

# Nanoskalige Pigmentpartikel

## Untersuchungen zu Migrationsverhalten aus Druckfarbschichten von bedruckten Lebensmittelverpackungen auf Füllgüter

Matthias Henker, Michael Becker, Sarah-Lisa Theisen und Martin Schieß

Die Verwendung von sogenannten Nanomaterialien in technischen Produkten und Bedarfsgegenständen wird seit einigen Jahren intensiv und kontrovers diskutiert. Einerseits ermöglicht der Einsatz dieser Materialien faszinierende neue Materialeigenschaften (z. B. den bekannten „Lotuseffekt“), andererseits ist das Verhalten dieser Stoffe in der Natur und in der Nahrungskette nur unzureichend bekannt.



Dr. Matthias Henker

### ›› Zur Person

Dipl.-Chemiker, beschäftigt sich seit 1991 mit der Entwicklung und Anwendung von wässrigen und lösemittelbasierten Verpackungsdruckfarben, zurzeit als Director Research and Development Film and Foil, EMEA der Flint Group ‹‹

Gemäß zweitem Entwurf der sogenannten deutschen Druckfarbenverordnung dürfen Stoffe in Form von Nanomaterialien in Druckfarben zur Bedruckung von Lebensmittelbedarfsgegenständen verwendet werden, sofern sie ausdrücklich zugelassen sind. Andere Stoffe in Form von Nanomaterialien dürfen verwendet werden, sofern aus Druckfarbschichten ein Übergang auf Lebensmittel nicht nachweisbar ist [1].

Vor diesem Hintergrund hat der Verband der deutschen Lack- und Druckfarbenindustrie e. V. (VdL) eine Arbeitsgruppe eingerichtet, die unter Mitwirkung von Mitgliedslaboratorien und Instituten Untersuchungen zum Migrationsverhalten nanoskaliger Pigmentpartikel aus Druckfarbschichten von bedruckten Lebensmittelverpackungen auf Füllgüter durchführen soll.

Lebensmittelverpackungen werden zu Informations- und Werbezwecken bedruckt. Die eingesetzten Druckfarben sind komplexe Mehrstoffgemische, die u. a. auch sehr kleine Pigmentpartikel enthal-

ten. Mit der vorliegenden Studie sollte anhand von typischen Beispielen geklärt werden, ob nanoskalige Pigmentpartikel als separate Teilchen in der flüssigen Druckfarbe bzw. der getrockneten Farbschicht vorliegen und ob sie durch ein polymeres Material (Folie oder Lackschicht) bzw. einen Faserbedruckstoff (Papier, Karton) in ein Lebensmittel migrieren können. Als Modellfälle wurden im Offsetverfahren bedruckte Kartonagen und im Tiefdruck bedruckte Polypropylenfolien betrachtet.

### Begriffsbestimmung

Der Begriff „Nanomaterial“ ist bisher noch nicht einheitlich definiert. Die Kosmetikverordnung (EG) Nr. 1223/2009 [2] definiert als Nanomaterial ein unlösliches oder biologisch beständiges und absichtlich hergestelltes Material mit einer oder mehreren äußeren Abmessungen oder einer inneren Struktur in einer Größenordnung von 1 bis 100 Nanometern.

Die geplante Druckfarbenverordnung orientiert sich an der Empfehlung der EU-Kommission zur Definition von Nanoma-

terialien (2011/696/EU) [3], d. h. Materialien in Druckfarben,

a. die natürlichen Ursprungs sind, bei Herstellungsprozessen mit anfallen oder gezielt hergestellt werden,

b. die Partikel im ungebundenen Zustand, als Aggregat oder als Agglomerat enthalten und

c. bei denen mindestens 50 % der Partikel, bezogen auf die Anzahlgrößenverteilung, ein oder mehrere Außenmaße im Bereich von 1 bis 100 nm aufweisen (Artikel 1, § 2 Nr. 9).

Ein Partikel ist dabei ein einzelnes isoliertes Teilchen, Agglomerate sind eine Ansammlung schwach gebundener Partikel oder Aggregate und Aggregate eine Ansammlung von fest miteinander verbundenen Partikeln.

Nach der Begriffsdefinition in der DIN SPEC 1121 (DIN CEN ISO/TS 27687) sind Nanopartikel Teilchen, bei denen alle drei Dimensionen im nanoskaligen Bereich von 1 bis 100 nm liegen, Nanofasern haben zwei nanoskalige Dimensionen und bei Nanoplättchen ist nur eine Dimension nanoskalig. Der Begriff Nanoobjekt schließt diese drei Arten von nanoskaligen Teilchen ein.

In der vorliegenden Studie soll gezeigt werden, dass flüssige Druckfarben nanoskalige Objekte enthalten, diese im getrockneten Farbfilm nachweisbar sind, aber fest im Polymerfilm eingebettet sind und deshalb nicht als nanoskaliges Objekt ins Lebensmittel übergehen können.

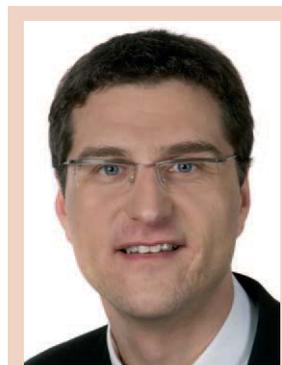
### Druckfarben

Es wurden handelsübliche Druckfarben verwendet, die auf praxisnahen Druckmaschinen angedruckt und in praxisnahen Pilotanlagen weiterverarbeitet wurden.

