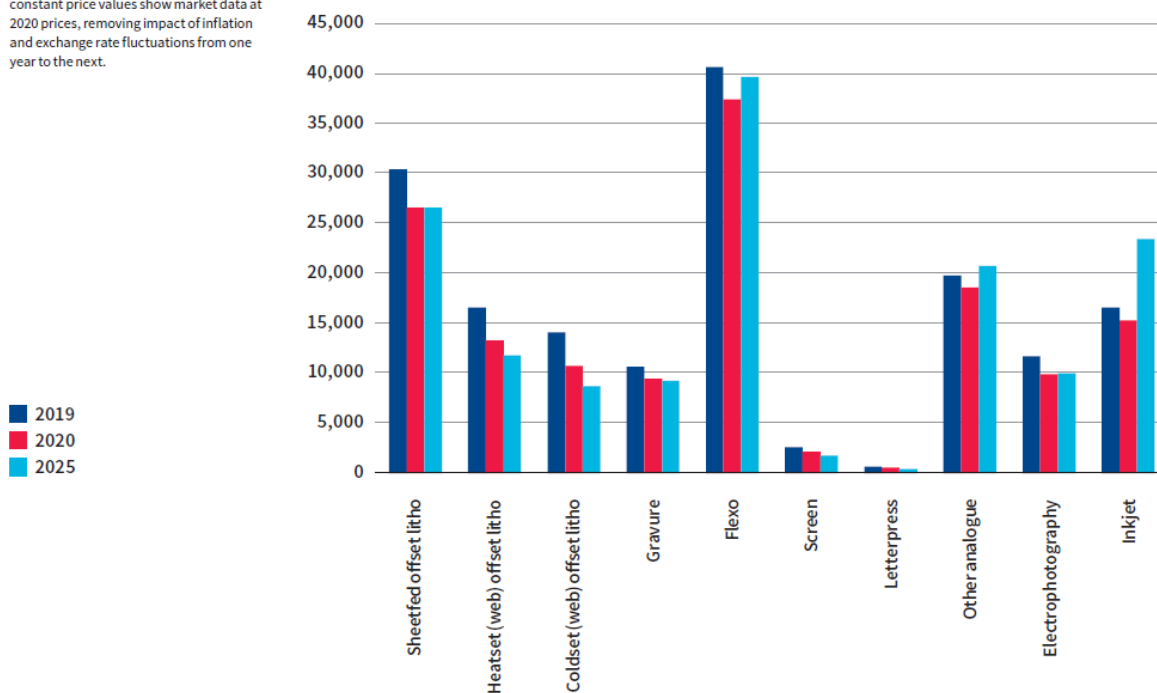


Abb. 3-8.1: Produktionsvolumen der verschiedenen Druckerzeugnisse in Europa<sup>43</sup>

Die in diesem Projekt betrachteten grafischen UV-Druckprodukte gehören zu der Kategorie „Sheetfed offset litho“, deren Verkaufserlöse von 2019 bis 2020 (möglicherweise auch durch Pandemieeinfluss) um ca. 10 % gesunken sind, aber auch

bis 2025 auf stabilem Niveau erwartet werden. Wie hoch der Anteil der grafischen Druckerzeugnisse im Vergleich zu den bedruckten Verpackungen in der Kategorie „Sheetfed offset litho“ ist, kann nur geschätzt werden. Für 2021 werden Produktionsvolumina für grafische Produkte von 60 Mrd. € und für Verpackungen und Etiketten von 85 Mrd. € prognostiziert (beides für den europäischen Raum).<sup>43</sup> Die Darstellung des Marktvolumens in € verzerrt die Darstellung der produzierten Mengen. Für Verpackungen lassen sich im Allgemeinen höhere Erlöse erzielen als für Akzidenzdrucke, so dass man ganz grob davon ausgehen kann, dass grafische Druckerzeugnisse und bedruckte Verpackungen in vergleichbaren Mengen hergestellt werden.

Nach Angaben der Farbhersteller beträgt der Anteil der UV-Farben für die grafischen Papierprodukte im interessanten Bogenoffset-Bereich (Sheetfed Offset) ca. 20 %. Der Anteil des Bogenoffsets am gesamten Marktvolumen der Druckverfahren beträgt nach Abb. 3-8.1 ca. 18 %, mit gleichbleibender Tendenz. Insgesamt resultieren demnach knapp 4 % der Druckprodukte aus dem grafischen UV-Bogenoffset. Außerdem fallen noch weiße Verpackungspapiere an, die mit UV-Farben bedruckt worden sind und zusammen mit dem grafischen Altpapier in den Deinkinganlagen ankommen. Die resultierenden 4 % UV-Druckerzeugnisse sind gut vergleichbar mit den Einschätzungen der Verarbeiter von grafischem Altpapier, die gegenwärtig von einem Anteil von ca. 5-7 % UV-Druckprodukten in der Altpapiermischung ausgehen. Ein zu hoher Anteil von schlecht deinkbaren UV-Druckprodukten, insbesondere im Altpapier von Druckereien, kann zu erheblichen Mengen an Ausschuss beim Recyclingprozess in der Papierherstellung führen. Grafische Papiere verlangen ein Mindestmaß an Sauberkeit und Weiße, nicht nur aus ästhetischen Gründen, sondern auch, um darauf z. B. gut lesbare QR- oder Barcodes abbilden zu können. Daher ist die gute Deinkbarkeit der in das Altpapierrecycling gelangenden Druckerzeugnisse von entscheidender Bedeutung für eine gute Qualität der hergestellten Recyclingpapierprodukte und eine hohe Wertschöpfung im Recyclingprozess.

Im Ergebnis der Untersuchungen in diesem Projekt lag der Anteil an schlecht deinkbaren UV-Druckmustern bei ca. 40 %. Wenn man diesen Anteil auf den gesamten Altpapierkreislauf hochrechnet, machen diese schlecht deinkbaren grafischen UV-Druckmuster aus dem Bereich UV-Bogenoffset damit ca. 1,5 % der gesamten bedruckten Altpapiere aus. Davon dürfte allerdings ein Teil noch in den Verpackungskreislauf gelangen, da auch Verpackungen im UV-Bogenoffset bedruckt werden. Steigerungspotential für UV-Druckfarben im Bogenoffset besteht weiterhin. Auch die Mengen an UV-Farben im Rollenoffset könnten langfristig steigen. Mit diesem Druckverfahren wird zwar deutlich mehr Papier bedruckt, allerdings wird die Heatset-Trocknung nur sehr langsam durch UV-härtende Systeme ersetzt (derzeit höchstens 1 % p.a., in 10 Jahren max. 5 %).

