



Miljø- og
Fødevareministeriet
Miljøstyrelsen

Sundhedsvenlig trykfarve til fødevareemballage

**Afsluttende rapport
Juni 2020**

MUDP rapport

Juni 2020

Udgiver: Miljøstyrelsen

Redaktion:

Kristian Karlsen Resino Trykfarver A/S
Przemyslaw Debinski, Resino Trykfarver A/S
Dorthe Mørup Fasberg, Resino Trykfarver A/S
Poul-Erik Stenfelt, Resino Trykfarver A/S
Lars Haahr Jepsen, Teknologisk Institut
Anders Lindhardt, Teknologisk Institut
Morten Normann-Fyhn, Teknologisk Institut

Fotos:

Teknologisk Institut

ISBN: 978-87-7038-205-2

Miljøstyrelsen offentliggør rapporter og indlæg vedrørende forsknings- og udviklingsprojekter inden for miljøsektoren, som er finansieret af Miljøstyrelsen. Det skal bemærkes, at en sådan offentliggørelse ikke nødvendigvis betyder, at det pågældende indlæg giver udtryk for Miljøstyrelsens synspunkter. Offentliggørelsen betyder imidlertid, at Miljøstyrelsen finder, at indholdet udgør et væsentligt indlæg i debatten omkring den danske miljøpolitik.

Må citeres med kildeangivelse

Indhold

1.	Forord	5
2.	Resumé	6
3.	Introduktion	7
4.	Metoder	8
4.1	Laboratorietests af nye recepter	8
4.1.1	Pot-life	8
4.1.2	Kogefasthed	8
4.1.3	Vandbestandighed (soak test)	8
4.1.4	Fedtægthed	8
4.1.5	Klæbefase og tørretid	8
4.1.6	Slidstyrke og vandopløselighed	9
4.2	Test af trykfarver hos Resinos kunder	9
4.3	Karakterisering af trykfarver og substrater	9
4.3.1	Spektroskopi	9
4.3.2	Undersøgelse af ruhed af substrater vha. laserprofilometri og scanning-elektron-mikroskopi	10
4.3.3	Overfladespænding	10
4.3.4	Glasovergangstemperatur	10
4.4	Miljø og sundhedsevaluering	10
5.	Analyse af substrater	11
5.1	Kemisk analyse af substrater	11
5.1.1	Polyamid Substrat 2	11
5.1.2	Cellulose Substrat 3	13
5.1.3	Collagen Substrat 4	14
5.1.4	Fiber-PVDC Substrat 5	15
5.1.5	Fiber Substrat 1	17
5.1.6	Substrat 6	18
5.1.7	Substrat 7	20
5.1.8	Sammenfatning - Kemisk opbygning af substrater	21
5.1.9	Analyse af substrat med trykfarve	22
5.2	Fysisk analyse af overfladerne på substrater	23
5.3	Substraternes overfladespænding og trykfarvernes evne til at 'wette' overfladerne	24
6.	Formulering af trykfarver	26
6.1	Principperne i formulering af trykfarve	26
6.2	Hærdere	26
6.2.1	Polycarbodiimid (PCDI)	27
6.2.1.1	Udfordringer omkring krydsbindingsgrad ved brug af PCDI	27
6.2.1.2	Two-stage PCDI	27
6.2.2	Silaner	27
6.2.3	Hydrazid	28

6.2.4	Isocyanater	28
6.2.5	Polyaziridin	28
6.2.6	Konklusioner omkring hærdeteknologier	28
6.3	Bindere	29
6.3.1	Akryl	29
6.3.2	Polyurethan	30
6.3.3	Glasovergangstemperatur	30
6.3.4	Syretal	32
6.4	Blødgørere	32
6.5	Adhesion promotors	33
6.6	Andre tilsætningsstoffer	33
7.	Miljø- og sundhedsevalueringer	34
7.1	Sammenligning af nuværende og fremtidig hærder	34
7.2	Sammenligning af øvrige ingredienser i ny og gammel recept	34
7.3	Konklusion på miljø- og sundhedsvurderingen	35
8.	Konklusion	36
8.1	Fagligt arbejde i projektet	36
8.1.1	Kortlægning af substraternes overflade	36
8.1.2	Receptudvikling og tests af nye ingredienser	36
8.1.3	Miljø- og sundhedsprofil	36
9.	Videre arbejde	38

1. Forord

Projektet "Sundhedsvenlig trykfarve til fødevareemballage" blev gennemført i perioden fra 1. december 2018 til 31. maj 2020. Miljøstyrelsen har gennem Miljøteknologisk Udviklings- og Demonstrationsprogram (MUDP) støttet projektet økonomisk. Projektet har haft arbejdstitlen "Aziridin-frie og vandbaserede trykfarver".

Denne rapport beskriver motivationen for projektet, de anvendte metoder samt de væsentligste resultater opnået igennem projektet. Målet med projektet var at udvikle en vandbaseret trykfarve, som er velegnet til indirekte fødevarekontakt uden brug af skadelig aziridinbaseret hærder.

Projektet blev gennemført som et samarbejde mellem Resino Trykfarver A/S og Teknologisk Institut. Resino Trykfarver A/S har bidraget med stor erfaring indenfor udvikling, test og fremstilling af trykfarver, mens Teknologisk Institut har bidraget med grundlæggende kemisk forståelse, avancerede analyser samt sparring omkring forsøgsplanlægning og udviklingsstrategi.

Projektledelsen blev varetaget af Lars H. Jepsen, Teknologisk Institut.

Følgende har bidraget afgørende igennem projektet:

- Kristian Karlsen Resino Trykfarver A/S
- Przemyslaw Debinski Resino Trykfarver A/S
- Dorthe Mørup Fasberg Resino Trykfarver A/S
- Poul-Erik Stenfelt Resino Trykfarver A/S
- Anders Lindhardt Teknologisk Institut
- Jeanette Schjøth-Eskesen Teknologisk Institut
- Emil Tveden Bjerglund Teknologisk Institut
- Morten Normann-Fyhn Teknologisk Institut

Maria Thestrup Jensen har fulgt og godkendt projektet på vegne af Miljøstyrelsen.

2. Resumé

Resino Trykfarver A/S (herefter benævnt Resino) er en dansk virksomhed, som er førende indenfor udvikling af trykfarver til tryk på fleksible fødevareemballager. Trykfarverne er traditionelt blevet fremstillet ved anvendelse af organiske opløsningsmidler, men i dag er der et udtalt ønske om at bruge vandbaserede trykfarver. I praksis findes kun én type vandbaseret trykfarve, der lever op til industriens tekniske krav. Denne type trykfarve indeholder en hærder, der er baseret på stoffet aziridin, som er mistænkt for at være mutagent. Fra maj 2021 er det derfor ikke længere tilladt at bruge denne type hærder, og hvis der ikke udvikles en ny, vandbaseret trykfarvetype, efterlades brugerne af trykfarver således i den situation, at der ikke længere findes en vandbaseret trykfarve. Brugere kan derfor blive tvunget til at skifte tilbage til solventbaserede trykfarver.

Formålet med dette projekt er derfor at udvikle en helt ny, aziridinfri, vandbaseret trykfarve, der kan anvendes på ikke spiselige pølseskind og andre fleksible fødevareemballager. Projektet er blevet gennemført i et samarbejde mellem Resino og Teknologisk Institut. Dette har sikret en god synergi mellem Resinos store praktiske erfaring omkring trykfarver og Teknologisk Instituts dybdegående kemiske forståelse for polymerbaserede produkter.

I projektet er der blevet udført en systematisk kortlægning af mulige råvarer til anvendelse i trykfarve, hvorefter en lang række af disse er blevet testet eksperimentelt. Denne kortlægning og de udførte tests har dannet basis for selve receptudviklingen, i hvilken de bedst egnede ingredienser igennem et langt udviklingsforløb er blevet samlet i en ny trykfarverecept. I tillæg til dette er der blevet arbejdet med kemisk karakterisering af emballagernes overflader, hvilket har givet dyb indsigt i kemien af de forskellige substrater. Denne indsigt vil også fremadrettet være af stor værdi for Resino i virksomhedens udviklingsarbejde.

Udviklingsarbejdet i nærværende projekt er ved projektets afslutning tæt på mål, men de tekniske egenskaber af den nye recept er ikke på alle parametre helt på niveau med det eksisterende produkt. Derfor har Resinos kunder efter flere prøvetryk i trykkerierne ikke følt sig overbevist om at ville indkøbe den nye farve. Resino vil imidlertid fortsætte udviklingsarbejdet for forhåbentligt at løse problematikken, og er samtidig i tæt dialog med de vigtigste kunder om, hvorvidt kvaliteten af den nye recept kan accepteres til kommerciel produktion.

Sammenholdes recepten for den nuværende kommercielle trykfarve med recepten for den trykfarve, der er udviklet i projektet, er der ingen tvivl om, at den nye trykfarve har en markant bedre miljø- og sundhedsprofil. Aziridinhærderen, som anvendes i nuværende kommercielle trykfarver, er klassificeret med væsentlige sundhedsmæssige risici. Til sammenligning har den nye hærder ingen klassificering.

3. Introduktion

Resino Trykfarver A/S (herefter benævnt Resino) er en dansk virksomhed, som er førende indenfor udvikling af trykfarver til tryk på fleksible emballager, som fx ikke spiselig pølseskind. Virksomheden har gennem mange år satset på innovativ produktudvikling og ønsker at have en stærk miljø- og sundhedsprofil på alle sine produkter.

Trykfarverne udvikles og produceres af Resino på fabrikken i Ballerup. Herefter leveres de flydende trykfarve til kunder over hele verden, der trykker tekst, logoer, billeder eller andet på forskellige typer produkter og emballager. Et af Resinos markedsførende største produkter er trykfarve til pølseskind, der kræver, at farven skal være godkendt til fødevarekontakt.

I disse år er der stort fokus på problematiske kemikalier, der direkte eller indirekte kommer i kontakt med fødevarer, hvilket stiller nye krav til blandt andet trykfarver til fødevareemballager. Disse trykfarver er traditionelt blevet fremstillet ved anvendelse af organiske opløsningsmidler, men i dag er der et udtalt ønske om at bruge vandbaserede trykfarver. I industrien ses Swiss Ordinance som det regelsæt, der bedst beskriver en korrekt sundhedsmæssig fremstilling af trykfarver. Resinos kunder stiller derfor som ultimativt krav, at alle indholdsstoffer i trykfarverne er godkendt i henhold til dette regelsæt. Til tryk på fødevarekontaktmaterialer som eksempelvis pølseskind findes i praksis kun én type vandbaseret trykfarve, der lever op til industriens tekniske krav. Denne type 2-komponenttrykfarve indeholder en hærder, der er baseret på stofet aziridin, som er mistænkt for at være mutagen, og hærderen fjernes derfor fra Swiss Ordinance-positivlisten i maj 2021. Hvis der ikke udvikles en ny vandbaseret trykfarvetype, efterlades brugerne af trykfarver således i den situation, at der ikke længere findes en vandbaseret trykfarve, hvorfor man kan blive tvunget til at skifte tilbage til solventbaserede trykfarver.

Anvendelsen af solventbaserede trykfarver har sammenlignet med vandbaserede farver væsentlige negative effekter på miljøet generelt og på arbejdsmiljøet både hos Resino og på trykkerierne verden over. Resino har derfor taget initiativ til nærværende projekt, hvis formål er at udvikle en helt ny aziridinfri, vandbaseret trykfarve, der kan anvendes på bl.a. pølseskind og på fleksible emballager som fx bleer.

4. Metoder

I dette kapitel beskrives de vigtigste af de metoder, der er anvendt igennem projektet.

4.1 Laboratorietests af nye recepter

Når en ny trykfarve er blevet formuleret, vurderes den rutinemæssigt efter en række laboratorietests, der er beskrevet nedenfor.

4.1.1 Pot-life

Pot-life angiver, hvor længe en trykfarve er stabil ved stuetemperatur, uden at den hærdner op. Kravet er, at trykfarven skal fastholde sin viskositet og evne til at hærdne op i 8 timer. Derfor inspiceres trykfarven over tid for at sikre, at disse krav overholdes. I løbet af de 8 timer tages prøver fra til kogefasthedstest. Når hærdningen ikke længere er tilstrækkelig til at give tilfredsstillende kogefasthed, viser det, at pot-life er overskredet.

4.1.2 Kogefasthed

Ved kogefasthed forstås farvens resistent overfor kogende vand. Kogefastheden testes ved at påføre et tryk på en pølsetarm, hærdet trykket ved 70 °C i 20 min, og herefter lægge det i en gryde med kogende vand i 15 min.

Farvelaget må efter kogning ikke være beskadiget, udblødt eller have ændret nuance.

Kogefasthedstesten udføres ved, at man gnider på tarmen et antal gange, hvorefter resultatet bedømmes på en skala fra 1 til 5.