Die Folienmuster (Dicke: 30 µm) wurden im Tiefdruckverfahren Rolle-auf-Rolle gedruckt und innerhalb von 48 Stunden kaschiert. Die bedruckten bzw. kaschierten Rollen wurden bis zur Probeentnahme bei Raumtemperatur gelagert (Set-Off möglich). Die Offsetdrucke auf Frischfaserkarton wurden entsprechend im Stapel gelagert.

### Messung der Partikelgrößenverteilung

Zur Messung der Teilchengrößenverteilung in den lösemittelbasierten flüssigen Druckfarben wurden Untersuchungen mittels Röntgenkleinwinkel-

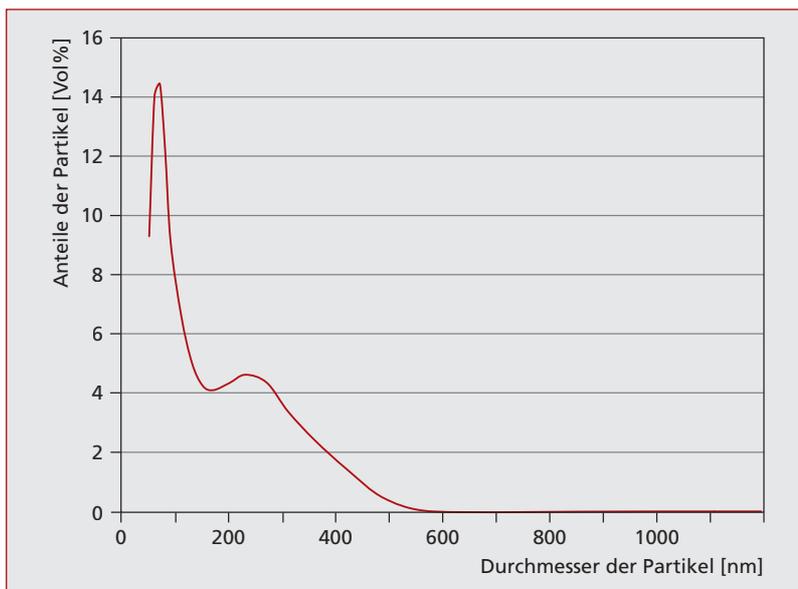


**Dr. Michael Becker**  
Dipl.-Chemiker, seit 1999 beschäftigt mit der Entwicklung und Anwendung von Effektpigment-Druckfarben, z. Z. als Head of Strategic Technology Graphic Arts, bei der Firma Eckart GmbH in Hartenstein

**Tab. 1 Übersicht über die untersuchten Proben**

Nr.	Bezeichnung	Untersuchtes Material	Farbsystem	Pigment
1	TD Cyan FD	BOPP-Folie Frontaldruck	NC, PU, Ti-Komplex, Ethanol, Ethylacetat	Cu-Phthalocyanin
2	TD Cyan KA	BOPP/BOPP-Folienverbund	NC, PU, Ti-Komplex, Ethanol, Ethylacetat	Cu-Phthalocyanin
3	TD Weiß FD	BOPP-Folie Frontaldruck	NC, Acrylat, Ethylacetat, Isocyanatbasierter Vernetzer, 2-komponentig	Titandioxid
4	TD Weiß KA	BOPP/BOPP-Folienverbund	NC, PU, Ethanol, Ethylacetat	Titandioxid
5	Offset Cyan	Bedruckter Frischfaserkarton, lackiert mit wässrigem Überdrucklack		Cu-Phthalocyanin
6	Offset Weiß	Bedruckter Frischfaserkarton, lackiert mit wässrigem Überdrucklack		Titandioxid
7	Offset Silber	Bedruckter Frischfaserkarton, lackiert mit wässrigem Überdrucklack		Aluminium

TD: Tiefdruck; FD: Frontaldruck; KA: Kaschierung; BOPP: biaxial orientiertes Polypropylen; NC: Nitrocellulose; PU: Polyurethan; Cu: Kupfer



**Abb. 1**  
Partikelverteilung der verwendeten Druckfarbe „TD Cyan KA“, bestimmt mittels Laserbeugung

streuung (SAXS) und Dynamischer Lichtstreuung (DLS) durchgeführt [4]. Parallel dazu liegen Laserbeugungsergebnisse mit einem Malvern Mastersizer vor [5]. Außerdem wurde die Größenordnung der Pigmentpartikel in rasterelektronischen Querschnittaufnahmen der Beschichtungsfilme [6] sowie mittels Photonenkorrelationspektroskopie (PCS) der flüssigen Farben bestimmt [7].

### Migrationsuntersuchungen

Die Folienproben (Nr. 1–4) wurden einem Standardmigrationstest unterzogen (Simulanz 50 % Ethanol, 10 Tage, 40 °C). Im Migrat wurde mittels Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS) der Gehalt an Kupfer (Bestandteil des verwendeten Cyanpigments) bzw. Titan bestimmt [8].

Zusätzlich wurden die Migrationslösungen mittels Photonenkorrelationspektroskopie (PCS) auf eventuell enthaltene Pigmentpartikel untersucht [7].