Betrachtet man die Auswirkungen des steigenden Anteils an UV-Druckprodukten im Altpapierkreislauf, kann aktuell davon ausgegangen werden, dass die Deinkbarkeit dieser Druckprodukte sich kontinuierlich verbessert. Bereits im Rahmen dieses

Projektes wurden einige gut deinkbare UV-Druckfarbensysteme und Kombinationen aus UV-Druckfarbe und Bedruckstoff Papier untersucht. Die Umstellung auf energie-reduzierte LE- bzw. LED-Strahlungshärtung ist offensichtlich kein Hindernis, gut deinkbare UV-Drucksysteme zu entwickeln. Auch in der Fachpresse und auf Fachveranstaltungen wurden in den letzten Jahren gut deinkbare UV-Druckmuster vorgestellt und verifiziert.<sup>27, 28</sup> Insofern ist auf der Grundlage der Untersuchungsergebnisse und der aktuellen Entwicklung in der Deinkbarkeit von UV-Druckerzeugnissen mittelfristig nicht von steigenden Problemen in der Deinkbarkeit von grafischem Altpapier mit dem prognostizierten durchschnittlichen Anteil an UV-Drucken auszugehen. Unabhängig davon sind einzelne Chargen von Altpapieren mit hohen Anteilen an UV-Drucken, die z. B. als Ausschuss aus einer Druckerei stammen, nach wie vor kritisch zu bewerten, insbesondere wenn es sich dabei um Drucke mit hoher Druckfarbenbelegung (stark farbig bedruckt) handelt.

### 3.8.2 Auswirkungen auf die Konzentration an Photoinitiatoren

Für die Überlegungen zum Verbleib von Restphotoinitiatoren im Altpapierkreislauf müssen verschiedene Szenarien betrachtet werden, die auf den Altpapier-Mengenströmen beruhen. In **Abb. 3-8.2** ist der aktuelle Altpapierkreislauf in Deutschland auf der Grundlage der Zahlen des VDP-Leistungsberichts 2020 dargestellt.<sup>44</sup>

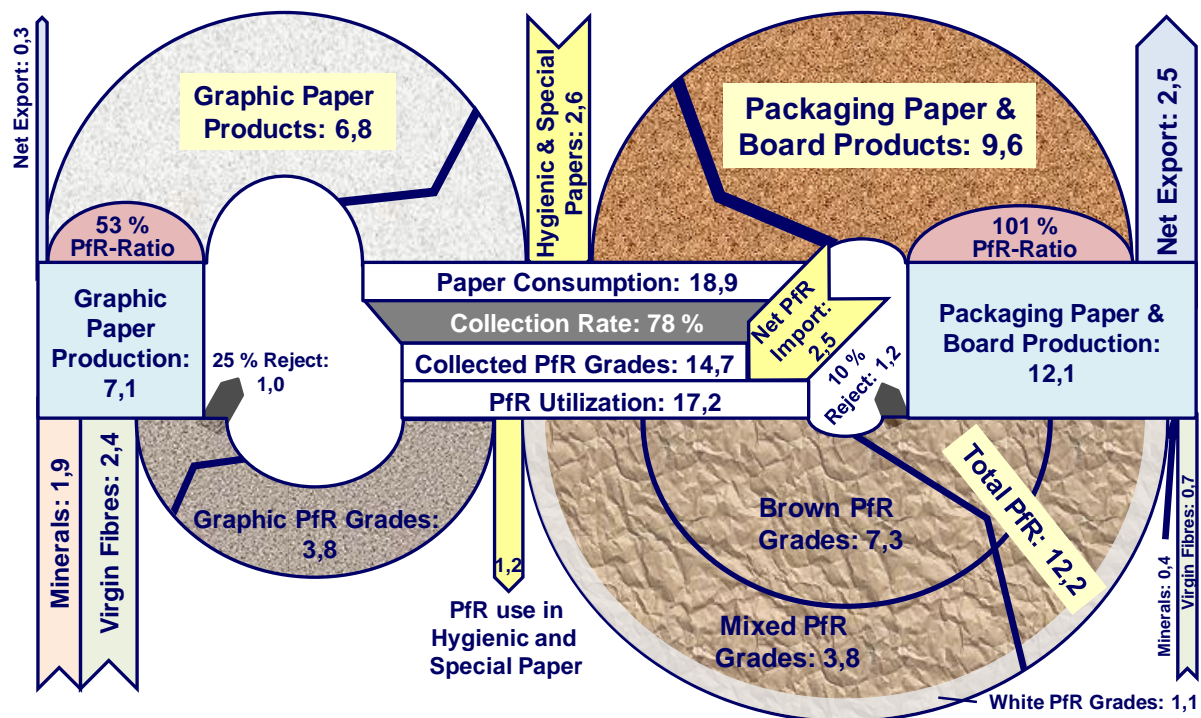


Abb. 3-8.2: Altpapierkreislauf in Deutschland für das Jahr 2019 (Alle Angaben in Mio. Tonnen); eigene Darstellung

Im vorliegenden Projekt wurden ausschließlich grafische UV-Druckmuster untersucht, und es gilt zu bewerten, wie sich steigende Mengen an UV-Drucken mit den enthaltenen Mengen an Photoinitiatoren auf den gesamten Altpapierkreislauf aus-

wirken. Wie Abb. 3-8.2 zeigt, sind der grafische Papierkreislauf und der Verpackungskreislauf nicht komplett getrennt. Ein Teil des grafischen Altpapiers gelangt auch in den Verpackungskreislauf sowie in die Herstellung von Hygiene- und Spezialpapieren.

Konzentrationen an Photoinitiatoren im neu hergestellten Recyclingpapier/-karton sind im Wesentlichen dann von Interesse, wenn daraus Verpackungen oder andere Bedarfsgegenstände für den Lebensmittelkontakt hergestellt werden. Wie bereits im Kap. 3.6.1.2 dargelegt, sind einige der Photoinitiatoren toxikologisch bewertet und sollten aus der Verpackung nicht in messbaren Konzentrationen in ein verpacktes Lebensmittel übergehen.

Folgende Szenarien müssen betrachtet werden:

- a) Die grafischen UV-Drucke verbleiben im grafischen Altpapierkreislauf (linke Seite in Abb. 3-8.2).
- b) Die grafischen UV-Drucke gelangen in die weißen AP-Sorten zur Herstellung von Hygienepapieren.
- c) Die grafischen UV-Drucke gelangen in den Verpackungskreislauf (rechte Seite in Abb. 3-8.2).

### **3.8.2.1 Auswirkungen auf den grafischen Altpapierkreislauf**

Ein Teil der grafischen UV-Druckprodukte wird nach Gebrauch mit der Altpapiersammlung erfasst und in der Altpapiersortierung z. B. über die Altpapiersorte 1.11.00 nach DIN EN 643<sup>5</sup> wieder der Herstellung von grafischen (Recycling-)Papieren zugeführt. In diesem Fall ist die Menge an Photoinitiatoren im Kreislauf von geringerer Bedeutung, da die Photoinitiatoren in der aktuell gemessenen Konzentration einschließlich der zu erwartenden steigenden Mengen weder im Herstellungsprozess der grafischen Papierprodukte problematisch sind, noch die Gebrauchswerteigenschaften der neu hergestellten Papiere beeinträchtigen. Auch bei den aktuellen Vergabekriterien für das nationale Umweltzeichen Blauer Engel oder das EU-Ecolabel gibt es keine Vorgaben zur Konzentration an Photoinitiatoren.