4.1.3 Vandbestandighed (soak test)

Et udhærdet tryk lægges i vand ved 40 °C i 30 min. Derefter foldes trykket og gnides, og det kontrolleres, at dette ikke medfører beskadigelse af trykket.

4.1.4 Fedtægthed

Ved fremstillingen af en lang række pølsetyper er det normal procedure, at et stort antal pølser koges i samme kar. Hvis en pølsetarm sprækker under kogningen, vil fedtet fra pølsen trænge ud i vandet og vil derved principielt kunne ødelægge trykfarverne på de øvrige pølsetarme i karret. Fedtægtheden er således et mål for, at trykfarverne er stabile i kontakt med fedt.

Testen udføres ved at lave aftryk på tarme. Når trykfarven er udhærdet, fyldes og koges tarmene. Dernæst udsættes trykfarven for svinefedt, hvorefter det testes, i hvilken grad farven smitter af.

4.1.5 Klæbefase og tørretid

Der påføres et tryk på alufolie. Når trykket er lavet, startes et stopur. For hver 10 sekunder lægges en strimmel aluminiumsfolie på trykket. Sådan fortsættes, til man kan fornemme, at en strimlen, der lægges på trykket, ikke klister fast. Tiden fra start, til første strimmel ikke klister fast, er et mål for tørretiden.



FIGUR 1. Bestemmelse af klæbefase og tørretid.

4.1.6 Slidstyrke og vandopløselighed

For at teste trykfarvens bestandighed overfor mekanisk slitage under kontakt med vand og forhøjet temperatur gennemføres en test, hvor trykte, udhærdede og fyldte tarme vaskes i en vaskemaskine ved 90 °C. Herefter kontrolleres trykkene visuelt for slitage, og resultatet vurderes på en skala fra 1 til 5.

4.2 Test af trykfarver hos Resinos kunder

Som sidste led i udviklingen af en ny trykfarve testes en ny recept i samarbejde med en eller flere af Resinos største kunder. Her trykkes den nye farve på substrater under nøjagtigt samme forhold som under en normal produktion. Dette er således den sidste og ultimative test for, om et nyt produkt lever op til alle de mange tekniske krav, som kunderne stiller. De udførte tests svarer typisk til de tests, Resino selv udfører i et udviklingsforløb (se afsnit 4.1), men der kan forekomme mindre variationer i udførelsen mellem forskellige kunder og mellem Resino og kunders laboratorier.

4.3 Karakterisering af trykfarver og substrater

For at få en dybere forståelse af trykfarverne og substraterne, er der foretaget en række analyser hos Teknologisk Institut.

4.3.1 Spektroskopi

Til kemisk karakterisering af substrater og trykfarver er IR- og Ramanspektroskopi blevet anvendt. Begge teknikker bruges til at analysere molekulære vibrationer og kan dermed bruges til at måle den kemiske sammensætning af trykfarverne. Resultatet foreligger i form af spektre, der til dels kan sammenholdes med databaser for at bestemme sammensætningen, og som kan analyseres for at identificere kemiske forskelle mellem prøver.

Ved hjælp af Ramanmikroskopi, som er i stand til at tage kemiske billeder med en opløsning på ned til 1 µm, er det muligt at scanne et tværsnit af et substrat for at analysere materialsammensætningen. Substratet monteres i en lille skruetvinge og skæres over med en skalpel for at efterlade en glat overflade, der kan analyseres.

4.3.2 Undersøgelse af ruhed af substrater vha. laserprofilometri og scanning-elektron-mikroskopi

Ruheden af et substrat kan have afgørende indflydelse på en trykfarves evne til at hæfte på overfladen. En højdeprofil af en prøve kan måles med laserprofilometri, hvor refleksion af en laser på overfladen bruges til at måle højden over et større område. Dette kan bruges til at bestemme ruheden på en prøve. Da dette er en optisk metode, er den ikke altid anvendelig på transparente substrater.

For transparente substrater kan ruheden i stedet studeres vha. skanning-elektron-mikroskopi, hvor ruheden kan rangeres baseret på billeder. Metoden er således kvalitativ og kan anvendes på alle substrater inklusive transparente materialer.

4.3.3 Overfladespænding

For at en trykfarve kan hæfte på et substrat, er det afgørende, at der skabes god kontakt til overfladen. Dette ses ved, at trykfarven er i stand til at flyde ud på substratet frem for at danne perler på overfladen. Denne effekt kan måles vha. kontaktvinkler, hvor dråber af vand eller komponenter i trykfarven sættes på substratet, og et billede tages af dråbens profil. Kontaktvinklen mellem dråbe og substrat måles, og jo mindre kontaktvinklen er, des bedre er interaktionen.

4.3.4 Glasovergangstemperatur

For at opnå en bedre forståelse af trykfarvernes polymersystemer og deres ageren ved forskellige temperaturer gennemføres målinger af glasovergangstemperaturen ved hjælp af differential scanning calorimetry (DSC).

4.4 Miljø og sundhedsevaluering

Formålet med substitutionen af den aziridinbaserede hærder er som tidligere beskrevet at forbedre miljø- og sundhedseffekterne af trykfarverne. Derfor er det af afgørende betydning, at de råvarer, der introduceres i dette projekt, har en markant bedre miljø- og sundhedsprofil end aziridinhærderen. For at sikre dette er der taget en række forholdsregler i projektet:

- Sikkerhedsdatabladene for alle råvarer anvendt i projektet er blevet gennemgået i forhold til relevante informationer.
- Det er blevet kontrolleret, om råvarer anvendt i projektet findes på Swiss Ordinance Annex 10-positivlisten.
- Der er blevet stillet uddybende spørgsmål omkring miljø- og sundhedsforhold til leverandørerne af råvarerne.
- Rådgivningsvirksomheden ChemAgenda har været inddraget i projektet som leverandør af ekspertviden og rådgivning indenfor miljø- og sundhedsområdet.

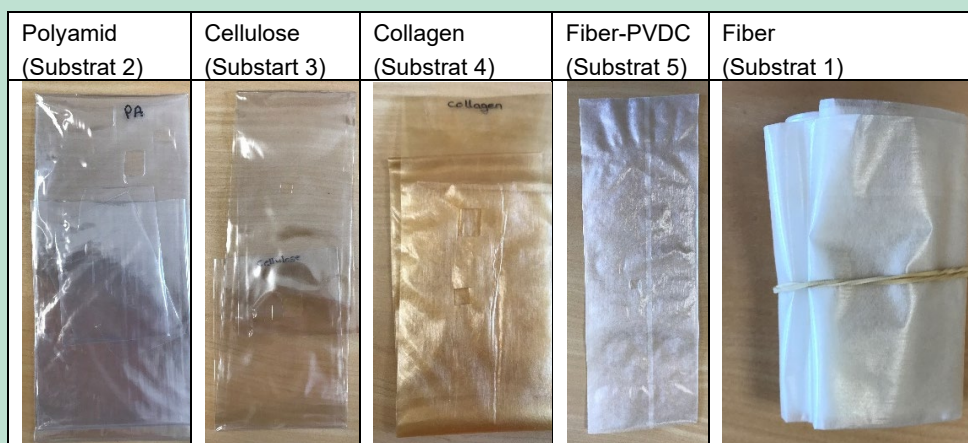
5. Analyse af substrater

En væsentlig egenskab for en trykfarve er, at den kan vedhæfte til det substrat, den trykkes på. De substrater, der anvendes i industrien, består af vidt forskellige materialer, afhængigt af hvilket slutprodukt de skal anvendes til. Ikke overraskende opfører den samme trykfarve sig forskelligt afhængigt af det anvendte substrat. For at kunne udvikle nye trykfarver er det derfor vigtigt at kortlægge overfladerne i de forskellige substrater. Resultaterne af dette arbejde er beskrevet i nærværende kapitel.

5.1 Kemisk analyse af substrater

Hos Resinos kunder består de vigtigste substrater af enten polyamid, collagen, cellulose eller "fiber." Billeder af nogle af disse substrater ses på FIGUR 2. Der er blevet udført analyser på repræsentative prøver af disse typer, og på yderligere to produkter med helt ukendt kemi. Den mere specifikke kemiske sammensætning af materialerne var ukendt ved projektstart. Derfor blev prøver af disse analyseret vha. kemisk spektroskopi for at kortlægge kemien på overfladen af substraterne.

I afsnit 5.1.1 til 5.1.7 præsenteres data for de forskellige substrater, mens en sammenfatning og diskussion findes i afsnit 5.1.8.



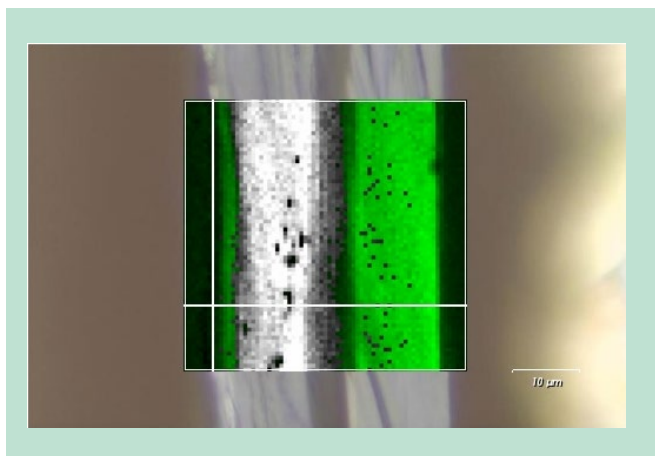
FIGUR 2. Fotos af substrater.

5.1.1 Polyamid Substrat 2

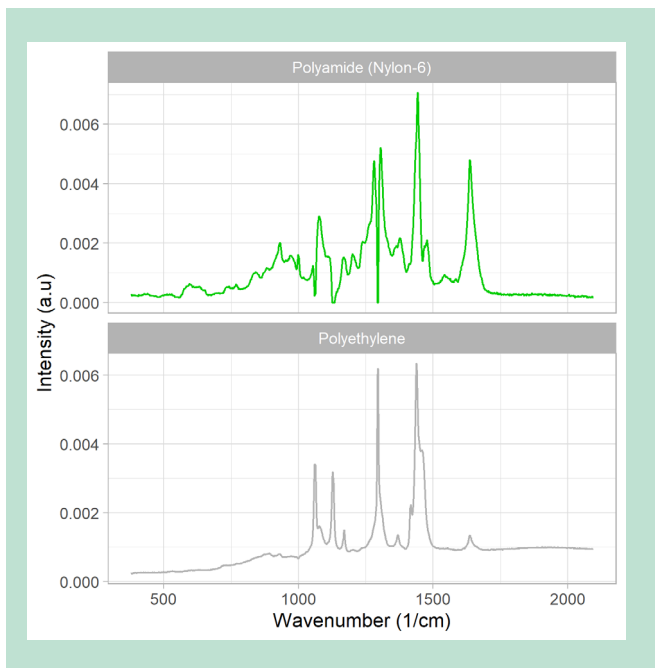
Herunder ses de kemiske signaturer, der er fundet for polyamidmaterialet, og hvordan de fordeles sig på tværs af materialet. Som forventet, er polyamidmaterialet bestående af et polyamid (formentlig nylon-6) yderst, men denne er lagt oven på en film af polyethylen.

Baseret på materialebestemmelsen fra Raman- og IR-spektroskopi findes følgende funktionelle grupper i overfladen på substratet:

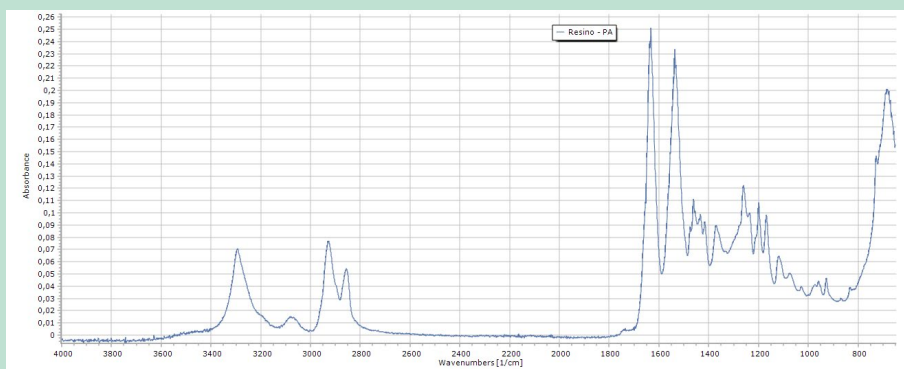
- O=C-N-H (amid binding)
- C-H på carbon bundet med C-C
- Måske en andel C-H på carbon bundet med C=C.



FIGUR 3. Tværsnit af polyamidtarm med farvelægning i forhold til kemisk opbygning.



FIGUR 4. Ramanspektre for de to faser i polyamidtarm.