Die Kartonproben (Nr. 5–7) wurden einem modifizierten Test auf mögliche Migration unterzogen. Dieser modifizierte Test wurde gewählt, da für bedruckten Karton üblicherweise Tenax als Lebensmittelsimulanz verwendet wird. Im Falle von Tenax wird jedoch nur Gasphasenmigration erfasst, die im Falle von Nanopartikeln eher unwahrscheinlich ist. Dazu

wurde die unbedruckte Seite der Muster mit Natriumchlorid in Kontakt gebracht (25 g Salz auf 180 cm<sup>2</sup> Fläche) und 10 Tage bei 40 °C gelagert. Um einen Abriebeffekt zu erzielen, wurde die Probe täglich geschüttelt. Anschließend wurde das Salz gelöst und die Lösung auf Kupfer, Aluminium und Titan untersucht [9].

### TOF-SIMS- und XPS-Untersuchungen der Oberflächen

Mittels der oberflächenspezifischen Methoden Flugzeit-Sekundärionenmassenspektroskopie (TOF-SIMS) und Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) wurden die bedruckten und unbedruckten Seiten der Folienmuster (Nr. 1 + 3) analysiert [10].

Bei der XPS-Methode wird die Oberfläche Röntgenstrahlung ausgesetzt, wodurch es zur Emission von Photoelektronen kommt, die analysiert werden. Die Analysentiefe der Methode liegt bei 5–10 nm und die Nachweisgrenze bei etwa 0,1–1 Atomprozent (At%).

Bei der TOF-SIMS-Methode wird die Oberfläche mit einem Teilchenstrahl beschossen, wodurch aus der Oberfläche Ionen herausgelöst werden, die im Massenspektrometer analysiert werden. Die Analysentiefe der Methode liegt bei 1–3 Atomlagen.

Zusätzlich wurde mittels TOF-SIMS punktueller Druckfarben-Set-Off an bedruckten Kartonmustern untersucht [11]. Als Referenz wurden eingesetzte Pigmente betrachtet [12].

### Nanoobjekte in Druckfarben?

Druckfarben bestehen aus vier Hauptkomponenten: Lösemittel, polymere Bindemittel, Additive und farbgebende Bestandteile. Als farbgebenden Bestandteil enthalten Druckfarben meist Pigmente. Pigmente sind in der Anwendungsmatrix unlösliche, fein verteilte Partikel, die einen Teil des sichtbaren Lichtes absorbieren und dadurch farbig aussehen. In der Regel setzen Druckfarbenhersteller pulverförmige Pigmente ein, die im Produktionsprozess aufwendig eingearbeitet werden. Um einen hohen Glanz und eine



**Dr. Sarah-Lisa Theisen**  
Staatl. gepr. Lebensmittelchemikerin, seit Oktober 2010 als Product Safety Specialist in der Abt. Global HSE + Sustainability bei der Firma Siegwirk Druckfarben AG & Co. KGaA in Siegburg

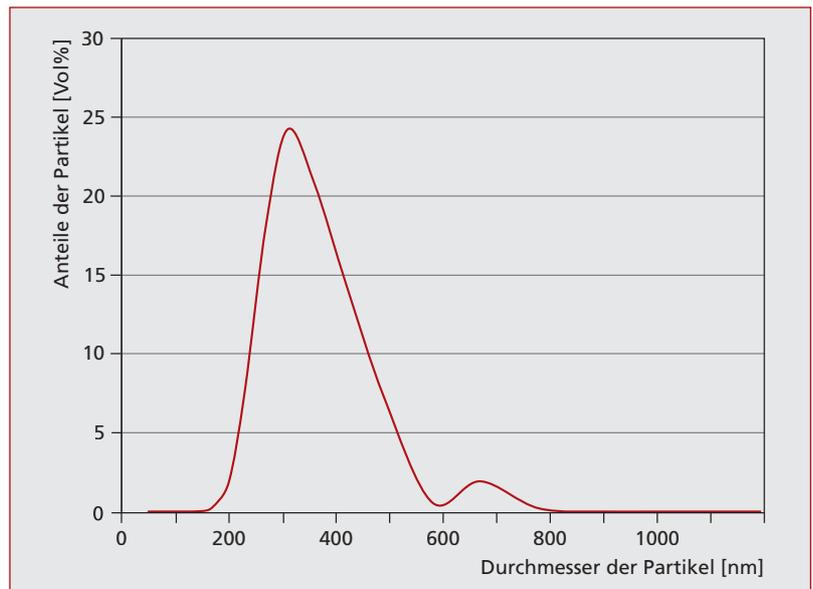
hohe Transparenz der gedruckten Farbfilme zu erzielen, ist es nötig, die Pigmente sehr fein zu dispergieren, d. h. die im Pigmentpulver vorliegenden Agglomerate und Aggregate müssen zerteilt und die gebildeten Pigmentpartikel stabilisiert werden. Ein getrockneter Druckfarbfilm ist meistens 1–1,5 µm dünn, alle darin eingebetteten Partikel sind deshalb i. d. R. erheblich kleiner als 1 µm. Entsprechend der obigen dimensionsbezogenen Definition enthalten damit praktisch alle Druckfarben Nanoobjekte, auch wenn diese Stoffe nicht speziell unter diesem Aspekt hergestellt wurden.

Für die Untersuchungen der flüssigen Druckfarben mit Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS) und Dynamischer Lichtstreuung (DLS) mussten die Proben extrem stark verdünnt werden. Es wurde festgestellt, dass beide Methoden für die Untersuchungen der Druckfarbemuster ungeeignet und die Ergebnisse nicht aussagekräftig waren [4].