In Deutschland kann man davon ausgehen, dass von den ca. 7,1 Mio. Tonnen grafischen Papieren, die jährlich hergestellt werden (siehe Abb. 3-8.2), ca. 3,8 Mio. Tonnen, also in etwa 53 %, über grafische Altpapiersorten wieder in der Herstellung von grafischen (Recycling-)Papieren ankommen. In der Altpapieraufbereitung im Rahmen der Herstellung der grafischen Papiere werden die Altpapiere der Druckfarbenentfernung (Deinking) durch einen zweistufigen Flotationsprozess unterzogen. Dabei werden die Photoinitiatoren in unterschiedlichem Umfang ebenfalls aus dem Altpapierstoff entfernt (siehe Kap. 3.6.1.6). Durch die derzeitige Altpapiereinsatzquote von 53 % (siehe Abb. 3-8.2) und den prozentual hohen Einsatz an Frischfaserstoffen (ca. 2,4 Mio. Tonnen) und Mineralien (ca. 1,9 Mio. Tonnen) bei der Herstellung von jährlich 7,1 Mio. Tonnen grafischen Papieren ist mittelfristig nicht mit einer kritischen Anreicherung an Photoinitiatoren zu rechnen.

### **3.8.2.2 Auswirkungen auf den Verpackungskreislauf**

Nach den Mengenbetrachtungen im Verpackungskreislauf (Abb. 3-8.2 rechts) zirkulieren darin jährlich insgesamt 12,2 Mio. Tonnen Altpapier. Davon sind 1,1 Mio. Tonnen weiße Altpapiersorten. Darin enthalten sind neben weißen Altpapier-Kartonsorten, wie 2.10.00, 3.08.00, 3.09.00, 3.11.00 bis 3.13.00 und 3.19.00 (nach EN 643), auch grafische Altpapiersorten, die in diesem Bereich auf 0,5 Mio. Tonnen geschätzt werden. Über den Anteil an grafischen Altpapiersorten in den gemischten Altpapiersorten liegen keine genauen Zahlen vor. Bei Betrachtung der Mengenströme in Abb. 3-8.2 verbleiben mit den zuvor gemachten Abschätzungen maximal 1,9 Mio. Tonnen (6,8 - 3,8 - 0,6 - 0,5 Mio. Tonnen) grafisches Altpapier in den gemischten Altpapiersorten. Dies entspricht prozentual in diesen gemischten Altpapiersorten einem durchschnittlichen grafischen Papieranteil von 50 % (1,9 Mio. Tonnen / 3,8 Mio. Tonnen). Gemäß Altpapiersortenliste EN 643 darf der Anteil von Zeitungen und Illustrierten in der gemischten Altpapiersorte 1.02.00 maximal 40 % betragen. Dass die Vorgaben in der Zusammensetzung dieser Altpapiersorte nach EN 643 häufig nicht eingehalten werden, ist bekannt und ist z. B. durch das Ergebnis aus dem AiF-Projekt 15408 „Qualitätseigenschaften der wichtigsten Altpapiersorten in Abhängigkeit von



den Sortierbedingungen“ von 2010 bestätigt<sup>45</sup>, in dem ein durchschnittlicher grafischer Papieranteil von 55 % in dieser Altpapiersorte ermittelt wurde. Dieses Ergebnis passt größenordnungsmäßig in den 50 % Anteil nach der Mengestrombetrachtung in Abb. 3-8.2.

Im Verpackungskreislauf befinden sich entsprechend der bisherigen Betrachtungen 2,4 Mio. Tonnen grafisches Altpapier (= 1,9 Mio. Tonnen grafisches Altpapier im gemischten Altpapier plus 0,5 Mio. Tonnen grafisches Altpapier in den weißen Altpapiersorten). Bei den insgesamt 12,2 Mio. Tonnen Altpapier, die insgesamt in der Produktion von Verpackungspapieren zum Einsatz kommen, beträgt der Anteil an grafischen Altpapieren demnach  $([2,4 \text{ Mio. Tonnen} / 12,2 \text{ Mio. Tonnen}] \times 100 \% =)$  ca. 20 %. Unter Berücksichtigung der bei der Herstellung von Verpackungspapieren zusätzlich zum Einsatz kommenden 0,4 Mio. Tonnen Mineralien und 0,7 Mio. Tonnen Frischfaser liegt der Anteil der grafischen Altpapiere an der Gesamtmenge aller eingesetzten Rohstoffe bei ca. 18 %.

Wie oben bereits abgeleitet, ist aktuell von einem Anteil von ca. 4 % UV-Druckerzeugnissen in der Gesamtmenge der Druckerzeugnisse auszugehen. Dies würde bedeuten, dass der Anteil von UV-Druckerzeugnissen im Ausgangsmaterial der Herstellung von Verpackungspapieren bei ca. 0,7 % liegt. Geht man davon aus, dass der Anteil der UV-Druckerzeugnisse mittelfristig auf ca. 8 % in der Gesamtmenge der Druckerzeugnisse verdoppelt werden könnte, würde dies immer noch nur ca. 1,4 % des gesamten Rohstoffs der Verpackungspapierherstellung ausmachen. Dies hätte zunächst, bei der reinen Betrachtung der statistischen Zahlen, keine signifikante Auswirkung auf die durchschnittliche Konzentration an Photoinitiatoren in den Verpackungspapieren.

Kritischer ist die Frage nach möglichen Senken der Photoinitiatoren im Verpackungspapierkreislauf. Bei der Herstellung der weißen Decklagen auf Wellpappenkartons oder weißer Deckschichten auf Kartonagen ist ein höherer Anteil an grafischen Altpapieren zu erwarten. Allerdings werden die Altpapiere für diese Anwendung wegen der hohen Anforderungen an Reinheit und Weiße ebenfalls dem Flotationsdeinking unterzogen, so dass eine wirksame Senke zur Reduzierung der Photoinitiatoren vorhanden ist (siehe Kap. 3.6.1.6).

Bei der Herstellung von Verpackungspapieren und -karton auf Altpapierbasis („braune Sorten“) kommt dagegen kein Deinkingverfahren zum Einsatz, da die Anforderungen an die optischen Eigenschaften dieser Produkte deutlich geringer sind. Bei der möglichen Reduzierung der Photoinitiatoren im Verpackungspapierkreislauf kann daher nur mit der Ausschleusung von ca. 10 % Rejektanteil bei der Altpapieraufbereitung gerechnet werden (siehe Abb. 3-8.2). Maximal die Hälfte dieser 10 % Rejekte besteht aus Fasern und Füllstoffen, mit denen auch Photoinitiatoren ausgetragen werden. Durch die hohe Altpapiereinsatzquote und die geringe Ausschleusung von Photoinitiatoren aus dem Kreislauf kann es zu einer Anreicherung dieser Stoffe im Verpackungspapierkreislauf kommen.

Ein Rechenbeispiel soll diesen Effekt erläutern:

12,2 Mio. Tonnen Altpapier zirkulieren im Verpackungskreislauf. Davon sind ca. 0,7 % grafische UV-Drucke (siehe oben), das wären 85.400 Tonnen UV-Drucke. Ein UV-Druckerzeugnis enthält exemplarisch 100 mg/kg eines beliebigen Photoinitiators. Damit gelangen jährlich ca. 8,5 Tonnen Photoinitiator (PI) in die Herstellung von Verpackungspapieren (85.400.000 kg x 100 mg/kg).