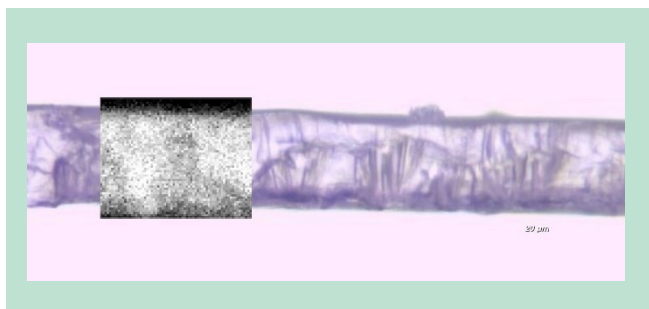
FIGUR 5. IR-spektrum fra overfladen af polyamidtarm.

5.1.2 Cellulose Substrat 3

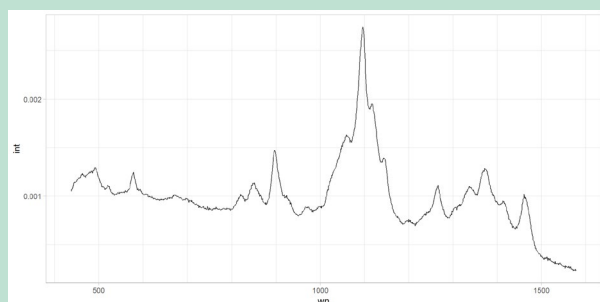
De analyserede cellulosearme består kun af et enkelt lag, der i databaser matcher generelle spektre for cellulose. Prøven indeholder muligvis amidholdig surfaktant; dette er dog usikkert.

Baseret på materialebestemmelsen fra Raman- og IR-spektroskopi findes følgende grupper i overfladen på substratet:

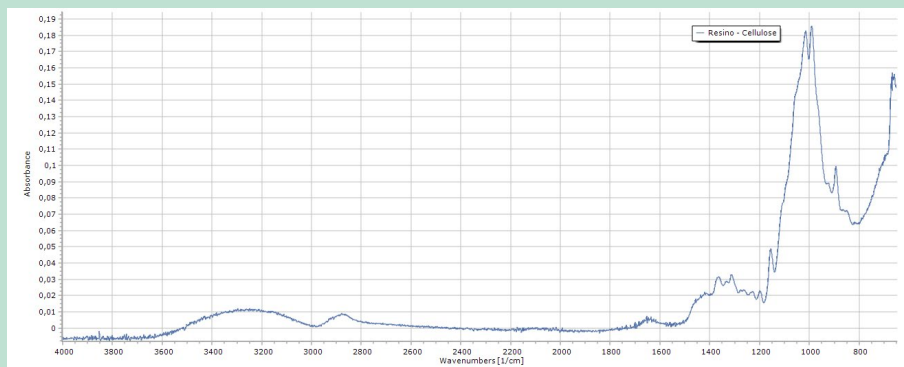
- -OH
- C-H på carbon bundet med C-C
- Måske en lille andel O=C-N-H (usikkert).



FIGUR 6. Tværsnit af cellulosearm med farvelægning i forhold til kemisk opbygning.



FIGUR 7. Ramanspektrum for cellulosearm.



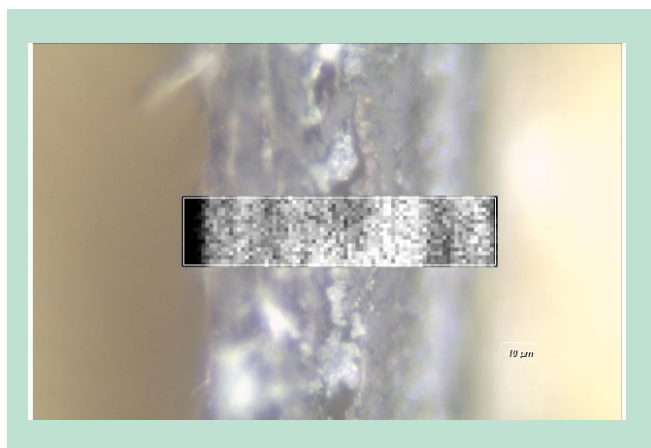
FIGUR 8. IR-spektrum fra overfladen af cellulosearm.

5.1.3 Collagen Substrat 4

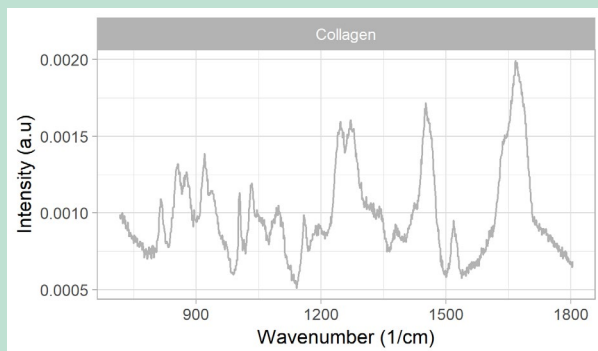
De analyserede collagentarme består kun af et enkelt lag, der i databaser matcher generelle spektre for protein.

De kemiske grupper, der er til stede, vil afhænge af aminosyresammensætningen, men ud fra Raman- og IR-analyse er følgende grupper identificeret:

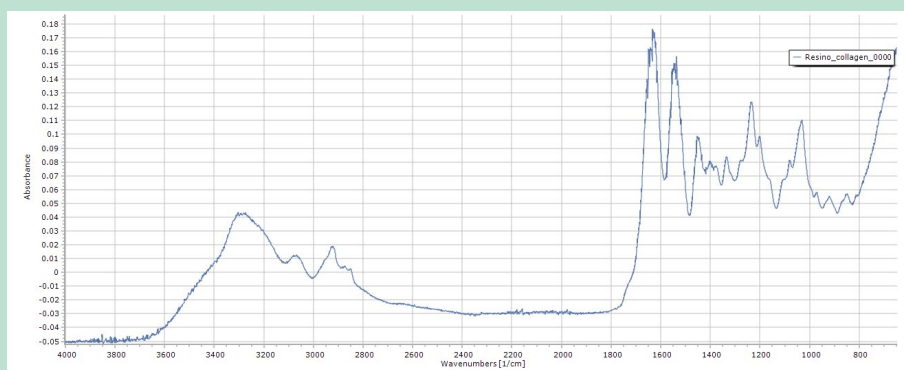
- -OH
- O=C-N-H (amid binding)
- C-H på carbon bundet med C-C
- C-H på carbon bundet med C=C.



FIGUR 9. Tværsnit af collagentarm med farvelægning i forhold til kemisk opbygning.



FIGUR 10. Ramanspektrum for collagentarm.



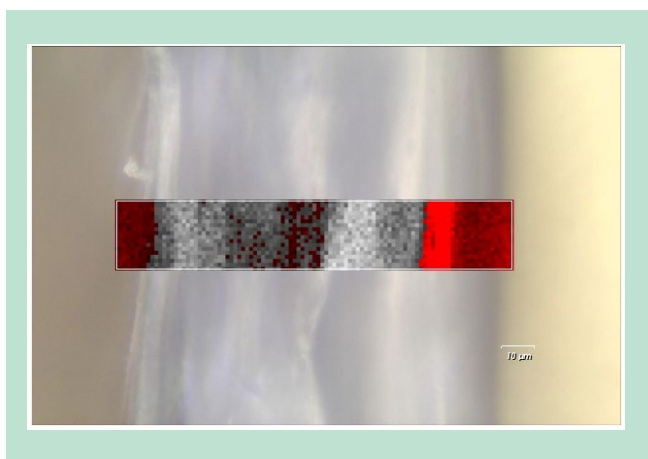
FIGUR 11. IR-spektrum fra overfladen af collagentarm.

5.1.4 Fiber-PVDC Substrat 5

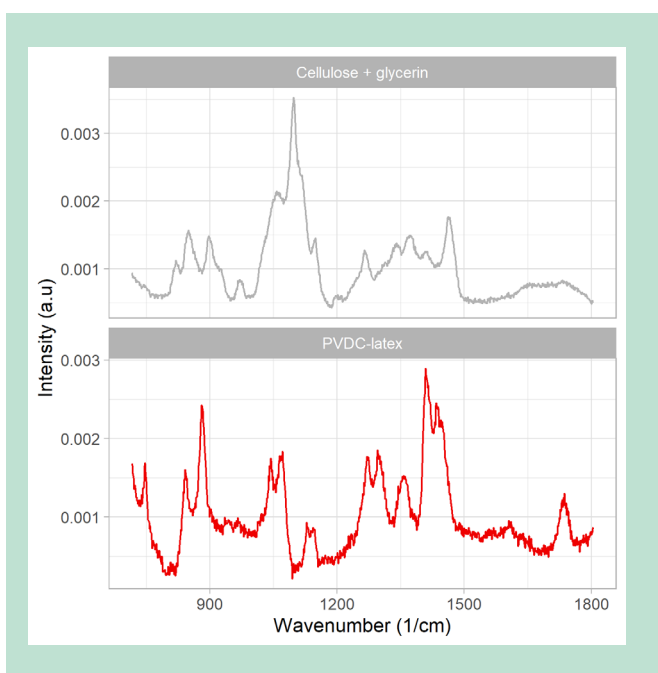
De analyserede fiber-PVDC-tarme består af et lag cellulose med glycerin inderst og et lag PVDC-latex yderst. PVDC-latex er en copolymer af flere monomerer, typisk vinylidenklorid og fx metylakrylat.

Baseret på materialebestemmelsen fra Raman- og IR-spektroskopi findes følgende grupper i overfladen på substratet:

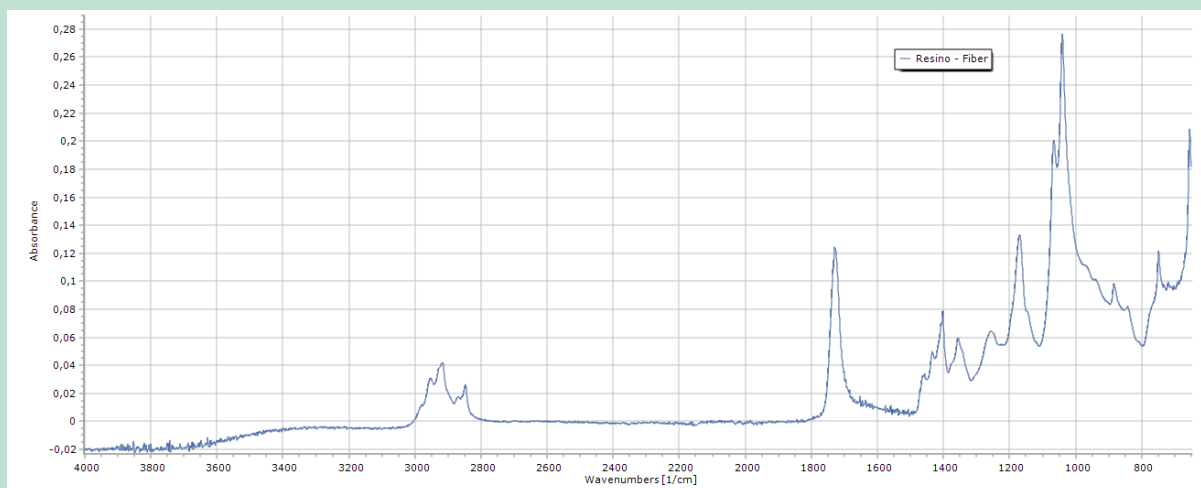
- O=C-O (acrylat ester)
- C-Cl₂
- C-H på carbon bundet med C-C.



FIGUR 12. Tværsnit af fiber-PVDC-tarm med farvelægning i forhold til kemisk opbygning.



FIGUR 13. Ramanspektre for fiber-PVDC-tarm.



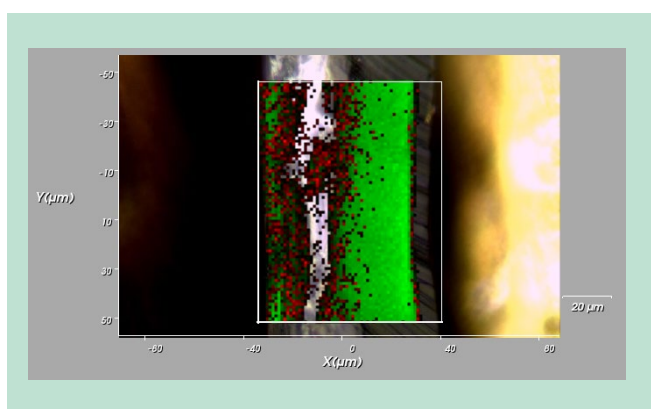
FIGUR 14. IR-spektrum fra overfladen af fiber-PVDC-tarm.