Als Methoden zur Charakterisierung der Partikelgrößenverteilung in den flüssigen Druckfarben wurden deshalb Laserbeugungsuntersuchungen und die Photonenkorrelationsspektroskopie (PCS) herangezogen.

Regelmäßig durchgeführte Messungen der Partikelverteilung an dispergierten organischen Pigmenten mittels Laserbeugung belegen, dass Pigmente in Druckfarben erhebliche Anteile in einer Größenordnung < 100 nm enthalten. Im Beispiel der verwendeten Druckfarbe „TD Cyan KA“ trifft das auf etwa 50 Vol% der Pigmentpartikel zu (Abb. 1) [5].

Die entsprechende Laserbeugungsanalyse der lösemittelbasierten weißen Druckfarbe TD Weiß FD ergab dagegen keinen Hinweis auf TiO<sub>2</sub>-Partikel < 100 nm (Abb. 2). Das steht in Einklang mit Aussagen der Pigmenthersteller, nach denen TiO<sub>2</sub>-Pigmente für Druckfarben auf eine Größenordnung von etwa 200–400 nm eingestellt sind, um optimale Lichtstreuung und damit maximale Opazität zu erzielen. Die Ergebnisse der Laserbeugung wurden durch photonenkorrelations-



**Abb. 2**  
Partikelverteilung der verwendeten Druckfarbe „TD Weiß FD“, bestimmt mittels Laserbeugung

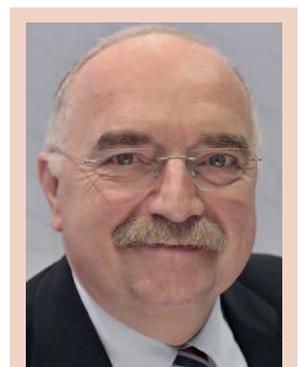
spektroskopische Untersuchungen bestätigt, die damit gemessene durchschnittliche Partikelgröße lag bei 80–90 nm im Falle von Cu-Phthalocyanin und von 200–300 nm im Falle des Titandioxids.

Allerdings sind in rasterelektronischen Querschnittsaufnahmen (Abb. 5 und 10) sehr wohl Partikel in der Größenordnung < 100 nm belegbar. Es kann davon ausgegangen werden, dass üblicherweise in Druckfarben eingesetzte TiO<sub>2</sub>-Pigmente nach der Definition im EU-Entwurf nicht unter den Begriff „Nanomaterial“ fallen, sehr wohl aber Anteile an Nanoobjekten enthalten.

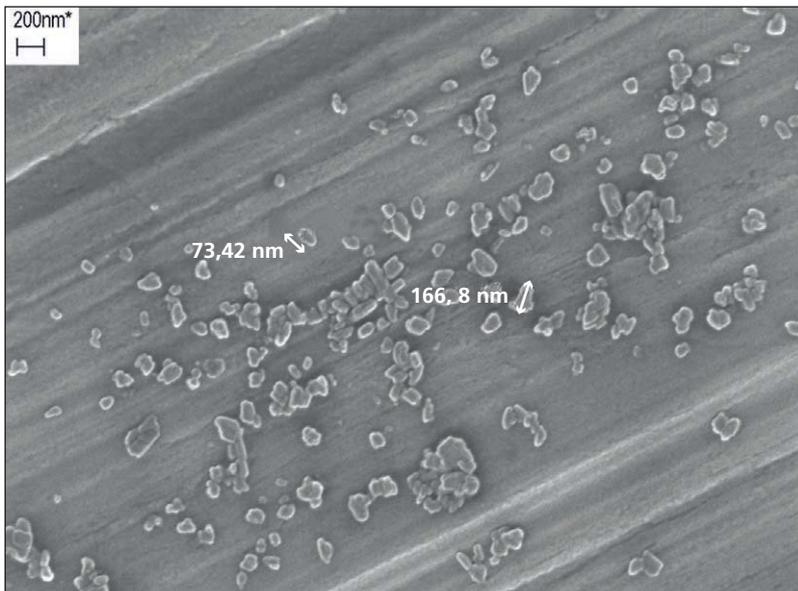
Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahmen (REM) sowie die Ergebnisse der Photonenkorrelationsspektroskopie der flüssigen Druckfarben bestätigen die per Laserbeugung gefundenen Größenordnungen der Pigmentpartikel (Abb. 3 und 4). Die verwendeten plättchenförmigen Aluminiumpigmente haben eine mittlere Dicke von 30–40 nm und sind damit ebenfalls eindeutig als Nanomaterial anzusehen.