Im Prozess der AP-Aufbereitung für Verpackungspapiere werden ca. 5 % Fasern und Füllstoffe ausgetragen, das entspricht jährlich ca. 0,61 Mio. Tonnen (12,2 Mio. Tonnen x 0,05). In diesen 0,61 Mio. Tonnen sind durchschnittlich 4 % Fasern und Füllstoffe aus grafischen UV-Druckerzeugnissen enthalten. Das entspricht 24.400 Tonnen. Mit diesen 24.400 Tonnen würden dann rund 2,5 Tonnen PI mit dem Rejekt ausgeschleust (24.400.000 kg x 100 mg/kg). Eine weitere signifikante Senke für Photoinitiatoren im Prozess der Papierherstellung gibt es nicht. Das würde bedeuten, dass in einem fiktiven Zyklus der Herstellung von Verpackungspapieren jährlich 8,5 Tonnen PI eingetragen, aber nur 2,5 Tonnen PI ausgetragen werden. Die Differenz von rund 6 Tonnen PI ist dann in den hergestellten Verpackungspapieren und -kartons enthalten, so dass im nächsten Zyklus zusätzlich zu den durch die grafischen UV-Drucke erneut eingetragenen 8,5 Tonnen die 6 Tonnen PI im Verpackungsaltpapierrohstoff enthalten sind, von denen wiederum nur ein Teil über die Rejekte ausgetragen werden kann. Dadurch kommt es zu einer permanenten Anreicherung der Konzentration an Photoinitiatoren im Verpackungspapierkreislauf. Bei dieser Betrachtung wurde zunächst außer Acht gelassen, dass ein Teil der Photoinitiatoren in Abhängigkeit von der Löslichkeit und der Vorbelastung des Prozesswassers aus dem Faserverbund herausgelöst und mit dem Abwasser entfernt werden kann. Da die Wasserlöslichkeit der Photoinitiatoren sehr unterschiedlich und die Herauslösung und der Abtransport mit dem Prozesswasser von zahlreichen produktionspezifischen Faktoren abhängig ist, existieren keine verlässlichen Angaben zum Ausmaß dieses Effekts.

Im Recyclingkreislauf sind dann nur begrenzte Möglichkeiten zur Reduzierung von Photoinitiatoren vorhanden, rechnerisch z. B. durch die geringfügige Zugabe von Frischfasern in den Kreislauf (reduziert die Konzentration, aber nicht die Fracht an Photoinitiatoren im gesamten Faserrohstoff), die Ausschleusung geringer Mengen an Verpackungen aus dem Kreislauf in den Restmüll und die geringfügige Verdampfung von leicht flüchtigen Photoinitiatoren (z. B. Benzophenon) in der Trockenpartie. Bei einer Zunahme von grafischen UV-Druckprodukten im Verpackungskreislauf wird dieser Anreicherungseffekt der Photoinitiatoren weiter verstärkt.

Bei dieser Betrachtung wurde nicht berücksichtigt, dass über die Papiereingangs- und -ausgangsströme des deutschen Verpackungspapierkreislaufes zumindest teilweise ein Austausch von Papieren mit höherer PI-Belastung durch Papiere mit geringerer PI-Belastung erfolgt, der allerdings kaum quantifizierbar ist. Wie Abb. 3-8.2 zu entnehmen ist, ist Deutschland ein Netto-Exportland für Verpackungspapiere. Der Netto-Export an

Verpackungspapieren und Kartons beträgt ca. 2,5 Mio. Tonnen jährlich. Mit diesem Export werden ggf. höher PI-belastete Verpackungspapiere dem deutschen Kreislauf entzogen. Auf der anderen Seite importiert die deutsche Wellpappenindustrie ca. 20 % Kraftliner mit einer zu erwartenden sehr geringen PI-Fracht, da maximal 20 % Recyclinganteil enthalten ist und hauptsächlich Frischfasern verwendet werden. Inwieweit die Verpackungspapiere und -kartonagen von importierten verpackten Gütern geringere Konzentrationen an PI aufweisen als die Verpackungspapiere von in Deutschland verpackten und exportierten Gütern, kann nur spekuliert werden.

Die Anreicherung von Photoinitiatoren im Verpackungskreislauf ist für die gesundheitlich bedenklichen Photoinitiatoren kritisch zu sehen, da bereits heute nicht alle Verpackungspapiere die erforderlichen Grenzwerte für den Lebensmittelkontakt sicher einhalten können. Falls erforderlich, müssen von dem Inverkehrbringer der Lebensmittelbedarfsgegenstände auf Recyclingbasis zusätzliche Maßnahmen umgesetzt werden, um den Übergang von Photoinitiatoren auf das Lebensmittel zu vermeiden. Dazu gehören z. B. die Einführung von Zwischenverpackungen und das Aufbringen von funktionellen Barrieren. Funktionelle Barrieren, z. B. in Form von Dispersions- oder Extrusionsbeschichtungen auf der Innenseite der Lebensmittelverpackungen, können den Übergang von Stoffen aus Papier/Karton in das Lebensmittel über die Gasphase wirksam verhindern. Dies gilt nicht nur für Photoinitiatoren, sondern auch für Mineralölkohlenwasserstoffe, Phthalate und andere flüchtige Stoffe. Das Aufbringen zusätzlicher Barrierschichten auf Papier und Karton ist allerdings aus ökologischen Gründen umstritten (Eintrag von synthetischen Polymeren in den Papierkreislauf, Rezyklierbarkeit, Bildung von Mikroplastik etc.)

Vor diesem Hintergrund sind z. B. die in diesem Projekt gemessenen hohen Konzentrationen an Benzophenon mit bis zu 3.000 mg/kg in den UV lackierten Mustern (aus den Druckversuchen im Technikum AP 3) problematisch, aber auch der Einsatz von ITX, das mit Konzentrationen von bis zu 100 mg/kg in den Druckmustern aus dem Technikum und bis zu 200 mg/kg in den kommerziellen Druckmustern (AP 2) gemessen wurde. Der Einsatz von migrationsarmen UV-Druckfarben ist vor diesem Hintergrund empfehlenswert, allerdings sind diese Farben nur begrenzt verfügbar und im Akzidenzdruck (grafische UV-Drucke ohne Lebensmittelkontakt) wirtschaftlich aktuell kaum darstellbar. Die Verwendung von Photoinitiatoren, die unter den Bedingungen der Altpapieraufbereitung mit bzw. ohne Deinking aus dem Faserstoff entfernt werden können (z. B. durch Herauslösen aus dem Faserverbund oder chemische Umsetzung unter alkalischen Bedingungen) könnten zur Reduzierung der PI-Fracht im Altpapierkreislauf beitragen.

### ***3.8.2.3 Auswirkungen auf die Konzentration an Photoinitiatoren bei der Herstellung von Hygienepapieren***

Für die Herstellung von Hygiene- und Spezialpapieren werden insgesamt 1,2 Mio. Tonnen Altpapier eingesetzt (Abb. 3-8.2 Mitte), von denen auszugehen ist, dass sie nicht mehr in den Recyclingkreislauf zurückgeführt werden. Beide Produktgruppen

sind etwa gleich groß und haben eine durchschnittliche Altpapiereinsatzquote von aktuell 47,5 %. Damit gelangen in beide Produktgruppen jeweils 0,6 Mio. Tonnen Altpapier. Bei den Spezialpapieren sind dies überwiegend braune und gemischte Altpapiersorten, während bei der Hygienepapierherstellung bevorzugt grafische Altpapiersorten aber teilweise auch gemischtes Altpapier eingesetzt wird. In Summe wird geschätzt, dass in beiden Papierproduktgruppen zusammen 0,6 Mio. Tonnen grafisches Altpapier Verwendung finden.

