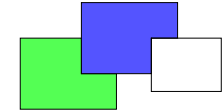


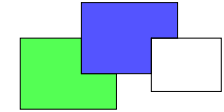
**Vurdering af afsmitning og
migration fra flerlagsmaterialer.
Set med danske øjne–og med delt ansvar**

v / Eva Wallström



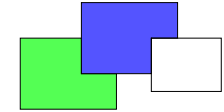
Disposition

- Kort præsentation af Enpro
- Foredragets indhold og budskab
- Opgaven
 - Kort om EC regulativ 2023/2006 (God produktionspraksis ved fremstilling af fødevarer emballager)
- Forudsætninger
 - Kvalitetssikring / dokumentation
 - Trykmetoder, materialer og tryksagens anvendelse
- Løsningsmodeller
 - Information på receptniveau – er det opnåeligt ?
 - Migrationstest ved ekstraktion – udviklet til plast
 - ”Worst case” screening – en metode til pap og papir !
- Opsummering



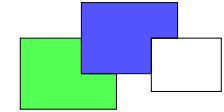
EnPro ApS

- Environment & Progress
- Dansk virksomhed
- En fortsættelse af Nordisk Forskningsinstitut for Maling og Trykfarver, ATV-institut der ophørte 1990
- Maling, trykfarver og relaterede materialer
- Projekter og konsulentvirksomhed
- Kvalitetssystem svarende til ISO 17025
- Akkreditering, under reetablering



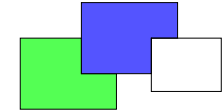
Projekter og konsulentarbejde

- Karakterisering af materialer
- Optimering af produkter og processer
- Teknisk vurdering af produkt fejl;
forsikringsager / syn og skøn
- Beregning og vurdering af af fysisk kemiske
egenskaber
- Standardiserede test og analyser
- Miljøkrav er en drivkraft



Eksempler på opgaver indenfor Grafisk Industri

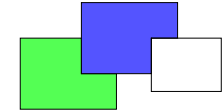
- Test af fødevare emballage; afprøvning af papir og pap emballagers resistens mod vand, oliven olie, ethanol etc.
- Ekstraktion med ScCO₂ og kemisk analyse af trykt fødevareemballage af pap og papir
- Test af etiketter, der er UV-lakerede, dvs. hærtningsgrad
- Test af tryksagers permanens, herunder papirtestning
- Test af lakerede kataloger med henblik på slidstyrke
- Inkjet teknologi; udvikling af specialprodukter til industrielt brug



EC regulativ nr. 2023/2006 (trådte ikraft 1. August 2008)

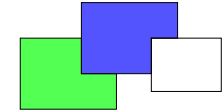
Et citat:

”Der bør nu fastsættes nærmere regler for **processer, hvor der anvendes trykfarve**, og om nødvendigt også for andre processer. For trykfarver, der anvendes på den side af et materiale eller en genstand, som ikke er bestemt til kontakt med fødevarer, bør **god fremstillingspraksis** navnlig sikre, at der ikke afgives stoffer til fødevarer via migration gennem materialet eller afsmitning”



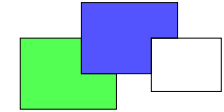
Hvorfor EC regulativ nr. 2023 / 2006

- Isopropylthioxanthone (ITX) fundet i modermælkserstatning (Sun, 2007) – Konsekvensen heraf er forordning nr. 2023/2006 om god fremstillingspraksis
- Phthalater fundet i pizzabakker mv (Brauer, 2008) – phthalaterne menes at stamme fra genbrugspap
- Methylbenzophenone er fundet i Müsli og efter meddelelser i EU Kommissionens ”Rapid Alert” system trukket tilbage fra detailbutikker i flere Europæiske lande .
Methylbenzophenone og ITX er komponenter, der stammer fra UV-hærdende materialer.



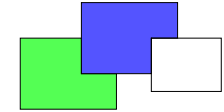
Konsekvenser af EC regulativ 2023/2006

- Materiale leverandører skal kunne beskrive deres materialer med hensyn til toksikologi og migration. De skal kunne rådgive trykkerierne i forhold til design af emballager
- Trykkerierne skal kontrollere om deres trykproces er hensigtsmæssig og at slutproduktet overholder de nævnte regulativer
- Trykkeriernes kunder skal definere kravene til den færdige emballage



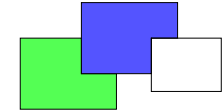
Hvorfor er anvendelse af ”godkendte” materialer ikke nok som kontrol

- Ingen materialeleverandør kan garantere for hvordan et materiale anvendes, herunder at tørring/hærdning er optimal
- Ingen trykkerier kan garantere for anvendelsen af den færdige emballage uden at en beskrivelse af anvendelsen foreligger
- Ingen materialer kan bruges til alt