### Ergebnisse der Migrationsuntersuchungen

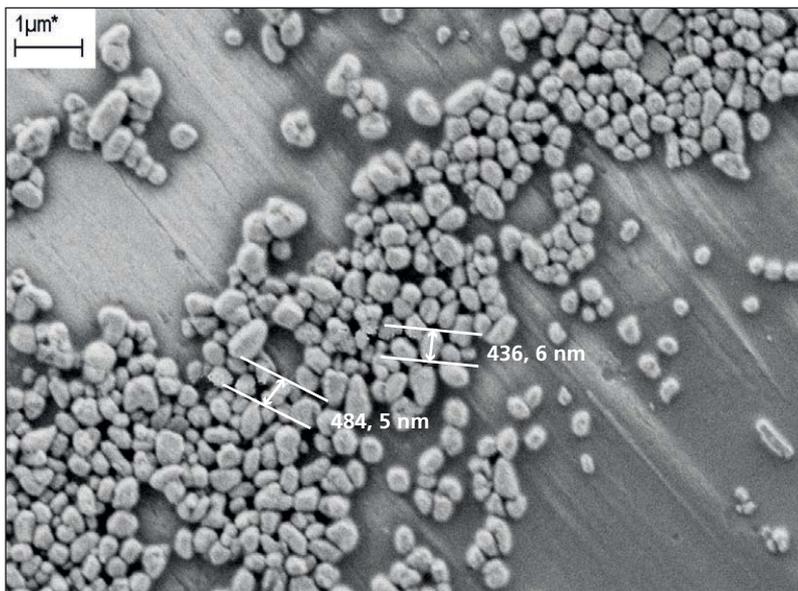
Die beiden Pigmente Cu-Phthalocyanin und Titandioxid wurden ausgewählt, da sie zu den am häufigsten in Druckfarben eingesetzten Pigmenten zählen und die



**Dr. Martin Schleb**  
Dipl.-Chemiker, seit August 2006 beschäftigt als Referent für Technische Gesetzgebung im Verband der deutschen Lack- und Druckfarbenindustrie e. V.



**Abb. 3** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Cu-Phthalocyaninpigmentpartikel in der flüssigen Farbe Cyan (Vergr. 20,00, Detektor: InLens)



**Abb. 4** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Titandioxidpigmente in der flüssigen Farbe Weiß (Vergr. 10,00, Detektor: SE2)

Elemente Kupfer und Titan leicht qualitativ und quantitativ analysiert werden können und in typischen Verpackungsmaterialien wie z. B. BOPP-Folien nicht vorkommen sollten. Im Fall der Kartonmuster wurde zusätzlich ein Aluminiumpigment als ein typischer Vertreter der Gruppe der Effektpigmente gewählt. Aufgrund seiner Struktur (Nanoplättchen, nur eine Dimension im Bereich 1–100 nm) fällt es unter

die Definition von Nanomaterial [3] und das Aluminium lässt sich ebenfalls analytisch gut nachweisen. In Tabelle 2 und 3 sind die Ergebnisse der Messungen zusammengefasst.

Die mittels ICP-MS gefundenen Titan-Gehalte im Migrat lagen bei allen Proben unterhalb der Nachweisgrenze. Kupfer wurde jedoch in den Migraten sowohl bedruckter als auch unbedruckter Folien gefunden. Der Nachweis des Kupfers im Migrat unbedruckter Folien wurde durch eine Kontrollmessung in einem anderen Institut bestätigt. Es muss deshalb davon ausgegangen werden, dass Spuren von Kupfer im verwendeten Folienmaterial enthalten sind, auch wenn laut Herstellerangabe im Prozess keine kupferhaltigen Rohstoffe eingesetzt werden.

Die gefundenen Kupfergehalte im Migrat sind praktisch unabhängig von der verwendeten Farbe, d. h. ein deutlich nachweisbarer Übergang eines kupferhaltigen Cyanpigments aus dem bedruckten Folienmaterial in das Migrat findet nicht statt.

Um den Übergang von Pigmentpartikeln tatsächlich ausschließen zu können, wurden die Migrationslösungen mittels Photonenkorrelationsspektroskopie (PCS) auf Pigmentpartikel untersucht. Es konnten keine Partikel festgestellt werden (Nachweisgrenze 10 ppm). Um die Empfindlichkeit des Nachweises zu erhöhen, wurden zusätzlich Proben auf einem Probenträger eingengt und per Rasterelektronenmikroskop (REM) auf Partikel geprüft – wobei ebenfalls keine Partikel nachgewiesen werden konnten [13].

Die „Migrationsuntersuchungen“ mittels Salzabrieb an den Kartonmustern waren alle negativ, d. h. auch hier wurde eine Migration der Pigmentpartikel nicht festgestellt [9].

Die bedruckten Folienmuster wurden sowohl vor als auch nach dem Migrationstest mittels Querschnittsaufnahmen (REM) auf eine Wanderung von Pigmentpartikeln in das BOPP-Folienmaterial untersucht. Eine Wanderung von Pigmentpartikeln aus der Farbschicht konnte

**Tab. 2 Ergebnisse der Migrationsuntersuchungen an Folienmustern**

Nr.	Bezeichnung	Untersuchtes Material	Titan [ $\mu\text{g/L}$ ]	Kupfer [ $\mu\text{g/L}$ ]
1	TD Cyan FD	BOPP-Frontaldruck	< 5	17
2	TD Cyan KA	BOPP/BOPP-Verbund	< 5	18
3	TD Weiß FD	BOPP-Frontaldruck	< 5	18
4	TD Weiß KA	BOPP/BOPP-Verbund	< 5	6
	Unbedruckt	BOPP	< 5	11
	Unbedruckt	BOPP/BOPP-Verbund	< 5	12

**Tab. 3 „Migrationsergebnisse“ an den Kartonmustern**

Nr.	Bezeichnung	Untersuchtes Material	Ti	Cu	Al
			[mg/kg Salz]		
5	Offset Cyan	Bedruckter Frischfaserkarton, lackiert mit wässrigem Überdrucklack	< 5	< 5	< 5
6	Offset Weiß	Bedruckter Frischfaserkarton, lackiert mit wässrigem Überdrucklack	< 5	< 5	< 5
7	Offset Silber	Bedruckter Frischfaserkarton, lackiert mit wässrigem Überdrucklack	< 5	< 5	< 5
	Unbedruckt	Frischfaserkarton	< 5	< 5	< 5

dabei in keinem Fall nachgewiesen werden (Abb. 5 und 6).