Im Prozess der Altpapieraufbereitung für die Herstellung von Hygienepapieren wird das Altpapier einem mehrstufigen Flotations- und Waschdeinking-Prozess unterzogen, um sowohl die Druckfarben als auch einen möglichst hohen Anteil an Asche aus dem Faserstoff zu entfernen. Wie in Kap. 3.6.1.6 gezeigt, ist bereits die einstufige Flotation von UV-Drucken eine wirksame Senke für Photoinitiatoren und führt je nach chemischer Substanz und Papiersorte zu Abreicherungsraten zwischen 50 und 90 %. Da aus der Hygienepapierproduktion auch nur eine zu vernachlässigende Menge an Papieren wieder in den AP-Kreislauf gelangt und durch das Deinking eine signifikante Reduzierung der eingetragenen Photoinitiatoren erfolgt, ist auch bei einem steigenden Anteil an grafischen UV-Drucken im Altpapier nicht mit bedenklichen Konzentrationen an Photoinitiatoren in der Hygienepapierherstellung (z. B. für Servietten und Küchentücher im Lebensmittelkontakt) zu rechnen. Diese Angaben beziehen sich immer auf durchschnittliche Konzentrationen im (Alt-)Papierkreislauf in Deutschland, berücksichtigen aber nicht, dass es durch die Zusammensetzung unterschiedlicher Altpapiersorten und -anfallstellen im Einzelfall zu erhöhten Konzentrationen an Photoinitiatoren kommen kann.

## **4 Wirtschaftliche Bedeutung der Forschungsergebnisse für kleine und mittlere Unternehmen (KMU)**

### **4.1 Voraussichtlicher Nutzen der Forschungsergebnisse**

Papierprodukte müssen rezyklierbar sein, damit der Faserkreislauf eng geschlossen werden kann. Für Druckerzeugnisse ist daran die Deinkbarkeit geknüpft, da sich nur aus gut deinkbaren grafischen Altpapieren wieder neue grafische Papiere, Hygienepapiere oder weiße Karton- bzw. Liner-Deckschichten herstellen lassen. Die Probleme einer unzureichenden Deinkbarkeit von UV-Drucken beruhen vor allem auf zu vielen sichtbaren Druckfarbenpartikeln (sog. Schmutzpunkten) im deinkten Faserstoff. Schmutzpunkte aus UV-Drucken stellen aber auch ein Problem für Verpackungspapiere und Kartons dar, die nicht deinkt werden, da sie ohne Deinking vermehrt auftreten und zu einem inhomogenen Erscheinungsbild des überwiegend braunen / grauen Verpackungsmaterials beitragen.

Das bearbeitete Vorhaben ist ein ressourcenübergreifendes Projekt, das Druck- und Papierindustrie, sowie den Druckmaschinenbau, die Druckfarbenhersteller und die

Hersteller der UV-Strahler für die Druckfarbentrocknung mit einbezieht. Entsprechend sind nicht nur Firmenvertreter, sondern auch Vertreter der dazugehörenden Verbände als Projektbegleiter und Multiplikatoren der Ergebnisse beteiligt. Die Projektergebnisse können insbesondere von den folgenden Nutzern umgesetzt werden:

- Druckindustrie,
- Papierindustrie,
- Druckmaschinenhersteller,
- Hersteller von UV-Strahlern,
- Druckfarbenlieferanten,
- Ingenieurbüros und beratende Unternehmen.

Die Ergebnisse des Forschungsprojektes sind insbesondere für die KMU aus der Druckindustrie, von denen 10 Vertreter im projektbegleitenden Ausschuss vertreten waren, von großer Relevanz, da sie den Anforderungen ihrer Kunden nach schneller Belieferung mit möglichst recyclinggerechten Druckerzeugnissen nachkommen möchten. Auch die Blaue Engel-Vergabekriterien der DE-UZ 195 für Druckerzeugnisse sehen mittlerweile den Nachweis der Deinkbarkeit nach den Kriterien der EPRC vor.

Akzidenz-Druckereien stehen grundsätzlich im Wettbewerb zu anderen Werbemedien, wie z. B. Internet, Radio oder Fernsehen. Da über 95 % aller Druckereien der KMU-Definition entsprechen, sind alle Bemühungen, die Print-Werbung voran zu bringen, auch positiv für KMU und tragen damit zu deren Steigerung der Wettbewerbsfähigkeit bei. Das UV-Druckverfahren hat gegenüber dem klassischen Offsetdruck einige Vorteile, wie beispielsweise hohe Scheuerfestigkeit oder die schnelle Weiterverarbeitbarkeit. Damit haben Unternehmen, die diese Technologie einsetzen, einen Wettbewerbsvorteil im Vergleich zu konventionellen Druckereien.

Die hohe Druckqualität von UV-Drucken ist unbestritten. Wenn es gelingt, durch die abgeleiteten Empfehlungen in Arbeitspaket 7 die Deinkbarkeit der UV-Druckerzeugnisse signifikant zu verbessern, dann steigert dies für die Druckmaschinen- und die Druckfarbenhersteller ebenso wie für die gesamten Druckereien, die den UV-Druck nutzen, die Wettbewerbsfähigkeit.

Die Deinkbarkeit der Druckerzeugnisse und die Abwesenheit von kritischen Inhaltsstoffen im Altpapierkreislauf spielt auch für die altpapierverarbeitende Papierindustrie eine immer größere Rolle. Aber auch für die Druckmaschinen- und Druckfarbenhersteller sowie die Hersteller der UV-Strahler sind die Ergebnisse des Projektes von entscheidender Bedeutung, lassen sie doch im Sinne von deinkbaren und recyclinggerechten Druckerzeugnissen eindeutige Ergebnisse hinsichtlich der Umweltfreundlichkeit des Druckverfahrens ableiten.

## 4.2 Aussagen zur voraussichtlichen Umsetzung der FuE-Ergebnisse

Die Ergebnisse des Projektes werden den Druckfarbenherstellern unmittelbar weitere Erkenntnisse zur Entwicklung von gut deinkbaren UV-Druckfarben geben. Innerhalb des Projektes konnten bereits einige Druckfarben (in Kombination mit geeignetem Papier) als gut deinkbar bewertet werden. Diese Druckfarben stehen den Druckereien, zusätzlich zu anderen in den letzten Monaten entwickelten gut deinkbaren UV-Druckfarben, zur Herstellung rezyklierbarer Druckprodukte zur Verfügung. Die Rezyklierbarkeit von Druckprodukten wird aktuell nicht nur von den Kunden stark nachgefragt, sondern entspricht auch den Zielen einiger wesentlicher Umweltinitiativen, wie z. B. der 4ever green-Initiative der Europäischen Union.

Die Vergabekriterien für nationale und internationale Umweltzeichen für Druckerzeugnisse schließen die Deinkbarkeit ebenfalls mit ein (z. B. DE-UZ 195 für die Vergabe des Blauen Engels für Druckerzeugnisse). Der zunehmenden Nachfrage nach Ökolabeln auf Druckprodukten seitens der Wirtschaft kann damit auch für UV-Druckerzeugnisse stärker nachgekommen werden.