5.1.5 Fiber Substrat 1

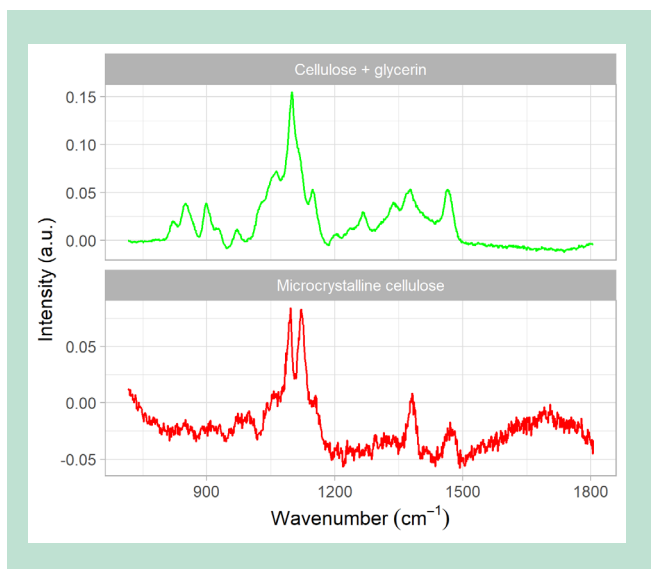
De analyserede fibertarme består af tre lag. Inderst og yderst er et lag cellulose + glycerin, mens der i midten er en kerne af mikrokrySTALLinsk cellulose.

Baseret på materialebestemmelsen fra Raman- og IR-spektroskopi findes følgende grupper i overfladen på substratet:

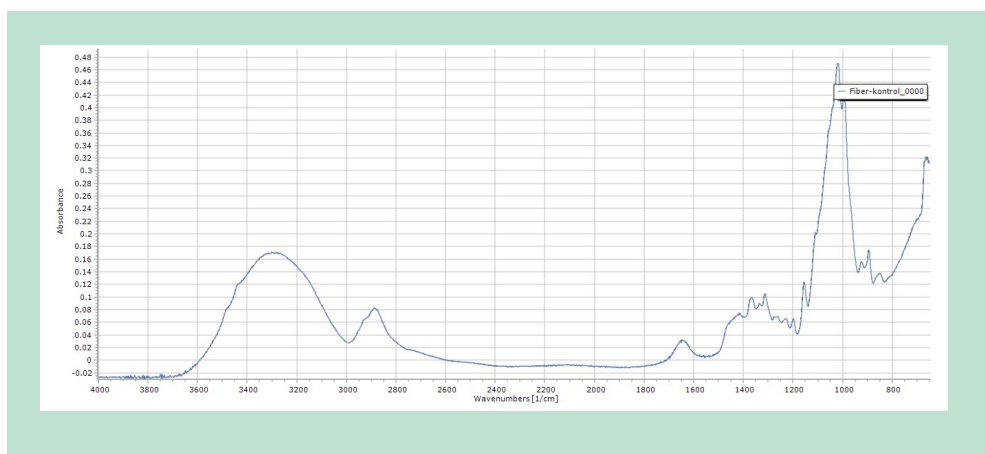
- -OH
- C-H på carbon bundet med C-C.



FIGUR 15. Tværsnit af fibertarm med farvelægning i forhold til kemisk opbygning.

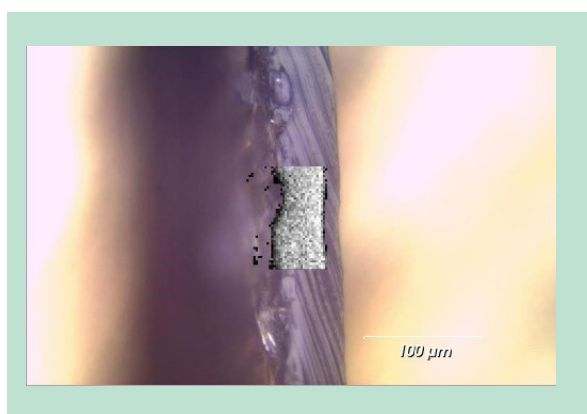


FIGUR 16. Ramanspektre for fibertarm.

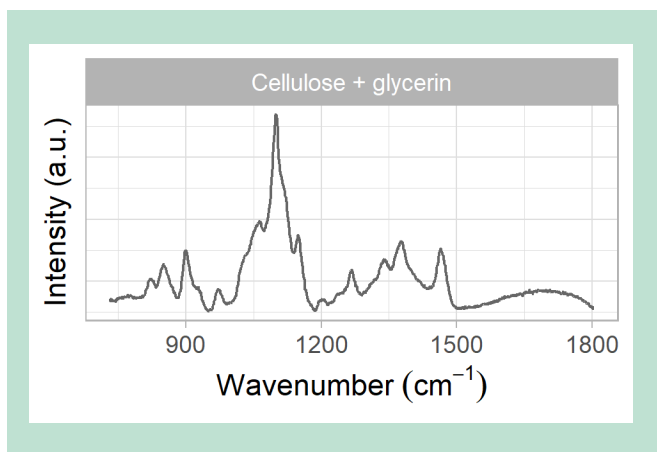


FIGUR 17. IR-spektrum fra overfladen af fibertarm.

5.1.6 Substrat 6

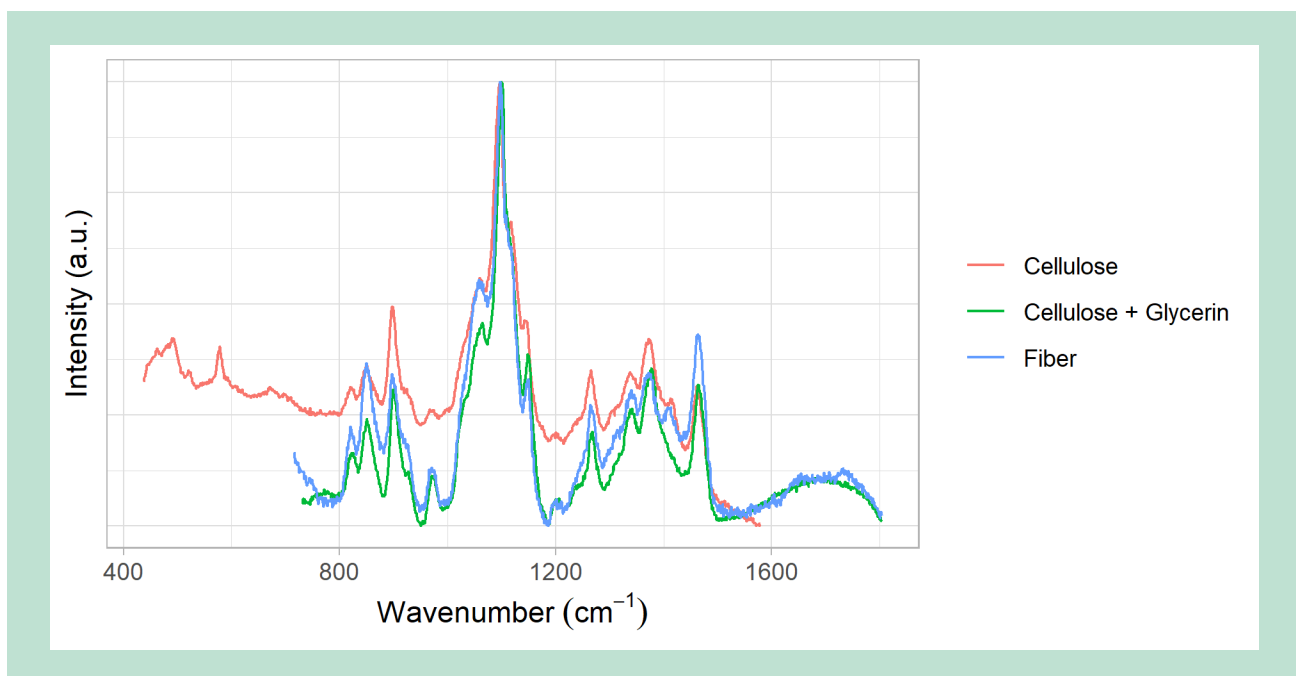


FIGUR 18. Tværsnit af Substrat 6-tarm med farvelægning i forhold til kemisk opbygning.



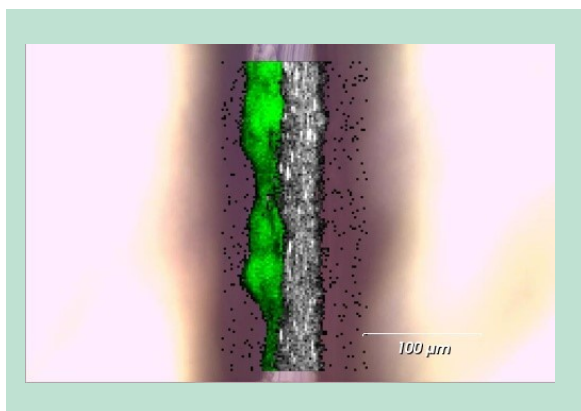
FIGUR 19. Ramanspektrum for Substrat 6-tarm.

I FIGUR 20 sammenlignes spektret fra SUBSTRAT 6 med spektre fra de tidligere målte cellulose- og fibertarme. Den eneste tydelige forskel er, at SUBSTRAT 6 mangler en top ved ~ 1420 cm^{-1} .

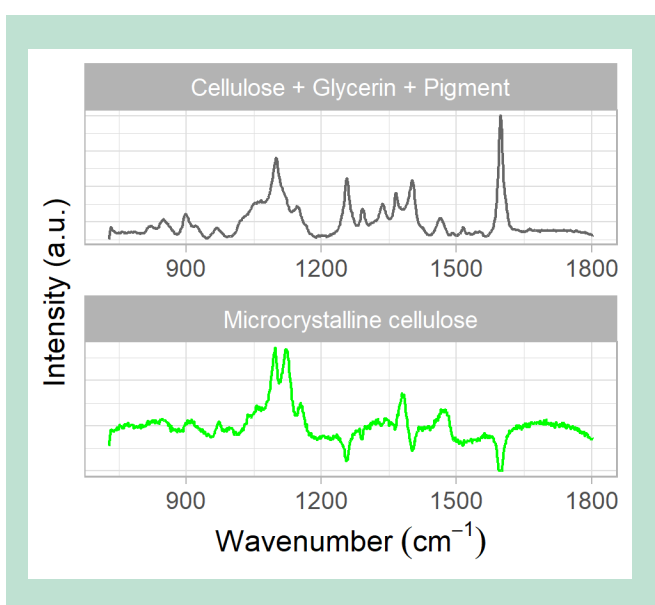


FIGUR 20. Sammenligning af Ramanspektre for Substrat 6-, cellulose- og fibertarme.

5.1.7 Substrat 7

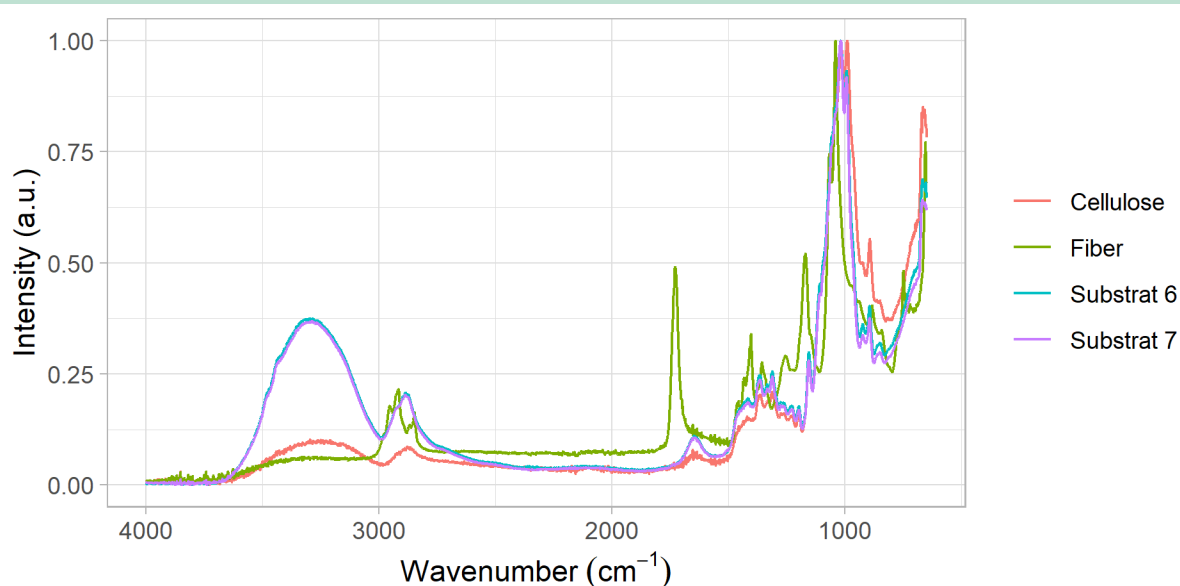


FIGUR 21. Tværsnit af Substrat 7-tarm med farvelægning i forhold til kemisk opbygning.