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die Migrationsuntersuchungen an den untersuchten Proben keinen Hinweis auf einen potenziellen Übergang von Pigmentpartikeln auf ein Prüfmedium geben.

### Ergebnisse der Oberflächenanalysen

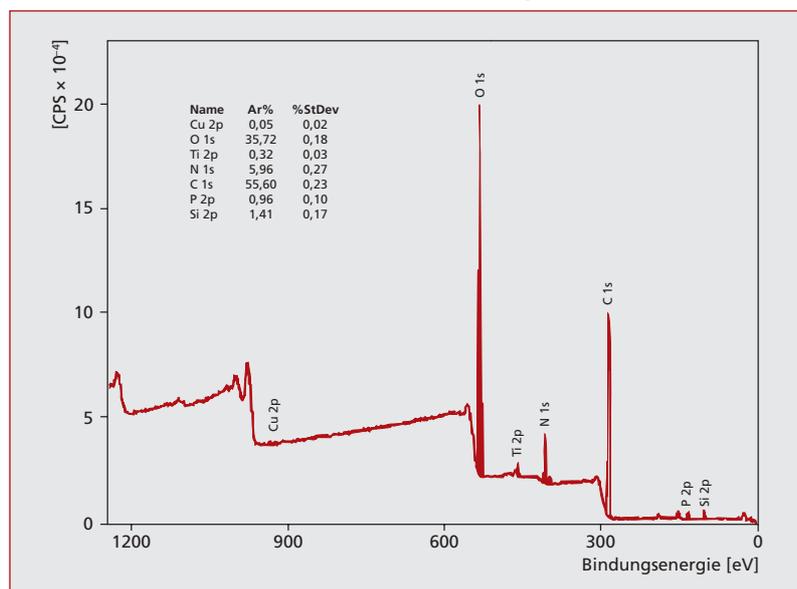
Mittels der Flugzeit-Sekundärionenmassenspektroskopie (TOF-SIMS) wurden die frontal bedruckten Folienproben (Nr. 1 + 3) auf „oberflächennahe Pigmentpartikel“ untersucht, wobei darunter Pigmentpartikel zu verstehen sind, die sich in den ersten 1–3 Monolagen befinden. Es konnten bis zu 25 Stoffe bzw. Ionen festgestellt werden, die sich aus der chemischen Zusammensetzung der bedruckten BOPP-Folie bzw. den Druckfarben ableiten lassen.

Auf der Farbseite der mit Cyan bedruckten Folie wurde nur ein sehr schwaches Signal von Kupfer beobachtet (s. Abb. 7). Mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) wurden tiefere Oberflächenschichten dieser Probe analysiert. Der mit XPS gemessene Kupfer-Gehalt der obersten 5–10 nm liegt bei etwa 0,05 At% (Feh-

ler 0,02 At%) und damit deutlich unter dem im Volumen mittels Energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) bestimmten Gehalt von 0,09 At% [10]. Die Eindringtiefe von EDX liegt deutlich über der Farbschichtdicke von ca. 1  $\mu\text{m}$  und damit wird der Bedruckstoff teilweise mit erfasst. Rechnerisch liegt der Anteil von Kupfer im Farbfilm bei ca. 0,26 At%.

Titan wurde auf der bedruckten Seite weder mittels TOF-SIMS noch XPS nachgewiesen. Der Anteil im Volumen wurde

**Abb. 7 XPS-Spektrum der Probe Nr. 1 (TD Cyan FD) mit schwachem Kupfer-Signal (das Signal Ti 2p wird durch den in dem Cyan als Haftvermittler verwendeten Titankomplex verursacht)**



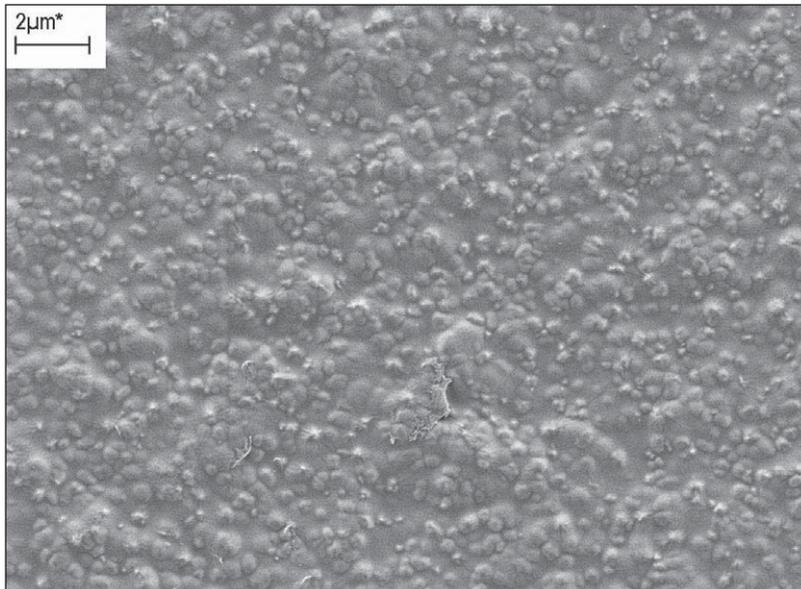


Abb. 8 REM-Aufnahme der weiß bedruckten BOPP-Folie (Nr. 3, TD Weiß FD, Vergr. 5,00, Detektor: SE2)