Den Herstellern von UV-Druckfarben, die sich in den Untersuchungen als nicht oder nur teilweise gut deinkbar herausgestellt haben, konnten durch die detaillierte Auswertung insbesondere der für die Deinkbarkeit entscheidenden Schmutzpartikelflächen wertvolle Erkenntnisse zur Weiterentwicklung der Farben gegeben werden. All diese Erkenntnisse sind kurzfristig von den Farbherstellern umsetzbar.

Der Einfluss der verschiedenen Druckbedingungen auf das Deinkingergebnis wurde systematisch untersucht und damit den Farbherstellern und Druckereien wesentliche Erkenntnisse für die Produktion von nachhaltigen Druckprodukten gegeben. Für die notwendige unabhängige Bewertung der Deinkbarkeit von UV-Druckprodukten sollte eine einheitliche Druckform vorgegeben werden, da das Ergebnis der Deinkbarkeitsuntersuchungen stark von der Druckfarbenbelegung abhängig ist. Dies gilt grundsätzlich auch für andere moderne grafische Druckverfahren mit Wachstumspotenzial, wie z. B. INDIGO- oder Inkjet-Druck. Die Erfahrungen aus diesem Projekt haben gezeigt, dass erst eine ausreichend hohe Druckfarbenbelegung der hergestellten Druckmuster Probleme beim Deinken von grafischen Papieren erkennen lässt.

Für die Konzentration und den Verbleib der UV-Photoinitiatoren in den hergestellten UV-Druckmustern und im Altpapierkreislauf wurden wesentliche Zusammenhänge und Möglichkeiten zur Reduzierung dieser Stoffe aufgezeigt. Der langfristigen Reinhaltung der Altpapierkreisläufe kommt im Zuge der Herstellung nachhaltiger Papierprodukte eine große Bedeutung zu. Dies betrifft insbesondere die Herstellung von Papieren und Karton für sensible Nutzungsarten wie z. B. Lebensmittelbedarfsgegenstände.

## 5 Ergebnistransfer

Die im Projektantrag dargestellten Maßnahmen zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft wurden planmäßig durchgeführt. Bereits während der Projektlaufzeit wurde das Thema bei verschiedenen Fachveranstaltungen und in diversen Vorträgen vorgestellt. Eine Auflistung der während der Projektlaufzeit durchgeführten Transfermaßnahmen ist in **Tab. 5-1**: dargestellt.

Tab. 5-1: Durchgeführte Transfermaßnahmen während der Projektlaufzeit

Maßnahme	Ziel	Ort/Rahmen	Datum/ Zeitraum
PBA	Projekt- und Ergebnisdarstellung im projektbegleitenden Ausschuss	4 Arbeitstreffen des PBA (Vortrag, Fortschrittsbericht und Diskussion, persönliche Kommunikation)	17.01.2019, 11.09.2019, 23.04.2020, 10.12.2020
PBA-Sitzung im Rahmen des AiF-Tages	Wissenschaftlicher Austausch mit PBA und Fachpublikum	Vorträge und Diskussion mit PBA und Fachpublikum	21.03.2019
Information der Papierindustrie	Information und Diskussion mit Industrievertretern	Bericht für den Verband Deutscher Papierfabriken (VDP) an europäische Papierfabriken, Zulieferer und Institute (INFOR-Forschungsreport)	Q III/2019
Akademische Lehre	Ausbildung von Studierenden, Kennenlernen und Vermitteln wissenschaftlicher Erkenntnisse und Methoden	Vorlesungen, Tutorien, Praktika	laufend
		Bachelor- und Masterarbeiten zur Problematik des Forschungsvorhabens	laufend
Medien	Sicherung der allgemeinen Zugänglichkeit von Projektinformationen und – ergebnissen	Präsentation auf Homepage des PMV der TU Darmstadt	laufend
		Posterpräsentation am PMV der TU Darmstadt	laufend
		Präsentation auf der Homepage des SID Leipzig	laufend
		bvdm-Newsletter	laufend
Vortrag	Information des breiten Fachpublikums, Bereich Druck	SIG Innovationstag	08.10.2019
Gremienarbeit	Wissenschaftlicher Austausch mit Industrievertretern	ZELLCHEMING Fachausschuss für Altpapierverwertung RECO ZELLCHEMING Fachunterausschuss TECH (Altpapiertechnologie)	laufend
Vortrag	Information des Fachpublikums, Bereich Papier	Symposium der Papieringenieure	25./26.10.19
Vortrag	Information des breiten Fachpublikums, Bereich Druck	Fachsymposium SID	15.11.2019
Vortrag	Information und Diskussion mit Industrievertretern aus dem Maschinenbau	VDMA-Webinar „Forschungsprojekte Druck- und Papiertechnik“	02.09.2020

Durch die zahlreichen Veröffentlichungen, Vorträge, Treffen und Videokonferenzen des projektbegleitenden Ausschusses war ein Ergebnistransfer zu KMU bereits während der Projektlaufzeit gewährleistet. Ziel der Projekttreffen war die kontinuierliche Information der beteiligten Unternehmen sowie die Diskussion der Vorgehensweise und erzielten Ergebnisse. Dies diente einerseits zur Absicherung der

Praxisrelevanz der durchgeführten Arbeiten und ermöglichte den Unternehmen andererseits die direkte und zeitnahe Nutzung der Forschungsergebnisse. Durch die Vorstellung des Projektes auf der Internetseite der Forschungsstellen und zahlreiche Pressemitteilungen in unterschiedlichen Zeitschriften wurde die Öffentlichkeit über die Forschungstätigkeit informiert. Die Vorstellung der Forschungsarbeiten sowie detaillierter Forschungsergebnisse auf Fachtagungen und Gremien stellte die Bekanntmachung des Forschungsvorhabens und den Wissenstransfer gegenüber dem Fachpublikum aus der papierverarbeitenden Branche sicher.

Darüber hinaus wurde das Forschungsvorhaben Interessenten aus Industrie und Forschung auch außerhalb des projektbegleitenden Ausschusses in persönlichen Gesprächen vorgestellt und dessen Inhalte diskutiert. Weiterhin sind die in **Tab. 5-1** aufgeführten Transfermaßnahmen nach Ende der Projektlaufzeit geplant.