FIGUR 22. Ramanspektre for Substrat 7-tarm.

IR-spektre fra SUBSTRAT 6 og SUBSTRAT 7 sammenlignes i FIGUR 23 med spektre fra fiber og cellulose. Spektrene minder overordnet særdeles meget om cellulosespektrene, men ser ud til at have en betydeligt højere andel af -OH-grupper.



FIGUR 23. Sammenligning af IR-spektre for Substrat 6-, Substrat 7-, cellulose- og fibertarme.

5.1.8 Sammenfatning - Kemisk opbygning af substrater

Analyserne viser, at de undersøgte substrater kun indeholder få reaktive, funktionelle grupper, der kan bringes i spil i forhold til at skabe kovalent binding mellem substrat og trykfarve. Ser man på tværs af substraterne, er hydroxygrupper (-OH) den eneste funktionalitet, der går igen i mange substrater, og som potentielt kan anvendes til at skabe vedhæftning igennem kovalente bindinger. Hydroxygrupper er til stede i collagen, cellulose og fiber samt i høj grad i de to Nalo Faser-substrater. Flere substrater indeholder desuden amidbindinger, men disse kræver særligt reaktive hærdere for at reagere, fx isocyanater. I TABEL 1 ses et overblik over de funktionelle grupper, der er identificeret på overfladerne.

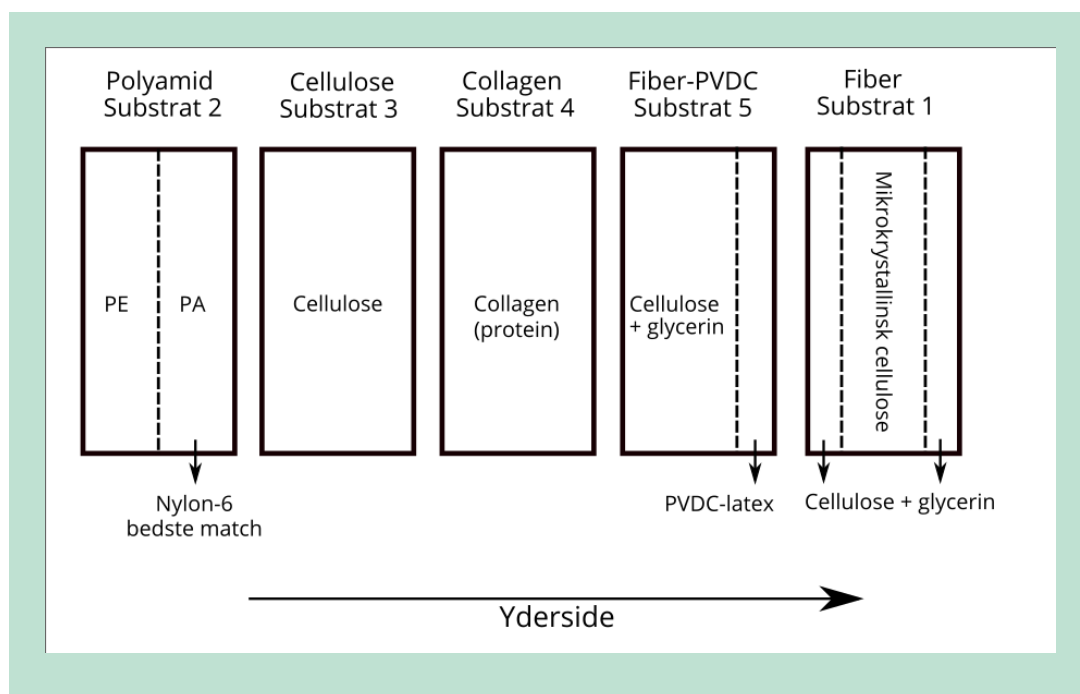
TABEL 1. Oversigt over identificerede polymerer og funktionelle grupper i de analyserede substrater.

Substrat	Overordnet kemi	Funktionelle grupper identificeret på overflade
Polyamid Substrat 2	Polyethylen med polyamid yderst	O=C-N-H (amid), C-H på carbon bundet med C-C, måske en andel C-H på carbon bundet med C=C
Cellulose Substrat 3	Cellulose	-OH, C-H på carbon bundet med C-C, Måske en lille andel O=C-N-H (usikkert)
Collagen Substrat 4	Protein	-OH, O=C-N-H (amid), C-H på carbon bundet med C-C, C-H på carbon bundet med C=C
Fiber-PVDC Substrat 5	Cellulose-glycerin inderst, PVDC yderst	O=C-O (acrylat ester), C-Cl ₂ , C-H på carbon bundet med C-C
Fiber Substrat 1	Cellulose-glycerin yderst og inderst med cellulose i midten	-OH, C-H på carbon bundet med C-C

Substrat	Overordnet kemi	Funktionelle grupper identificeret på overflade
Substrat 8	Sandsynligvis cellulose, men langt flere OH-grupper	
Substrat 7	Sandsynligvis cellulose, men langt flere OH-grupper	

Erfaringsmæssigt giver aziridinhærdede farver særlig stærk vedhæftning på fibersubstratet. Hydroxygrupper kan i teorien ikke reagere kovalent med aziridinhærdere, og da hydroxy er de eneste identificerede reaktive grupper på fibersubstratet, kan den stærke vedhæftning til dette ikke forklares med kovalente bindinger. Konklusionen må derfor være, at stærke sekundære bindinger, fx hydrogenbindinger, er årsag til den gode vedhæftning. Polyamid har modsat ikke hydroxygrupper, og her er vedhæftning til aziridinhærdede farver svagere.

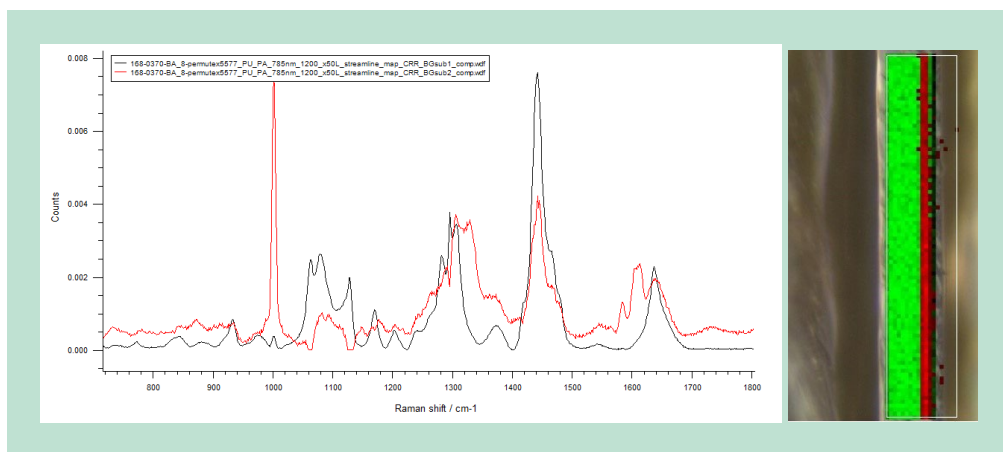
I FIGUR 24 ses en skematisk tegning af opbygningen i tværsnit af de analyserede repræsentanter for de vigtigste substrattyper, hensigten er at illustrere den lagvise opbygning af visse substrater.



FIGUR 24. Skematisk illustration af opbygningen af de undersøgte substrater.

5.1.9 Analyse af substrat med trykfarve

Ramanspektroskopi er desuden anvendt til at karakterisere substrater, som er belagt med trykfarve, som vist i FIGUR 25. Her er det muligt at identificere positionen af trykfarven, og der ses ingen indikation på, at trykfarven trænger ind i substratet.

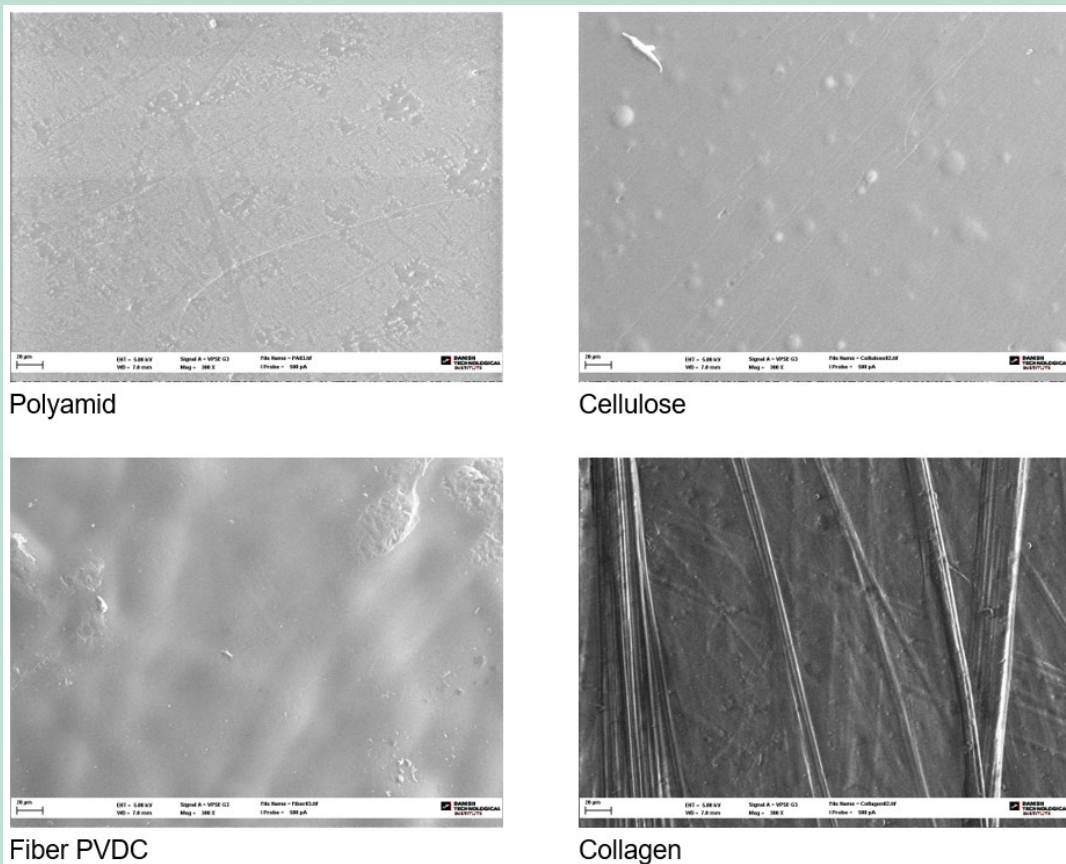


FIGUR 25. Ramanspektre for hhv. substrat og trykfarve samt tværsnit af substrat (grøn) med trykfarve (rød).

5.2 Fysisk analyse af overfladerne på substrater

Ruheden af substraternes overflade kan spille en afgørende rolle for trykfarvernes evne til at vedhæfte. Derfor er substraternes overflade blevet analyseret med skanning-elektron-mikroskopi (SEM). Optisk mikroskopi er også forsøgt, men da flere af substraterne er transparente giver det ikke pålidelige resultater. Herunder ses SEM-billeder af alle fire substrater ved 300x forstørrelse.

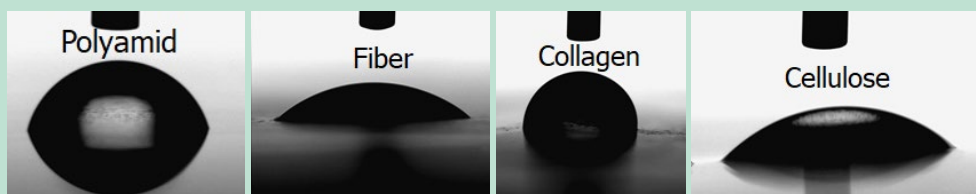
Collagen og fiber har væsentligt mere struktur i overfladen end polyamid, cellulose og fiber-PVDC, og særligt fiber føles også mere ru. Overordnet forventes det at være nemmere at hæfte til mere ru substrater, men der kan være egenskaber ved overfladen, som gør, at det er sværere at få trykfarven til at skabe god kontakt til substratet.



FIGUR 26. SEM-billeder overfladestrukturen på udvalgte substrater.