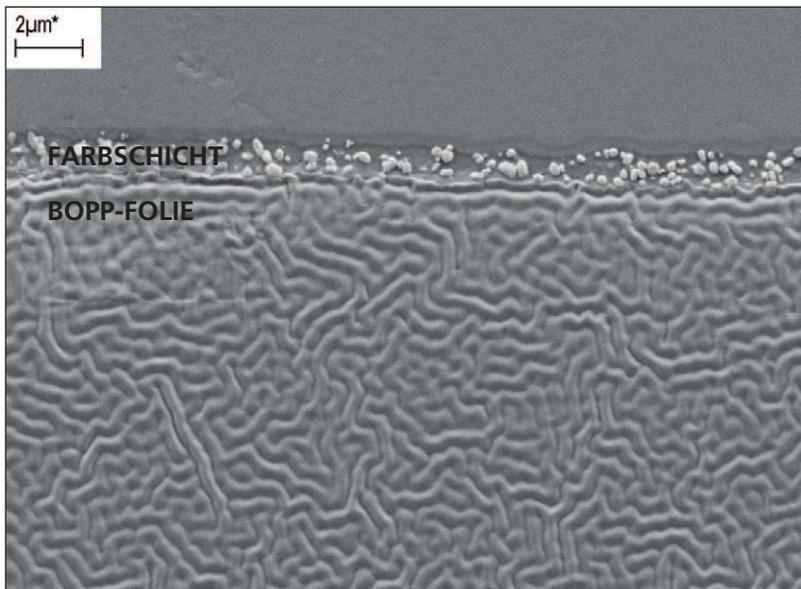


Abb. 10 REM-Aufnahme eines Querschnitts der mit Weiß bedruckten BOPP-Folie (Nr. 3, TD Weiß FD, Vergr. 5,00, Detektor: SE2)

per EDX auf 2,18 At% bestimmt [10]. Bei dem Nachweis von Titan mittels XPS muss jedoch berücksichtigt werden, dass auch bei der Untersuchung des pulverförmigen Titandioxidpigmentes die Signallinien von Titan nur in geringer Intensität beobachtet werden. Es treten deutlich stärkere Signallinien auf, die Aluminium zugeordnet werden können. Titandioxid-Pigmente sind in der Regel oberflächlich modifiziert, um eine optimale Verträglichkeit im Bindemittelsystem zu gewährleisten.

Das verwendete Pigment ist mit Aluminiumoxid modifiziert, wodurch die Aluminiumlinien verursacht werden. Diese sollten für die Bewertung der Druckmuster somit aussagekräftiger sein als die Titanlinien. Aluminiumsignale wurden jedoch ebenfalls weder auf der bedruckten noch der unbedruckten Folienseite detektiert. Der Anteil der Pigmente im oberflächennahen Bereich ist somit deutlich geringer als der Anteil in der gesamten Farbschicht.

Die mit TOF-SIMS als reine Oberflächenmethode und XPS als Methode für den oberflächennahen Bereich erhaltenen Ergebnisse lassen die Schlussfolgerung zu, dass die Pigmente in den Proben in den Bindemittelfilm eingebettet sind und nicht aus der Oberfläche herausragen.

Auf den Rückseiten der bedruckten Folien wurden keinerlei Signale von Titan oder Kupfer gefunden, was im Einklang mit den Ergebnissen der Migrationsuntersuchungen steht. Ein Set-Off wurde an den untersuchten Folienmustern mit den verwendeten Untersuchungsmethoden nicht nachgewiesen.

Die Kartonmuster zeigten punktuellen Farbabklatsch, der z. B. unter dem Lichtmikroskop sichtbar ist (s. später Abb. 14). Mittels TOF-SIMS wurde ein solcher Bereich untersucht, um herauszufinden, ob es sich dabei um frei vorliegendes Pigment oder um im Bindemittel eingebettetes Pigment handelt. In dem entsprechenden Bereich konnten sowohl Pigment (Cu-Phthalocyanin) als auch Bindemittelsubstanzen festgestellt werden [11].

### Ergebnisse der raster-elektronenmikroskopischen Untersuchungen

Abbildung 8 und 9 zeigen REM-Aufnahmen der Farbseiten der weiß bzw. cyan bedruckten Folie (Nr. 1 + 3). Deutlich sichtbar sind die Unterschiede in der Größe der in die Bindemittelmatrix eingebetteten Pigmentpartikel Titandioxid bzw. Cu-Phthalocyanin. Auffällig ist, dass keine einzelnen scharfkantigen Pigmentpartikel sichtbar sind, d. h. die Pigmentteilchen sind von Bindemittel umhüllt bzw. bedeckt.

Abbildung 10 und 11 zeigen einen Querschnitt der mit Weiß bzw. Cyan bedruckten BOPP-Folien. Deutlich sichtbar sind die Pigmentpartikel, die im Bindemittelfilm eingebettet sind. Pigmentpartikel im Volumen der bedruckten Folie sind nicht feststellbar, d. h. eine Migration von Pigmentpartikeln in das BOPP findet nicht statt.