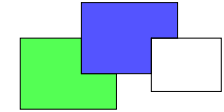
Dokumentation for en tryksag

- Vurdering af hvilke materialer der skal anvendes til en given emballage på basis af tekniske vejledninger fra leverandøren. Herunder vurdering af migrationsrisici og behov for barriere egen skaber.
- Resistens egenskaber (vand, olivenolie, ethanol, syre/base i kombination med tid og temperatur)
- Totalmigration hos en tryksag (stikprøveanalyse)
- Specifik migration, tryksag (baseres på leverandøroplysninger, hvor man leder efter stoffer som kan forventes at genfindes)



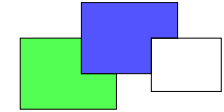
Hvilke fordele kan et trykkeri have af kvalitetssikring

- Kvalitetssikring i produktionen kan reducere makulatur
- Kvalitetssikring overfor kunderne kan begrænse krav i forhold til ansvar / reklamation
- Kvalitetssikring i forhold til myndigheder kan reducere omkostninger
- Kvalitetssikring kan være en konkurrenceparameter



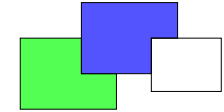
Afsmitning

- Afsmitning må ikke ske fra forside til bagside
 - Skal sikres fortløbende ved trykkeriets interne kontrol (proceskontrol)
- Afsmitning må ikke ske ved kontakt med fødevaren
 - Derfor er resistens mod forskellige fødevarsimulatorer over tid relevant



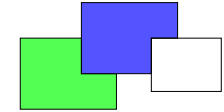
Trykmetoder/farver, der anvendes pt. til emballagetryk

- Vandfortyndbare, flexografi
- Solventbaserede, flexografi, silketryk, ink-jet
- UV-hærdende, offset, flexografi, silketryk, ink-jet
- Oliebaserede, offset



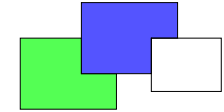
Vandfortyndbare materialer/trykfarver

- Kræver **tørringssystem** på trykmaskinen ved trykning til rulle eller stabling. Tørring skal være optimeret.
- Trykfarverne udvikler bedre **resistens-egenskaber over tid**. Test bør derfor udføres tidligst efter 48 timer. Bør udføres i forhold til hvor hurtigt produktet tages i brug.
- Retention af amin vil for eksempel medføre **vandfølsomhed**.
- **Hvad er muligt at ekstrahere ud** ? Typisk additiver, såsom dispergeringshjælpemidler, filmdannere, blødgørere, vokse etc. Ekstraktet vil være afhængig af trykfarvedækning (g/m^2), ekstraktionsmidlet og testparametrene.



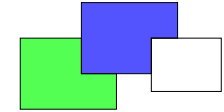
Solventbaserede materialer/trykfarver (fortrinsvis til plast-laminater)

- Bindemidlet er **opløst**
- Farvesystemet tørrer hurtigt, tørringsprocessen er derfor ikke så kritisk
- **Retention af opløsningsmiddel**, kan påvirke resistensegenskaber
- Trykfarverne udvikler bedre resistensegenskaber over tid, de 48 timer gælder også her
- **Hvad er muligt at ekstrahere ud ?** Typisk additiver, såsom dispergeringshjælpemidler og vokse, restsolvent etc. Ekstraktet vil være afhængig af trykfarvedækning (g/m^2), ekstraktionsmidlet og testparametrene.



UV-hærdende materialer/trykfarver

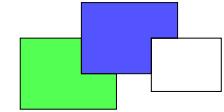
- Bindemiddelsystemet hærdes ved brug af **UV-lys**
- UV-lampernes tilstand, herunder alder, har stor betydning
- **Korrekt hærde** UV-materiale har god slidstyrke og **kemikalieresistens**
- Kommercielt opfattes kationiske systemer som mere effektive til at hærde (og er dyrere) end radikal systemer, hvorfor kationiske bruges til emballage med fødevarekontakt
- **Hvad er muligt at ekstrahere ud ?** Ureageret materiale, fotoinitiatorer der ikke er omsat, additiver i øvrigt. Ekstraktet vil være afhængig af trykfarvedækning (g/m^2), ekstraktionsmidlet og testparametrene.



Frie radikaler eller kationisk

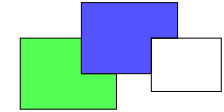
Forskellen ligger i fotoinitiator:

- Frie radikal fotoinitiatorsystemer; ved eksponering med UV-lys bliver materialet slået i stykker og der dannes radikaler
- Kationiske fotoinitiatorer; vil under UV eller EB eksponering frigive syrer som katalyserer den ønskede polymerisering



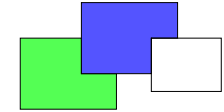
Oliebaserede materialer/trykfarver

- Oliebaserede trykfarver trænger ind i pap og papir
- **Vegetabilsk fernis og vegetabilsk olie er oxidativt tørrende**
- Trykfarver der indeholder vegetabilsk olie er derfor **mere resistente** end trykfarver med mineralsk olie
- **Hvad er muligt at ekstrahere ud ?** Typisk dele af oliesystemet og additiver, som vokse f.eks. Ekstraktet vil være afhængig af trykfarvedækning (g/m^2), ekstraktionsmidlet og testparametrene.