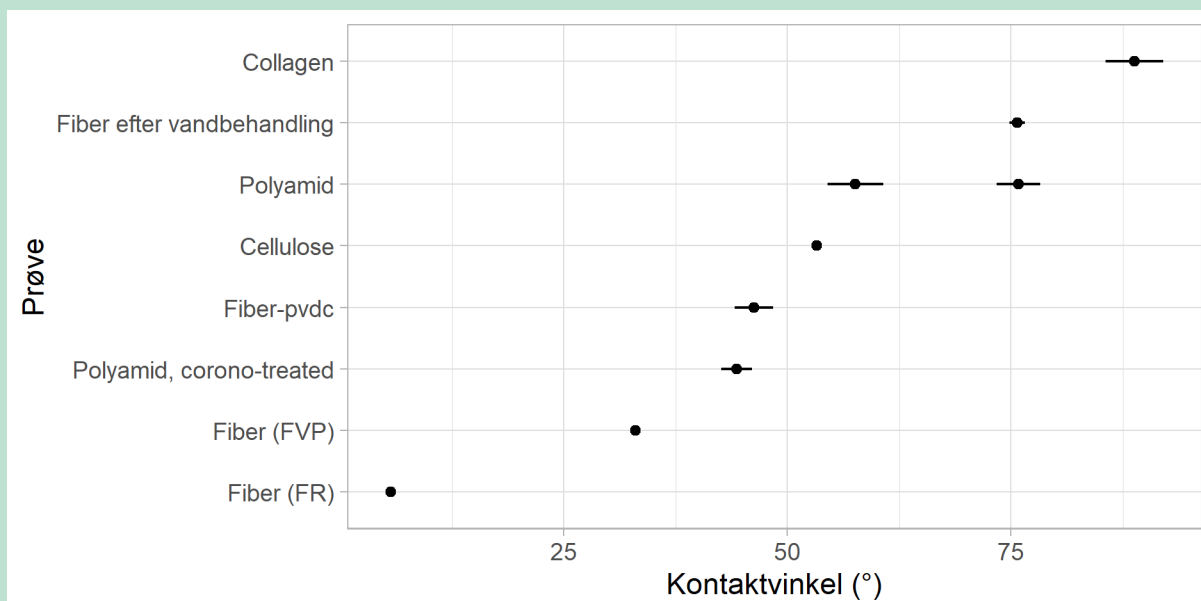
5.3 Substraternes overfladespænding og trykfarvernes evne til at 'wette' overfladerne

En forudsætning for god vedhæftning er, at trykfarverne er i stand til at skabe god kontakt til overfladerne, inden de hærdet. En måde at måle vedhæftningsevnen på er ved måling af kontaktvinkler mellem dråber af trykfarvernes komponenter og overfladerne. Herunder ses dråber af vand på de enkelte materialer.



FIGUR 27. Vanddråber på substrater. Kontaktvinklen mellem dråben og substratet måles – en lavere kontaktvinkel angiver høj kompatibilitet mellem de to komponenter.

Kontaktvinkler er målt for alle substrater. Enkelte substrater er målt flere gange, og der er mindre variationer – måske relateret til prøvehåndtering inden måling. Resultaterne viser, at der er stor forskel i overfladespændingen mellem de forskellige substrater. Det har ikke været undersøgt systematisk, om der er en entydig sammenhæng mellem dette og trykfarvens evne til at interagere med overfladen.



FIGUR 28. Kontaktvinkel mellem vand og forskellige substrater.

6. Formulering af trykfarver

Dette kapitel omhandler projektets resultater i forhold til de vigtigste ingredienser i trykfarverne og sammenfatter den læring, der er opnået i den forbindelse.

6.1 Principperne i formulering af trykfarve

Den type af vandbaseret trykfarve, der arbejdes med i dette projekt, er typisk bygget op af de ingredienser, der fremgår af TABEL 2.

TABEL 2. Typisk indhold af ingredienser i trykfarve formulering.

Ingrediens	Typisk andel	Funktion
Binder	65 %	Danner basis for formuleringen. Binderen består af en polymer, typisk en polyakrylat, og indkøbes oftest som en emulsion i vand
Hærder	10 %	Kemikalie, der efter trykning og tørring skal danne kemiske bindinger mellem binderens polymermolekyler
Pigment	10 %	Indholdet kan variere, afhængigt af hvor kraftig farve de enkelte pigmenter giver
Andre tilsætningsstoffer	5 %	Eksempelvis blødgørere, "adhesion promotors," emulagatorer, skumdæmpere mv.
Vand tilsat	10 %	Sikrer den rette viskositet. (Binderne indeholder typisk også vand, hvorfor det reelle vandindhold er væsentligt højere)

Igennem projektet er en række kemikalier tilhørende overstående grupper blevet evalueret og afprøvet med henblik på at formulere en vandbaseret trykfarve med gode egenskaber uden brug af aziridinbaseret hærder. Da binder og hærder er de væsentligste ingredienser i forhold til at opnå de ønskede egenskaber, har projektets hovedfokus været på disse to grupper, men i finjusteringen af recepterne er der også blevet arbejdet med de øvrige grupper. Dette arbejde og de erfaringer, der er blevet gjort, er for de væsentligste ingrediensgrupper beskrevet i de følgende afsnit.

6.2 Hærdere

Hærderens funktion i trykfarveformuleringen er kemisk at reagere med polymermolekylerne under og efter påtrykning og binde disse sammen, således at der opstår et stærkt 3-dimensionelt netværk. Dette bevirker, at trykkene får øget slidstyrke og kemisk resistens.

For at opnå projektets overordnede mål om at finde alternativer til aziridinhærdere blev der indledningsvis udført en kortlægning af alternative hærde teknologier. Her blev følgende løsningsmuligheder identificeret:

- Polycarbodiimid
- Silan
- Hydrazid
- Isocyanater
- Polyaziridin.

Det teknologisk løsningsrum viste sig at være ganske begrænset, idet det er et krav, at hærderne er godkendt til anvendelse i fødevarekontaktmaterialer (særligt Swiss Ordinance Annex 10), og dette medfører en væsentlig begrænsning.

6.2.1 Polycarbodiimid (PCDI)

Polycarbodiimid er i modsætning til aziridin ikke et lille molekyle, men en polymer med reaktive grupper. Hver carbodiimidenhed i kæden kan potentielt reagere med en carboxylsyregruppe, fx fra en akrylpolymer. Når dette sker på flere forskellige akrylpolymere, sker den ønskede krydsbinding. Det faktum, at PCDI er et stort polymermolekyle, er med til at give denne hærder en langt bedre sundhedsmæssig profil end aziridin, fordi den ikke kan migrere ind gennem substratet til fødevaren. Det betyder dog samtidig, at PCDI ikke er nær så mobil i trykfarvefilmen. Dette kan gøre krydsbindingsreaktionen langsommere, idet PCDI har svært ved at komme i den rette position til at reagere med akrylpolymererne.

6.2.1.1 Udfordringer omkring krydsbindingsgrad ved brug af PCDI

Igennem projektet blev det klart, at PCDI er den mest anvendelige af de tilgængelige og godkendte hærder teknologier. Det viste sig dog vanskeligt at opnå helt så gode egenskaber på visse parametre, som i det nuværende aziridinhærdede produkt. Særligt kravet til slidbestandighed i vand, testet hos Resinos kunder, viste sig vanskeligt at overholde.

Det formodes, at den lavere slidstyrke skyldes en lavere krydsbindingsgrad ved anvendelse af PCDI. En årsag til dette kan være den før omtalte mobilitet af molekylet, men også at reaktiviteten af selve carbodiimidgruppen er langsommere. Den oplagte måde at øge krydsbindingsgraden på er at øge indholdet af PCDI eller introducere flere syregrupper i binderen, dvs. vælge en binder med højt syretal. Udfordringen ved at øge koncentrationen af PCDI er, at det ødelægger farvens visuelle udtryk, og endvidere øger det trykfarvens pris markant. Ved at introducere flere syregrupper på binderne er udfordringen, at dette også gør trykfarven mere polær, hvormed trykfarven bliver mindre modstandsdygtig i slidstyrketesten, hvor trykfarven udsættes for mekanisk påvirkning i varmt vand.

6.2.1.2 Two-stage PCDI

Der er blevet arbejdet med en alternativ PCDI-variant (kaldet two-stage), der er mere koncentreret, og vis hærdermekanisme er anderledes. Denne giver mulighed for at anvende en lavere mængde PCDI og opnå de samme egenskaber, men anvendelsen heraf besværliggøres i praksis af en høj viskositet. Samtidig er produktet endnu ikke godkendt iht. Swiss Ordinance, da produktet endnu ikke er kommercialiseret.

Konklusion: PCDI er bedste alternativ på nuværende tidspunkt. Grundlæggende er det dog udfordrende, at krydsbindingen ikke er effektiv. Dette skyldes antageligt, at kemien er langsom, og at PCDI er et stort molekyle med lav mobilitet.

Fremtidsmuligheder: Undersøge muligheden for, at kunder kan trykke ved højere temperaturer for de substrater, hvor dette er acceptabelt. Fortsætte arbejdet med two-stage PCDI, så fremt denne optages på Swiss Ordinance.

6.2.2 Silaner

Silaner anvendes i mange industrier som bindemiddel mellem forskellige substrater, fx til at skabe binding mellem metaloverflader og polymerbaserede materialer. Til hærkning af rent polymerbaserede systemer er anvendelsen af silaner mindre udbredt. Da flere silaner er godkendt til fødevarekontaktmaterialer og indeholder reaktive grupper, der antageligt kan reagere med polymerkæderne i binderne, blev det besluttet at undersøge denne gruppe af stoffer. Silanen AMMO (3-aminopropyltrimethoxysilan) blev testet som hærder i modelformuleringer. Antagelsen bag dette var, at methoxygrupperne potentielt kunne binde til hydroxygrupper i substraterne og til andre silaner, mens aminogrupperne kunne reagere med carboxylsyrer i binderne og derved både skabe vedhæftning og krydsbinding. AMMO gav dog ikke den ønskede krydsbinding, hvorfor anvendelse af denne blev forkastet. Der er identificeret yderligere silaner med interessante funktionelle grupper, men disse er endnu ikke testet.

Konklusion: AMMO fungerer ikke som hærdere. Andre Interessante silaner er identificeret.

Fremtidsmuligheder: Test af flere silaner, såfremt disse er godkendt iht. Swiss Ordinance.

6.2.3 Hydrazid

Anvendelse af dette hærdersystem kræver, at binderen indeholder særlige funktionelle grupper, der kan virke sammen med hydrazidhærdere. Dermed medfører anvendelse af hydrazidhærdere en betydelig begrænsning i valgmulighederne indenfor bindere. Et eksempel på en binder, der er fremstillet til hydrazidhærdning, er Binder 3, der er blevet testet i projektet. Systemet gav dog ikke tilfredsstillende egenskaber, hvorfor der ikke blev arbejdet yderligere med teknologien.

Konklusion: Spændende, fordi den kan hærde ved stuetemperatur. Begrænset til specielle bindere fremstillet til hydrazidhærdning. Systemet testet i projektet virkede ikke godt nok.

Fremtidsmuligheder: Screen og test af flere modificerede akrylbindere for at afklare, om dette er en farbar vej.

6.2.4 Isocyanater

Isocyanater er reaktive krydsbinderkemikalier, der ofte anvendes som hærdere i polyurethan, hvor de reagerer og danner bro mellem alkoholgrupper på polymererne. I trykfarver anvendes normalt akrylpolymerer med syregrupper som de reaktive sites. Isocyanater kan dog i teorien også danne bindinger til disse grupper. Isocyanater er mere reaktive end PCDI, hvilket gør det til en interessant hærder, idet netop hastigheden er en af ulemperne ved PCDI. Isocyanaterne reagerer dog let med vand, hvilket gør, at det i praksis har vist sig vanskeligt at kontrollere pot-life efter iblanding af isocyanathærdere til den vandbaserede farve.

Konklusion: Alle tilgængelige isocyanater reagerer for hurtigt med vandbaserede trykfarver; således er maksimal pot-life 4 timer, hvilket er uacceptabelt.

Fremtidsmuligheder: Der skal lanceres nye isocyanater, der er mindre reaktive med vand, ellers er dette ikke relevant at arbejde videre med.

6.2.5 Polyaziridin

I stedet for de relativt små aziridinhærdere molekyler, er der sent i projektet blevet markedsført en polymer med aziridingrupper beregnet til hærdning af akrylsystemer. Polyaziridinen har på grund af sin størrelse formodentligt ikke samme skadelige egenskaber som den nuværende aziridinhærdere. Hvorvidt den nye polyaziridin kan opføres på Swiss Ordinance Annex 10 er dog endnu ikke afklaret. Dette forventes afklaret i tredje kvartal 2020. De indledende forsøg, der er blevet gennemført med polyaziridin, tyder dog ikke på, at polyaziridin giver samme krydsbinding som aziridinhærdere. Det er endnu for tidligt at drage nogen konklusion vedrørende polyaziridins potentiale, da dette kræver flere grundigere undersøgelser. Et problematisk forhold omkring den lancerede polyaziridin er desuden, at den forhandles som en opløsning i ethylacetat. Derfor vil anvendelse af denne tilføre et organisk opløsningsmiddel til den ellers vandbaserede farve.