Noch deutlicher wird das am Beispiel des bedruckten Kartonmusters (Nr. 6, Offset Weiß) in Abbildung 12. Oberhalb der Farbschicht ist in der Aufnahme die Schicht des Überdrucklackes gut erkennbar. Eine Migration von Pigmenten in diese polymere Lackschicht findet ebenfalls nicht statt. Allerdings belegen die mikroskopischen Aufnahmen der bedruckten Kartonmuster auch, dass es zu Rissen in der Lack- und Farbschicht kommen kann, wodurch Set-Off möglich ist. Solche Set-Off-Stellen sind im REM und auch im Lichtmikroskop sichtbar (Abb. 13 und 14).

### Fazit

Eine Migration nanoskaliger Pigmentpartikel aus Druckfarbschichten von bedruckten Lebensmittelverpackungen auf Füllgüter findet nicht statt, und somit kann eine Exposition des Verbrauchers durch Nanopartikel aus bedruckten Schichten von Lebensmittelverpackungen ausgeschlossen werden. Dies ergab eine Studie im Auftrag des Verbandes der deutschen Lack- und Druckfarbenindustrie e. V. (VdL).

Die untersuchten Druckfarben enthalten nanoskalige Objekte in Form von Pigmentpartikeln oder Pigmentplättchen (Metalleffektpigmente). Der Anteil der Pigmentpartikel im nanoskaligen Bereich schwankt von Pigment zu Pigment. Im Kupferphthalocyanin liegen mehr als 50 % der Partikel unterhalb 100 nm. Titandioxid liegt durchschnittlich über 100 nm, enthält aber einzelne Partikel, die kleiner als 100 nm sind. Die untersuchten Aluminiumpigmente haben eine Dicke von 30–40 nm. Im gedruckten, ausgehärteten Farbfilm sind diese Nanoobjekte in die polymere Matrix eingebunden, d. h. von polymerem Bindemittel-

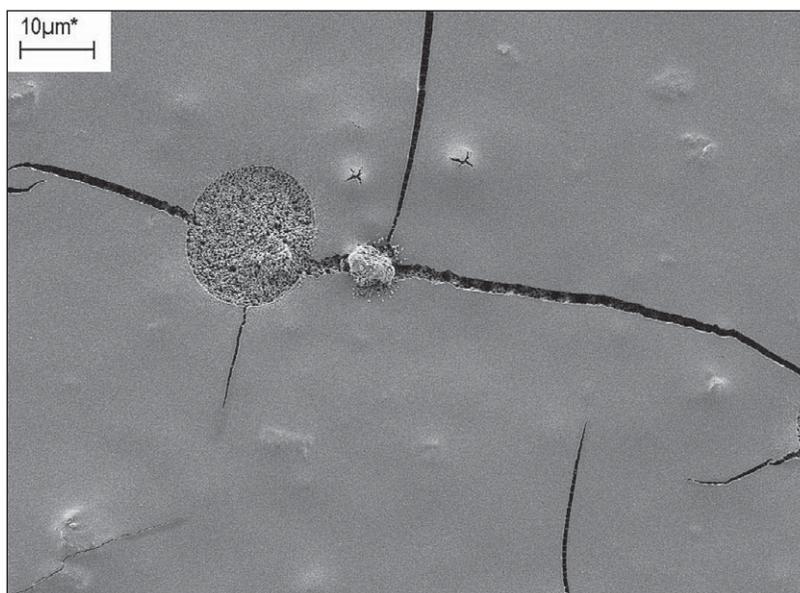


Abb. 13 REM-Aufnahme einer Störstelle im Farblackfilm (Nr. 6, Offset Weiß, Vergr. 1,00, Detektor: SE2)

material umhüllt. Freiliegende nanoskalige Objekte konnten an der Farboberfläche nicht nachgewiesen werden. Ebenso findet eine Migration einzelner nanoskaliger Objekte durch eine polymere Folie oder einen gedruckten Lackfilm nicht statt. Selbst im Fall von Set-Off, dem Ablegen von Farbbestandteilen von der bedruckten Außenseite auf die unbedruckte Rückseite, erfolgt keine Übertragung von einzelnen nanoskaligen Objekten. Auch diese sind in der polymeren Matrix fest eingebettet. ■

Literaturverweise, Summary und Abbildungen 5, 6, 9, 11 und 12 sowie 14 finden Sie unter [www.dlr-online.de](http://www.dlr-online.de)  
 → DLR Plus  
 Passwort:  
 ELISA-Protokoll

## Anschrift der Autoren

**Dr. Matthias Henker**  
 Director Research and Development Film and Foil, EMEA  
 Flint Group Germany GmbH  
 Industriestraße 1  
 77731 Willstätt

**Dr. Sarah-Lisa Theisen**  
 Product Safety Specialist  
 Global HSE + Sustainability  
 Siegwerk Druckfarben AG & Co. KGaA  
 Alfred-Keller-Str. 55  
 53721 Siegburg

**Dr. Michael Becker**  
 Head of Strategic Technology  
 Graphic Arts  
 ECKART GmbH  
 Güntersthal 4  
 91235 Hartenstein

**Dr. Martin Schleb**  
 Referent Technische Gesetzgebung  
 Verband der deutschen Lack- und Druckfarbenindustrie e. V.  
 Mainzer Landstraße 55  
 60329 Frankfurt am Main