Tab. 5-1: Bereits durchgeführte und geplante Maßnahmen nach Ende der Projektlaufzeit

Maßnahme	Ziel	Ort/Rahmen	Datum/ Zeitraum
Präsentation	Information Industrievertreter aus Papier- und Druck(farben)industrie	INGEDE-Symposium	02.03.2021
	Information der Öffentlichkeit, von Vertretern aus Industrie und Politik	SIG Science Talk, Schwerpunkt Nachhaltigkeit	3. Quartal 2021
Veröffentlichungen	Information des breiten Fachpublikums	Schriftl. Zusammenfassung in Fachzeitschrift WfP (Wochenbl. f. Papierfabrikation), bvdM Mitgliederzeitschrift "Nutzen" und Deutscher Drucker	Einmalig nach Projektlaufzeit
AiF-Tag der FV	Information und Austausch mit Industrievertretern Fachpublikum	AiF-Tag der FV „Kuratorium f. Forschung und Technik im VDP e.V.“ mit Präsentationen und Diskussion	04.11.2021
Medien	Sicherung der allgemeinen Zugänglichkeit von Projektinformationen und – ergebnissen	Präsentation auf Homepage der FV	laufend
		Präsentation auf Homepage des PMV der TU Darmstadt	laufend
		Posterpräsentation am PMV der TU Darmstadt	laufend
		Präsentation auf der Homepage des SID Leipzig	laufend
		bvdM-Newsletter	laufend

Die im Forschungsbericht dargestellten Ergebnisse bieten für interessierte Unternehmen einen umfassenden Einblick in die Forschungsarbeiten. Eine entsprechende Kurzzusammenfassung der Forschungsergebnisse ist auf der Homepage des PMV zu finden. Darüber hinaus wird der ausführliche Schlussbericht nach Akzeptanz durch den Fördermittelgeber publiziert und ist somit für alle Interessierten zugänglich. Weiterhin werden die Forschungsergebnisse durch Veröffentlichungen in Fachzeitschriften verbreitet und insbesondere an das Fachpublikum der oben genannten



Tagungen und Gremien herangetragen. Insgesamt sind somit zahlreiche Möglichkeiten gegeben, um die Ergebnisse des Forschungsvorhabens KMUs erfolgreich verfügbar zu machen sowie den Ergebnistransfer in die Wirtschaft sicherzustellen.

## 6 Danksagung

Das IGF-Vorhaben 20476 der Forschungsvereinigung „Kuratorium für Forschung und Technik der Zellstoff- und Papierindustrie im VDP e.V.“ wurde über die AiF im Rahmen des Programms zur Förderung der Industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Energie aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert.

Unser Dank gilt weiterhin den Projektbegleitern aus der Industrie für deren Unterstützung.

Gefördert durch:



aufgrund eines Beschlusses  
des Deutschen Bundestages

## Literaturverzeichnis

---

- 1 N.N.: VDP – Papierkompass 2020. [https://www.vdp-online.de/fileadmin/0002-VDP/07\\_Dateien/7\\_Publikationen/Kompass\\_de.pdf](https://www.vdp-online.de/fileadmin/0002-VDP/07_Dateien/7_Publikationen/Kompass_de.pdf), abgerufen am 12.04.2021
- 2 Küchler, S.: Chance UV-Druck. Druck & Medien, Juni 2014, S. 20
- 3 Feil, S.: LED Überblick. Vortragspräsentation UV-Days, Nürtingen, 2014
- 4 Martin, O.: Wirtschaftlichkeit im UV-Offsetdruck. Vortrag UV-Symposium, München, 2014
- 5 N.N.: Papier, Karton, Pappe - Europäische Liste der Standard-Altpapiersorten. DIN EN 643, Mai 2014, Beuth Verlag, Berlin
- 6 N.N.: INGEDE Method 11: Assessment of print product recyclability - Deinkability test. Version: Januar 2018, INGEDE, Bietigheim-Bissingen, <https://www.ingede.com/ingindx/methods/ingede-method-11-2018.pdf>, abgerufen am 25.03.2021
- 7 N.N.: Assessment of Printed Product Recyclability - Deinkability Score. Issue 2, January 2017, European Paper Recycling Council (EPRC), Brüssel, <http://www.paperrecovery.org/publications>, abgerufen am 24.03.2021
- 8 N.N.: Blauer Engel Umweltzeichen DE UZ 195. Ausgabe Januar 2021, Version 1 RAL gGmbH, Bonn, <https://produktinfo.blauer-engel.de/uploads/criteriafile/de/DE-UZ%20195-202101-de%20Kriterien-V1.pdf> abgerufen am 23.03.2021
- 9 N.N.: Amtsblatt der Europäischen Union vom 21.08.2012: Beschluss der Kommission vom 16. August 2012 zur Festlegung der Umweltkriterien für die Vergabe des EU-Umweltzeichens für Druckerzeugnisse. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/DE/TXT/PDF/?uri=CELEX:32012D0481&from=EN>, abgerufen am 24.03.2021
- 10 Putz, H.-J.: INGEDE Project 15317 - Recyclability Survey 2017. Vortrag INGEDE-Symposium, München, 2018
- 11 Putz, H.-J.: Deinkability of UV Offset Prints. Vortrag Meeting COST E46, Girona / Spanien, 2006
- 12 Putz, H.-J.; Faul, A.: Experiences with UV Prints. Vortrag beim Meeting der Graphic Arts Working Group (GAWG), Brüssel / Belgien, 2006
- 13 Putz, H.-J.: Deinkability of Commercial UV Inks. Vortrag INGEDE-Seminar, Wien / Österreich, 2008
- 14 Putz, H.-J.: INGEDE Project 12809 - Deinkability 2009. Vortrag INGEDE-Symposium, München, 2010
- 15 Putz, H.-J., Faul, A.: Requirements on the Recyclability of Graphic Paper Products. Vortrag IARIGAI Conference, Salzburg / Österreich, 2010
- 16 Voß, D.; Hirsch, G.; Putz, H.-J.: Recycling Friendly Varnishes. Vortrag INGEDE-Symposium, München, 2013
- 17 Putz, H.-J.; Aronhime, M.: Adapting a Two-Loop Laboratory Flotation Process to Pilot Plant Results for Wood-Containing Recovered Paper with HP INDIGO Prints. Vortrag PTS-CTP Deinking-Symposium, München, 2014
- 18 Runte, S.; Putz, H.-J.: Synergistische und antagonistische Effekte beim Deinken von Altpapiermischungen. Schlussbericht AiF-Projekt 18288 N, PMV, TU Darmstadt, Darmstadt, 2017