Konklusion: Indledende tests ikke overbevisende.

Fremtidsmuligheder: Foretage flere tests for at undersøge potentialet. Afvente Swiss Ordinance-godkendelse.

6.2.6 Konklusioner omkring hærderteknologier

Igennem projektet er det blevet klart, at polycarbodiimid (PCDI) er den eneste tilgængelige, godkendte og sundhedsvenlige hærdere, der også giver lovende egenskaber af den færdighærdede trykfarve. Baseret på PCDI er det lykkedes at opnå stort set tilfredsstillende egenskaber, bortset fra at slidstyrken endnu ikke helt er på niveau med de aziridinhærdede farver. Det vurderes ikke, at hverken silaner, hydrazid eller isocyanater vil kunne anvendes som hærdere,

medmindre der lanceres nye hærdere med markant anderledes egenskaber end de nuværende tilgængelige. De bedste muligheder for bedre hærdere vurderes at være nye produkter baseret på two-stage PCDI-teknologien eller polyaziridinteknologien, men p.t. er ingen produkter fra disse to grupper godkendt iht. Swiss Ordinance-positivlisten.

6.3 Bindere

Resultaterne opnået i projektet har vist, at binderen er den vigtigste ingrediens for overordnet at definere trykfarvens egenskaber. I tillæg til dette kan de øvrige ingredienser modificere egenskaberne, men ikke fundamentalt ændre dem. Er en forkert binder således valgt, kan dette ikke kompenseres. Fx har egenskaber som fedt- og vandbestandighed samt fleksibilitet i høj grad vist sig at være helt afhængige af den specifikke binder.

I den indledende fase af projektet blev markedet screenet for vandbaserede bindere med potentiale til anvendelse i trykfarver. I de eksisterende aziridinhærdede trykfarver bliver akryl-emulsionsbinderen Binder 1 anvendt med gode resultater. Hovedfokus i screeningen har derfor været på varianter af akrylbaserede bindere, men der er samtidig blevet søgt efter alternativer baseret på andre grundpolymerer. Resino havde i forvejen et ganske godt kendskab til markedet, men der blev dog identificeret enkelte nye alternativer.

Et udvalg af de bindere, der er blevet identificeret, og som der er blevet arbejdet med i projektet ses i TABEL 3

TABEL 3. Identificerede bindere.

Binder	Polymer
Binder 1	Akryl
Binder 2	Polyurethan
Binder 3	Akryl
Binder 4	Akryl
Binder 5	Polyurethan
Binder 6	Akryl
Binder 7	Akryl
Binder 8	Akryl
Binder 9	Polyurethan
Binder 10	Akryl
Binder 11	Akryl
Binder 12	Akryl
Binder 13	Akryl

Som det fremgår af TABEL 3, blev kun bindere baseret på akryl og polyurethan vurderet som mulige kandidater. Samtidig har projektet dog vist, at der egenskabsmæssigt er stor forskel på forskellige bindere indenfor gruppen af akrylpolymerer, hvorfor variationsmulighederne baseret på denne liste af bindere er meget store.

6.3.1 Akryl

Som det ses af TABEL 3, er langt hovedparten af de identificerede bindere af akryltypen, ligesom det gælder for binderen i den eksisterende trykfarve. Flere af de akrylbaserede bindere indeholder også styren, som en del af polymeren. Det er desværre vanskeligt at få præcis information fra producenterne om, hvor stor styrenandelen er, og hvilke bindere styren indgår i. Derfor betragtes alle disse bindere under et, velvidende at nogle er akrylstyrenbinderne, mens andre muligvis er rent akrylbaserede bindere.

En del af de tilgængelige akrylbaserede bindere bliver markedsført som "selvkrydsbindende," dvs. at de, når trykfarven tørrer, af sig selv vil danne kemiske bindinger mellem de indgående polymermolekyler. I de testede produkter er denne effekt dog begrænset, og i projektet er der således ikke identificeret bindere, hvor selvkrydsbindingen kan stå alene. De selvkrydsbindende akrylemulsioner bør derfor anvendes med et egentligt hærdersystem, hvortil selvkrydsbindingen virker som supplement og i bedste fald reducerer den nødvendige mængde hærdere. Det har ikke været muligt at få oplyst, hvordan den grundlæggende kemiske mekanisme i selvkrydsbindingen fungerer.

Indenfor de akrylbaserede bindere blev der fundet meget store forskelle; nogle giver langt mere fleksible film, og nogle hærdere i langt højere grad end andre. Ofte opgives "syretallet" for produkterne fra leverandøren. Syretallet viste sig også i praksis at have afgørende betydning for krydsbindingsgraden i trykfarverne og dermed for slidbestandigheden, se afsnit 6.3.4.

Konklusion: Akryl er den bedste grundpolymertype. Der er i praksis meget stor forskel på de tilgængelige akrylbindere, og det har alafgørende indflydelse på trykfarvens endelige egenskaber. Især syretal og fleksibilitet skal vurderes og udvælges med omhu. Kombinationen af Binder 11 og Binder 10 er god, men det er usikkert om det er tilstrækkeligt til at imødekomme de tekniske krav fra kunderne.

Fremtidsmuligheder: Fortsætte med systematisk at afsøge mulige akrylbindere og teste disse i en simpel modelrecept.

6.3.2 Polyurethan

Polyurethanbaserede bindere giver en meget god fleksibilitet til trykfarven, og det var derfor interessant at undersøge disse. Netop den gode fleksibilitet er en af de egenskaber ved den nuværende aziridinholdige formulering, der viste sig vanskeligst at genskabe i en akrylformulering hærdet med PCDI. Derfor blev der langt hen i projektet arbejdet med en formulering baseret på en blanding af polyurethan og akryl hærdet med PCDI, hvor polyurethanens primære formål var at sikre fleksibiliteten. Igennem et langt formuleringsforløb viste det sig dog, at polyurethanen medførte en reduceret fedtbestandighed af dette system, hvilket ikke på nogen måde kunne afhjælpes på trods af adskillige tiltag. Derfor blev polyurethan slutteligt afskrevet som en mulig binder.

Konklusion: Giver god fleksibilitet, men dårlig fedtægthed, hvilket der ikke kan kompenseres for.

Fremtidsmuligheder: Ingen.

6.3.3 Glasovergangstemperatur

Glasovergangstemperaturen (T_g) er temperaturen for en faseovergang mellem en glasagtig, sprød struktur ved lave temperaturer og en mere sej, plastisk struktur ved lidt højere temperatur. T_g er en karakteristisk værdi for polymerbaserede materialer og er ofte blandt de værdier, der oplyses på datablade for fx bindere til trykfarver. Derfor er det væsentligt at vide, i hvilket omfang denne information kan anvendes ved formulering af trykfarverne hos Resino. Da T_g er et resultat af interaktioner mellem polymerkæderne, blev det overvejet, hvorvidt værdien indirekte også kan bruges som et udtryk for fleksibiliteten af polymerfilmen, hvilket er væsentligt for trykfarverne. For at få klarhed over dette blev der gennemført et antal T_g -målinger på færdige trykfarver samt på simple blandinger af bindere. De målte T_g -værdier ses i TABEL 4.

TABEL 4. Målte T_g-værdier.

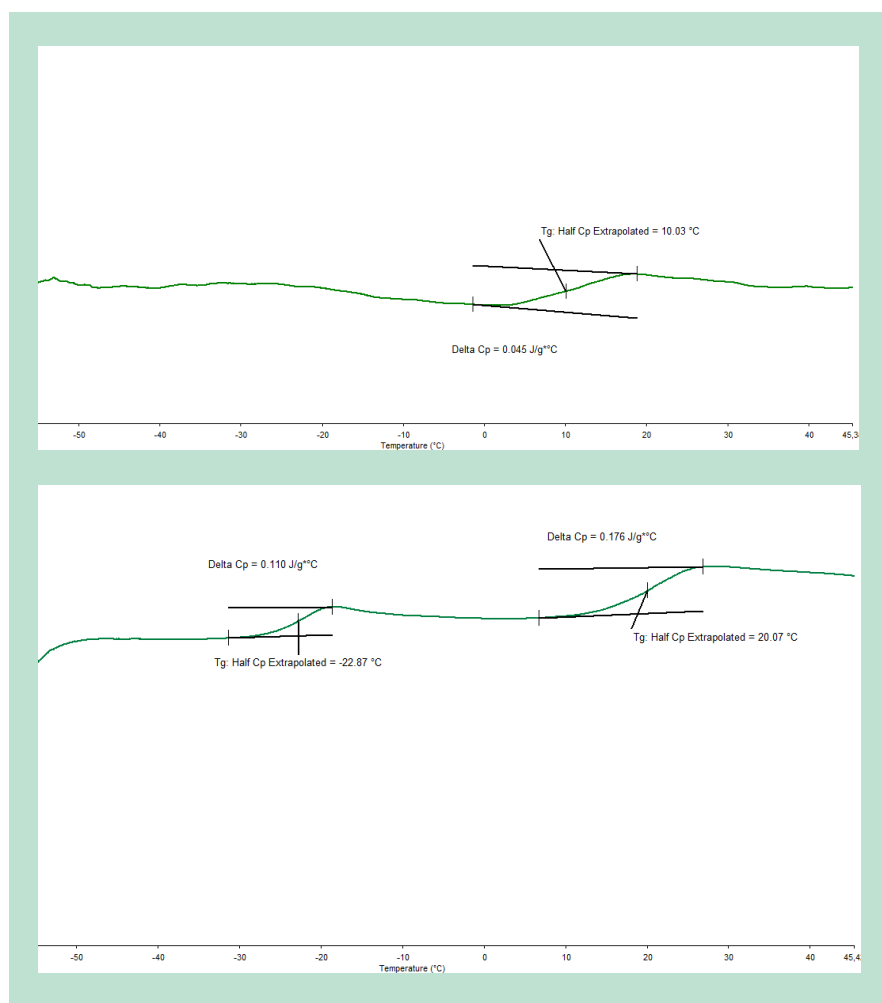
Prøve	System	T _g
A	Gammel version af eksisterende aziridintrykfarve (168)	Ingen tydelig T _g -overgang
B	Eksisterende aziridintrykfarve (Nuværende standard)	10,1 °C
C	Ny trykfarve	-6,1 °C og 15,5 °C
D	Ny trykfarve med 10 % binder udskiftet (20 % Binder 11 og 65 % Binder 10)	-7,8 °C og 15,1 °C
E	Primær binder fra ny trykfarve rent (Binder 10)	-22,8 °C og 20,5 °C
F	Blanding af begge bindere fra ny trykfarve (Binder 10 og Binder 11 (65:10))	-21,9 °C og 21,3 °C
G	Blanding af primær binder (Binder 10) og PCDI (65:11)	-23,1 °C og 15,6 °C

Når flere af prøverne inkl. prøve E med ren Binder 10 viser to forskellige T_g-værdier, skyldes det formodentligt, at denne binder enten i sig selv består af to forskellige polymerer eller mere sandsynligt, at der er tale om en blokcopolymer (sandsynligvis akryl-styren), hvor den ene type blok giver én T_g-værdi, og den anden type giver en anden T_g-værdi. Det faktum, at prøve A ikke har en tydelig T_g, viser, at denne formulering ikke på samme måde som de øvrige skifter fase ved en specifik temperatur. Hypotesen om, at der skulle være en tydelig sammenhæng mellem T_g og fleksibilitet, ser ikke ud til at holde, idet prøve E og prøve F viser næsten samme T_g-værdi, mens fleksibiliteten af prøve E er større end af prøve F.

Det er i øvrigt værd at bemærke, at den laveste T_g-værdi i de færdige trykfarver i prøve C og prøve D er væsentligt højere end tilsvarende værdier for prøve F og prøve G. Dette gælder på trods af, at prøve F og prøve G indeholder de samme primære ingredienser, som er anvendt i prøve C og prøve D. Det må betyde, at også ingredienser, der indgår med få procent, kan have en stor indvirkning på T_g.

Det er desuden bemærkelsesværdigt, at T_g-overgangene er relativt små og fladet ud over et stort temperaturinterval. Dette, kombineret med at nogle af prøverne har T_g-værdier indenfor anvendelsesområdet, uden at dette i praksis bliver bemærket, må betyde, at de fysiske ændringer af materialerne ved glasovergangen er relativt små.

Som eksempel på de målte DSC-forløb, hvorfra T_g-værdierne er fundet, ses i FIGUR 29 data for prøve B og E.



FIGUR 29. Øverst DSC-kurve for prøve B, nederst DSC-kurve for prøve E.

Konklusion: Resultaterne tyder ikke på, at Tg kan anvendes til at vælge de mest ideelle bindere i recepten.