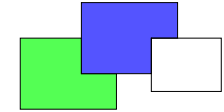
Information på receptniveau – er det opnåeligt ?

- I dag oplyses klassificerede stoffer i råvarens /produktets sikkerhedsdatablad
- Yderligere oplysninger kræver tilbundsgående oplysninger fra råvareleverandør til materialeproducent
- Øger kompleksiteten - For at kunne bruge informationen kræves viden om enkeltstofferne – Også toksikologisk
- Alternativet – Udvalgte analyser



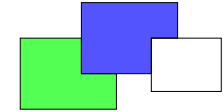
Migrationstest ved ekstraktion

- Ved total migration DS/EN 1186-1 anvendes neddykning af materialet i fødevare simulatorer – metoden fungerer godt for plastemballage
- Er som regel uegnet til papir og pap. Neddykning i fødevaresimulatorer kan medføre kvældning og i værste fald opløses materialet
- DS/CEN/TS 14234: ”Materialer og genstande i kontakt med fødevarer – Polymere belægninger på papir og pap - Vejledning i udvælgelse af betingelser og prøvningsmetoder for total migration samt efterfølgende teknisk analyse”
- I alle tilfælde er resultatet af ekstraktionstest afhængig af ekstraktionsmidlet og testparametre



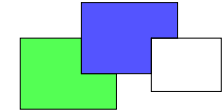
”Worst case” screening – en metode til pap og papir !

- Kan udføres både på basismateriale og slutprodukt
- Ved brug af ScCO₂ fås ekstraheret mængde
- Ved kemisk analyse kan kritiske stoffer bestemmes
- På baggrund af ”worst case” ekstraktion kan migration fra de enkelte materialer vurderes
- Et samarbejde med CISMI



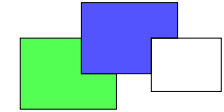
Hvad er ScCO₂

- CO₂ ved temperatur over 31°C
- CO₂ ved tryk over 70 Bar
- ScCO₂ har densitet 0.3 – 0.9 g/cm³
- ScCO₂ har solvent egenskaber varierende fra hexan til acetone betinget af tryk og temperatur
- ScCO₂ har densitetsfluktuationer på en faktor 10 nær det kritiske punkt.



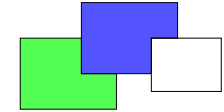
Ekstraktion ved ScCO_2

- ScCO_2 er ca. 100 gange så effektivt per tids-enhed og volumen som ethvert organisk opløsningsmiddel
- ScCO_2 kan anvendes til i stort set alle materialer, dvs trykfarver, lakker, færdige emballager (inkl. tryksager på pap og papir)
- Giver mulighed for vurdering af tryksagens anvendelsesmuligheder
- Metoden er ny og er derfor ikke standardiseret
- Bør kombineres med andre analyser efter behov, hvor referencemateriale opbygges



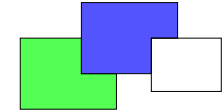
Videreudvikling af analysekonceptet

- Projekt: Udvikling og validering af analysekoncept for trykt fødevareemballage af pap og papir (TEPP)
- Giver mulighed for at analysere med forskellige metoder og sammenligne resultater
- Skabe et bedre grundlag for rådgivning af emballagetrykkerier
- Et samarbejde med Fødevareinstituttet



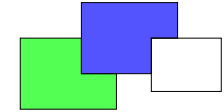
Forslag til dokumentation for en tryksag

- Vurdering af basismaterialer ud fra leverandøroplysninger
- Hvilke materialer, der kan anvendes til en given emballage, beskrives ud fra teknisk vejledning fra leverandørerne
- Resistens egenskaber (vand, olivenolie, ethanol, syre/base i kombination med tid og temperatur) – enten på basis af erfaring eller afprøvning
- Totalmigration/”worst case” ekstraktion hos en tryksag, eventuelt ved stikprøveanalyse kombineret med analyse af specifik migration efter behov
- Andre relevante praktiske prøvninger, herunder termomekaniske egenskaber
- Vurdering af migrationsrisici og behov for barriere egenskaber ud fra den samlede information
- Gerne i designfasen



Noget at tænke over !

- Er der en kontrol/registrering af basismaterialerne ved modtagelse
- Hvordan kontrolleres trykparametre/processen
- Hvordan kontrolleres tryksagens kvalitet internt
- Hvilke kundekrav er væsentlige
- Hvad er kritisk vej
- Hvilke produkter kan være problematiske
- Hvordan godkendes nye materialer
- Brug analyser men ikke på alt



Opsummering

- Sammensatte materialer skal vurderes på baggrund af tekniske oplysninger og den forventede anvendelse
- Behov for barriere egenskaber bør vurderes
- ”Worst case” analyser (og/eller kombineret med andre test/analyser) udføres med omhu i forhold til basismaterialer, trykfarvedækning og emballagens anvendelse
- Eventuelt sammen med en vurdering af opløselighed
- Vurderingen må meget gerne foretages i designfasen
- Analyser udføres herefter på udvalgte materialer helst som stikprøvekontrol