- 
- <sup>19</sup> Hanecker, E.: Characterization of recycled pulps by comparative studies in INGEDE member companies (Part 6). Schlussbericht INGEDE-Projekt 14113, Papiertechnische Stiftung (PTS), München, 2015.
- <sup>20</sup> Dietzel S.; Schiller, A.; Stolper, P.; Rauh, W.: Recyclierbarkeit von Druckprodukten auf Basis von UV-härtenden Druckfarben. Fogra-Forschungsbericht Nr. 30.028 zum AiF-Projekt 15758 N, München, 2011
- <sup>21</sup> Dietzel S.; Rauh, W.; Schiller, A.; Stolper, P.; Vana, P.; Hankel, R.: Beeinflussung der Polymerisation von UV-härtenden Druckfarben durch Zugabe von RAFT-Agenzien zur Verbesserung der Recyclierbarkeit von Druckprodukten. Fogra-Forschungsbericht Nr. 30.029 zum AiF-Projekt 16729 N, München, 2013
- <sup>22</sup> N.N.: Auf das Recycling achten: Auch mit LEDs ist UV-Druck nicht gleich umweltfreundlich. INGEDE, Bietigheim-Bissingen, 2015, <http://www.ingede.de/ingindxd/presse/pm1501.html>, abgerufen am 07.07.2018
- <sup>23</sup> Fischer, A.: UV-Farben: Eine Kombination ist denkbar. Ergebnisse, aber noch keine Erklärungen auf dem UV-Symposium der Fogra. INGEDE, Bietigheim-Bissingen, 2016, <https://www.ingede.com/ingindxe/news/news2016/news1610-pub.pdf>, abgerufen am 07.07.2018
- <sup>24</sup> N.N.: UV-Farben und die schlechte Deinkbarkeit. Druck & Medien, Salzburg-Eugendorf, 2017, <http://www.druck-medien.net/singlenews/uid-20341/uv-farben-und-die-schlechte-deinkbarkeit/>, abgerufen am 07.07.2018
- <sup>25</sup> N.N.: Cradle to Cradle Perspective on UV Printing, especially UV / LED. EPEA - Internationale Umweltforschung GmbH, Hamburg, 2017, <http://www.healthyprinting.eu/workspace/uploads/imagefolder/c2c-perspective-on-uv-led.pdf>, abgerufen am 07.07.2018
- <sup>26</sup> Schröder, R.: UV Inks and Varnishes - Opportunities, Markets, Technology and Deinkability. Vortrag INGEDE Symposium, München, 2018, Tagungsband S. 97-116
- <sup>27</sup> N.N.: Pressemitteilung. UV-Farbserien von hubergroup glänzen mit sehr guten Deinkingergebnissen. Kirchheim, 01.03.2021. <https://www.presseportal.de/pm/149971/4850876>, abgerufen am 14.05.2021
- <sup>28</sup> INGEDE: Pressemitteilung 1/2019. Deinkbare Farbe für LE- und LED-UV-Druck auf dem INGEDE-Symposium vorgestellt. <https://www.ingede.com/ingindxd/presse/pm1901-LED-UV-Deinkbar.pdf>; abgerufen am 13.03.2021
- <sup>29</sup> Spörl, R.: Recyclinggerechte und gesundheitsverträgliche Gestaltung von lackierten Papier- und Verpackungsprodukten zur gesicherten Altpapier-Nutzung für Lebensmittel-Kontaktpapiere. PTS-Forschungsbericht IK\_MF\_110029, PTS, München, 2014
- <sup>30</sup> Krauthauf, T.: Recycling of Graphic Papers Products - Challenges and Trends. Vortrag Paper & Biorefinery Conference, Graz / Österreich, 2018
- <sup>31</sup> Nicolay, K.-P.; Belz, H.; Rohmann, J.: Niedrigenergie- und LED-UV-Druck - Chancen. Herausforderungen. Perspektiven. Bundesverband Druck und Medien e. V. (bvdm), Berlin, 2018
- <sup>32</sup> Altenburg, C.: Das Verhalten von Photoinitiatoren in Abhängigkeit der Prozessparameter bei strahlungshärtenden Druckfarben. Dissertation Technische Universität Darmstadt, 2010
- <sup>33</sup> N.N.: EuPIA Suitability List of Photoinitiators and Photosynergists for Food Contact Materials—October2020.

---

[https://www.eupia.org/fileadmin/FilesAndTradExtx\\_edm/EuPIA\\_Suitability\\_List\\_of\\_Photoinitiators\\_and\\_Photosynergists\\_for\\_FCM\\_October\\_2020.pdf](https://www.eupia.org/fileadmin/FilesAndTradExtx_edm/EuPIA_Suitability_List_of_Photoinitiators_and_Photosynergists_for_FCM_October_2020.pdf), abgerufen am 24.03.2020

- <sup>34</sup> Aparicio, J. L.; Elizalde, M.: Migration of Photoinitiators in Food Packaging: A Review. *Packaging Technology and Science*, **28**(2015) Nr. 3, S. 181-203
- <sup>35</sup> N.N.: Abschlussbericht zur wissenschaftlichen Studie „Ausmaß der Migration von Druckfarbenbestandteilen aus Verpackungsmaterialien in Lebensmittel. Ein Entscheidungshilfeprojekt des BMELV 2009-2011, [https://www.chm.tu-dresden.de/lc2/dateien/2011\\_Abschlussbericht\\_BMEL\\_Druckfarben.pdf](https://www.chm.tu-dresden.de/lc2/dateien/2011_Abschlussbericht_BMEL_Druckfarben.pdf), abgerufen am 11.07.2018
- <sup>36</sup> N.N.: Abschlussbericht zur wissenschaftlichen Studie „Ausmaß der Migration unerwünschter Stoffe aus Verpackungsmaterialien aus Altpapier in Lebensmittel. Ein Entscheidungshilfeprojekt des BMELV 2010-2012, [https://www.chm.tu-dresden.de/lc2/dateien/2012\\_Abschlussbericht\\_BMEL\\_Altpapier.pdf](https://www.chm.tu-dresden.de/lc2/dateien/2012_Abschlussbericht_BMEL_Altpapier.pdf), abgerufen am 11.07.2018
- <sup>37</sup> N.N.: BfR-Empfehlung XXXVI - Papiere, Kartons und Pappen für den Lebensmittelkontakt. Stand vom 01.04.2021, <https://bfr.ble.de/kse/faces/resources/pdf/360.pdf;jsessionid=57CDEA4B9CD2722DEB99D4ED9EC1BAFA>, abgerufen am 10.06.2021
- <sup>38</sup> N.N.: Verordnung (EU) Nr. 10/2011 der Kommission vom 14. Januar 2011 über Materialien und Gegenstände aus Kunststoff, die dazu bestimmt sind, mit Lebensmitteln in Berührung zu kommen
- <sup>39</sup> N.N.: Änderung der Einstufung eines wichtigen Photoinitiators in UV-härtenden Druckfarben. Kundeninformation MHM Holding Hubergroup, Kirchheim, März 2018
- <sup>40</sup> Putz, H.-J.: Survey about the recyclability of printed products. Technische Universität Darmstadt. Fachgebiet Papierfabrikation und Mechanische Verfahrenstechnik, Schlussbericht INGEDE-Projekt 10005, 2008
- <sup>41</sup> ISO 21993:2020: Paper and pulp – Deinkability test for printed paper products. ISO, Geneva, 2020
- <sup>42</sup> N.N.: Anhang 10 der Verordnung des EDI über Materialien und Gegenstände, die dazu bestimmt sind, mit Lebensmitteln in Berührung zu kommen. Liste der zulässigen Stoffe für die Herstellung von Druckfarben und Anforderungen an die Stoffe. Ausgabe 2.1, Inkrafttreten am 01.12.2020. <https://www.blv.admin.ch/verpackungen>. abgerufen am 29.04.2021
- <sup>43</sup> N.N.: 2021 Intergraf Economic Report / 2.1 Smithers Europe Print Market Review 2020-2025. Zu beziehen über: <https://www.intergraf.eu/communications/annual-economic-report>, abgerufen am 29.06.2021
- <sup>44</sup> N.N.: Verband Deutscher Papierfabriken e.V.: Papier 2020. Ein Leistungsbericht
- <sup>45</sup> N.N.: Abschlussbericht AiF-Projekt 15408 N „Qualitätseigenschaften der wichtigsten Altpapiersorten in Abhängigkeit von den Sortierbedingungen“. TU Darmstadt. 2010, 127. S., [https://www.pmv.tu-darmstadt.de/media/fachgebiet\\_pmv/bibliothek\\_1/aif\\_veroeffentlichungen/AiF15408.pdf](https://www.pmv.tu-darmstadt.de/media/fachgebiet_pmv/bibliothek_1/aif_veroeffentlichungen/AiF15408.pdf), abgerufen am 30.04.2021