6.3.4 Syretal

Sammen med Tg er syretallet en af de parametre, der oftest er angivet på datablade for akryl-baserede bindere. Tallet angiver antallet af syregrupper, der er til stede på polymeren, målt på det antal milligram kaliumhydroxid, der skal til for at neutralisere alle syregrupper i 1 gram materiale. I udvælgelsen af polymer til trykfarver er syretallet afgørende, fordi syregrupperne er de funktionaliteter, hvor hærdere skal reagere og danne krydsbinding. Vælges en binder med højt syretal, vil man derfor i teorien få højere krydsbindingsgrad. Projektet har vist, at dette også gør sig gældende i praksis. Til gengæld vil et højt antal syregrupper gøre polymeren meget polær og dermed tilbøjelig til at optage vand, også når den er hærdet, hvilket kan medvirke til reduceret slidbestandighed i vand.

Konklusion: Syretallet er en væsentlig parameter at overveje, når der vælges binder til trykfarver. Syretallet skal sammen med mængden og typen af hærdere vælges, således at den ønskede/nødvendige krydsbindingsgrad opnås.

Fremtidsmuligheder: Vigtig parameter, også i fremtidige udviklingsprojekter.

6.4 Blødgørere

En af de væsentligste ingredienser, der er blevet arbejdet med, ud over bindere og hærdere, er blødgørere. For at opnå den rette fleksibilitet er det oplagt at tilsætte en mindre mængde

blødgører til trykfarven. Langt de fleste testede blødgørere har dog vist sig at give en voldsom negativ indvirkning på særligt fedtafsmitningen. Binder 14 har dog vist sig at fungere godt i de akrylbaserede systemer og giver gode egenskaber, samtidig med at fedtbestandigheden forbliver intakt.

Konklusion: Giver god fleksibilitet, men i flere tilfælde dårlig fedtægthed. Dette er dog ikke tilfældet for Binder 14, der ved en tilsætning på omkring 1 % giver et positivt bidrag til den samlede egenskabsprofil.

Fremtidsmuligheder: Ideelt set er det at foretrække at anvende bindere med den ønskede fleksibilitet, således at blødgørere kan udelades. Med andre ord bør det, inden der investeres store ressourcer i at identificere og teste blødgørere, overvejes, om binderne er valgt korrekt. Forståelse for Binder 14's betydning og virkning bør undersøges systematisk. Andre potentielle blødgørere kan testes.

6.5 Adhesion promotors

En række interessante adhesion promotors er identificeret, og nogle af disse er også testet eksperimentelt. Som et eksempel kan nævnes polyvinylpyrrolidone, PVP, som er kendt i coatingindustrien for at give god vedhæftning til cellulose i træ. Derfor er PVP testet i formuleringer og påført cellulosesubstrat, hvilket dog ikke har givet øget vedhæftning. Til gengæld medførte PVP en markant forringelse af pot-life for trykfarven, hvilket sammen med dårlig kompatibilitet gjorde PVP uanvendelig.

Konklusion: Principielt er adhesion promotors en lovende stofklasse, der kan bidrage til at øge vedhæftningen. I projektet er disse dog ikke undersøgt systematisk. I test af PVP lykkedes det ikke at opnå en markant forbedret vedhæftning.

Fremtidsmuligheder: Kan undersøges systematisk i mindre projekt for at afklare, om adhesion promotors kan være et nyttigt værktøj.

6.6 Andre tilsætningsstoffer

En række stoffer tilsættes i mindre mængde til trykfarverne for at modificere og fintune egenskaberne; det gælder fx skumdæmpere og emulgatorer. Nogle af disse stofgrupper er blevet undersøgt, mens andre ikke er blevet testet eksperimentelt. Derfor er disse stofgrupper ikke gennemgået i større detalje i denne rapport.

7. Miljø- og sundhedsevalueringer

7.1 Sammenligning af nuværende og fremtidig hærder

Alle stoffer, der er mistænkt for at være CMR blev fjernet ved revisionen af Swiss Ordinance Annex 10, hvor de schweiziske myndigheder fjernede alle part B substanser med den klassificering. Den aziridinhærder, der søges substitueret i dette projekt, er bl.a. klassificeret med *"Farlig ved indtagelse"*, *"Mistænkt for at forårsage genetiske defekter"*, *"Kan forårsage organskade ved længerevarende eller gentagen eksponering"* og *"Giftig for vandlevende organismer med længerevarende virkninger"* og skal mærkes med nedenstående fire faresymboler. Se ECHAs hjemmeside for yderligere oplysninger: <https://echa.europa.eu/da/registration-dossier/-/registered-dossier/5877/1>.



Dette er særligt problematisk for arbejdsmiljøet på trykkerierne, hvor hærderen skal håndteres. Endvidere er aziridinhærderen et lille molekyle på ca. 200 g/mol, som principielt vil kunne migrere fra trykfarven gennem emballagen og ind i fødevaren. Denne risiko vurderes dog som værende minimal, da aziridinhærderen er meget reaktiv og bindes i polymeren ved hærkning. Der er således aldrig påvist migration af aziridinhærderen i test af Resinos trykfarver.

Ved afslutningen af nærværende projekt er det stort set lykkedes at udvikle en trykfarve med tilfredsstillende egenskaber ved anvendelse af en polycarbodiimidhærder. Dog mangler de endelige godkendelser fra Resinos kunder. Polycarbodiimidhærderen har en langt mildere sundheds- og miljøprofil, og hærderen har ikke påhæftet nogen fasesætninger eller faresymboler. Dette betyder et meget mindre belastende arbejdsmiljø, særligt for Resinos kunder. Endvidere er risikoen for migration af hærderen elimineret, idet PCDI er en stor polymer, som ikke kan migrere gennem emballagen.

7.2 Sammenligning af øvrige ingredienser i ny og gammel recept

For at kunne opnå tilfredsstillende egenskaber i den nye trykfarve har det været nødvendigt ikke blot at udskifte hærderen, men at reformulere hele trykfarverecepten. Derfor er der indført andre nye ingredienser, og det er relevant også at vurdere disse i et sundheds- og miljøperspektiv. De ingredienser, der ikke er identiske i den eksisterende og den nye recept, ses i TABEL 5.

TABEL 5. Ingredienser, der ikke er identiske i den eksisterende og den nye recept.

	Eksisterende	Ny recept	Bemærkninger
Binder	Akrylemulsion (Binder 1)	Akrylemulsion (Binder 10 og Binder 11)	Ingen af disse er klassificerede.
Hærder	Aziridin	Polycarbodiimid	(Se afsnit 7.1)
Blødgører	Ingen (dog Additiv 1 i hvid version)	Binder 14	Binder 14 er ikke klassificeret. Additiv 1 er klassificeret som hud- og øjenirriterende.
Skumdæmper	Additiv 3	ADDITIV 2	ADDITIV 2 er klassificeret som "Farlig ved indtagelse", men anvendes i meget lille mængde. Additiv 3 er ikke klassificeret.

7.3 Konklusion på miljø- og sundhedsvurderingen

Sammenholdes recepten for den eksisterende, kommercielle trykfarve med recepten for den trykfarve, der er udviklet i projektet, er der ingen tvivl om, at den nye trykfarve har en bedre miljø- og sundhedsprofil. Den eksisterende, kommercielle trykfarve indeholder bl.a. en væsentlig mængde aziridinhærder, der er klassificeret med bl.a. "*Kan forårsage organskade ved længerevarende eller gentagen eksponering*". Den nye trykfarve derimod indeholder kun en ganske lille mængde af en skumdæmper, der i sig selv er klassificeret "*Farlig ved indtagelse*", mens de øvrige ingredienser i recepten ikke er klassificeret.

8. Konklusion

Der er igennem projektet blevet arbejdet systematisk med at udvikle en ny alternativ vandbaseret trykfarve uden brug af den skadelige aziridinhærdere. Den samlede konklusion er, at udviklingsarbejdet er tæt på mål, men at de tekniske egenskaber af den nye recept ikke på alle parametre er helt på niveau med det eksisterende produkt. Derfor har Resinos kunder efter flere prøvetryk i trykkerierne ikke følt sig overbevist om, at ville indkøbe den nye farve. Resino vil fortsætte udviklingsarbejdet for forhåbentligt at løse problematikken og er samtidig i tæt dialog med de vigtigste kunder om, hvorvidt kvaliteten af den nye formulering kan accepteres til kommerciel produktion, når aziridinhærdere om kort tid ikke længere er godkendt iht. Swiss Ordinance.

8.1 Fagligt arbejde i projektet

Undervejs i projektet er der blevet arbejdet med at:

- a) Kortlægge substraternes overflader
- b) Udvikle nye recepter ved at screene og teste en række nye ingredienser
- c) Foretage miljø- og sundhedsvurdering af de nye ingredienser i recepten.

De primære konklusioner i dette faglige arbejde er sammenfattet nedenfor.

8.1.1 Kortlægning af substraternes overflade

Overfladerne af de forskellige pølseskind er blevet analyseret vha. af en række fysiske og kemiske metoder for at opnå forståelse for strukturen såvel som for kemien i overfladerne. Målet har været at opnå en forståelse, der kan lede til, at man mere intelligent kan skræddersy recepterne af trykfarverne, så de matcher kemien i overfladen. Gennem det systematiske analysearbejde er overfladerne blevet kortlagt, hvilket har givet indsigt i kemien af de forskellige substrater, hvilket også fremadrettet vil være nyttig viden i Resinos udviklingsarbejde. Det har dog vist sig, at der i overfladerne kun har været enkelte funktionelle grupper (mest hydroxy), som muliggør en egentlig kovalent binding mellem overflade og trykfarve. I projektet er der testet additiver, som skulle målrette sig mod netop disse kemiske grupper, men det har ikke været muligt at opnå det ønskede match.

8.1.2 Receptudvikling og tests af nye ingredienser

Igennem projektet er markedet for bindere og hærdere blevet gennemgået, både teoretisk og igennem test af en lang række råvarer. På den baggrund kan det konkluderes, at akrylbaserede bindere og polycarbodiimidbaserede hærdere er de bedste teknologier, der for øjeblikket er tilgængelige til fremstilling af vandbaseret trykfarve til fødevarekontakt. Sammenlignet med aziridinhærdere, er PCDI mindre reaktiv og langt mindre mobil. Disse egenskaber ved PCDI gør, at det er ganske svært at udvikle en trykfarve, som har egenskaber på niveau med den nuværende aziridinbaserede farve.

8.1.3 Miljø- og sundhedsprofil

Sammenholdes recepten for den eksisterende, kommercielle trykfarve med recepten for den trykfarve, der er arbejdet med i projektet, er der ingen tvivl om, at den nye trykfarve har en bedre miljø- og sundhedsprofil. Aziridinhærdere, som anvendes i eksisterende, kommercielle trykfarver, er klassificeret med *"Farlig ved indtagelse"*, *"Mistænkt for at forårsage genetiske defekter"*, *"Kan forårsage organskade ved længerevarende eller gentagen eksponering"* og *"Giftig for vandlevende organismer med længerevarende virkninger"*. Til sammenligning har den

nye hæder, PCDI, ingen klassificering. Den eneste klassificering, der gælder for den nye recept, skyldes brugen af en skumdæmper, som anvendes i ganske lille mængde. Skumdæmperen har klassificeringen "*Farlig ved indtagelse*".

9. Videre arbejde

Resino vil arbejde videre med udvikling af recepten, således at denne snarligt kan godkendes af Resinos kunder og introduceres på markedet inden første kvartal 2021. Dette arbejde inkluderer fortsat udvikling i Resinos eget laboratorium samt tests hos Resinos kunder. Det er usikkert, om det er muligt at opnå en trykfarve med egenskaber på niveau med aziridinbaserede trykfarver. Resino vil derfor gå i dialog med kunderne om, hvorvidt det er muligt at slække en anelse på kravene. Alternativet er eventuelt at skifte tilbage til solventbaserede trykfarver, hvilket vil være et skridt tilbage i forhold til en mere grøn, kemisk industri.

Sundhedsvenlig trykfarve til fødevareemballage

Formålet med dette projekt har været at udvikle en helt ny, aziridinfri, vandbaseret trykfarve, der kan anvendes på ikke spiselig pølseskind og andre fleksible fødevareemballager. I projektet er der blevet udført en systematisk kortlægning af mulige råvarer til anvendelse i trykfarve, hvorefter de bedst egnede ingredienser er blevet samlet i en ny trykfarverecept. Udviklingsarbejdet i nærværende projekt er ved projektets afslutning tæt på mål, men de tekniske egenskaber af den nye recept er ikke på alle parametre helt på niveau med det eksisterende produkt. Resino vil imidlertid fortsætte udviklingsarbejdet efter projektets afslutning for forhåbentligt at løse problematikken i samarbejde med deres kunder.



Miljøstyrelsen
Tolderundsvej 5
5000 Odense C

www.mst.dk