



September 2010

Kundeninformation

Leitfaden zur sicheren Verwendung von Cellulosenitrat-Druckfarben und verwandte Produkten

1. Einführung

Dieses Dokument enthält einen Leitfaden zur sicheren Verwendung und Handhabung von Druckfarben und verwandte Produkte, welche Cellulosenitrat enthalten (im allgemeinen Nitrocellulose bzw. NC genannt).

Zur Bedruckung von Verpackungsmaterialien im Tief- und Flexodruck sind cellulosenitratthaltige Druckfarben (und verwandte Produkte) ein sehr gebräuchlicher und vielseitiger Typ von lösemittelbasierten Druckfarben. Nitrocellulose als wichtiges Bindemittel-Polymer ist essentiell für eine Vielzahl von im Verpackungsbereich geforderten Eigenschaften (Pigmentbenetzung, Heißsiegelfestigkeit, Lösemittelabgabe usw.).

2. Gefährlichkeitsmerkmale von Cellulosenitrat

Im Gegensatz zu anderen leicht entzündlichen oder brennbaren Materialien können sich Stoffe mit Nitrogruppen, wie Cellulosenitrat, auch in Abwesenheit von Luftsauerstoff heftig zersetzen und dabei neben anderen Reaktionsprodukten toxische nitrose Gase bilden. Demzufolge gehören Cellulosenitratqualitäten und anderen Nitroverbindungen mit hohen Stickstoffgehalten zur Kategorie der Explosivstoffe.

Selbstverständlich werden solche Qualitäten niemals als Bestandteile von Druckfarben und verwandten Produkten eingesetzt. NC-Druckfarben basieren stets auf Cellulosenitrat-Lösungen mit einem niedrigen Nitrierungsgrad und folglich geht von ihnen eine geringere Gefahr aus.

Zudem werden die damit verbundenen Risiken weiter dadurch verringert, dass im Allgemeinen der Cellulosenitratgehalt weniger als 20% beträgt und die Kombination mit anderen Bindemitteln und/oder Additiven phlegmatisierend wirkt.

Jedoch sollten sich Anwender im Umgang mit NC-haltigen Druckfarben **möglicher Risiken bewusst sein**, insbesondere im Hinblick auf die Sammlung und Lagerung von Druckfarbenabfällen sowie die Destillation von Reinigungslösemitteln. Im Vergleich zu dem bei normalen lösemittelbasierten, nicht NC-haltigen Systemen üblichen Risikomanagement, sind hier zusätzliche Kontrollmaßnahmen erforderlich. Bei diesen potentiellen Gefahren handelt es sich um:

- **Exotherme Reaktion** (Bildung von Hitze und Rauch) und/oder Selbstentzündung **in Anwesenheit weiterer Bestandteile**, die eine **katalytische Zersetzung** von Cellulosenitrat bewirken können: **Aluminium, Kupfer oder Messing, Säuren oder saure Harze, Amine/Aminoalkohole oder Aminoharze, oxidierende Stoffe**, usw.
- Entflammbarkeit oder Selbstentzündung bei **Aufkonzentrierung** und **Eintrocknung**
- Selbstentzündung bei Temperaturen **oberhalb von 100°C**

Diese Effekte können sich über die einfache Freisetzung von toxischen Dämpfen, die nitrosen Gasen enthalten, bis hin zur Auslösung eines Brandes sowie einer explosionsartiger Zersetzung erstrecken. Aufgrund eines langsamen Schwelens kann die Zersetzung über einen gewissen Zeitraum unbemerkt bleiben. Im Allgemeinen gilt: Je höher der Cellulosenitratgehalt, je höher die Temperatur und je mehr potentielle Reaktionspartner anwesend sind, umso größer ist das Risiko einer Selbstentzündung. Zudem ist zu beachten, dass die Zersetzung von NC eine exotherme Reaktion ist, wobei Wärme freigesetzt wird, was in einem geschlossenen System zu einem stetigen Temperaturanstieg (und möglicherweise Zunahme des Drucks) führt. Dies kann in geschlossenen Systemen, wie einer Destillationsanlage, höchst gefährlich sein.



September 2010

Leitfaden zur sicheren Verwendung von Cellulosenitrat-Druckfarben und zugehörigen Produkten

2

3. Sicherheitsmanagement: Verantwortung des Anwenders

Entsprechend den gesetzlichen Vorschriften über die Kontrolle gefährlicher Produkte ist **der Anwender im vollen Umfang verantwortlich für die sichere Ver- und Anwendung der Druckfarbe**, einschließlich der Handhabung von Nebenprodukten und der Abfallentsorgung. Die Verantwortung des Druckfarbenlieferanten liegt in der Bereitstellung von Sicherheitsdatenblättern für Produkte oder Produktgruppen, welche ausreichende und sachbezogene Informationen für den Anwender enthalten müssen, damit diese ihren Verpflichtungen nachkommen können.

Zur Unterstützung des Sicherheitsmanagements der Anwender im Einklang mit den bestehenden Vorschriften, hat das CEPE European Technical Committee Printing Inks - das den Grundsätzen von Responsible Care®/Coatings Care® verpflichtet ist - die folgenden detaillierten Informationen über die spezifischen Risiken von NC-Druckfarben erstellt sowie Empfehlungen für geeignete Sicherheitsmaßnahmen.

3.1 Abfallsammlung

Exotherme Reaktionen können stattfinden, wenn NC-Druckfarben mit anderen Druckfarbentypen oder Druckereichemikalien in Kontakt kommen, die Substanzen enthalten, bei denen eine gefährliche Reaktion mit Cellulosenitrat möglich ist, zum Beispiel:

- Wasserbasierte Druckfarben, die Ammoniak oder Aminoalkohole enthalten
- UV-härtende Druckfarben und Lacke, die Aminoverbindungen enthalten
- Nicht NC-basierte Lösemittelfarben, die alkalische Additive enthalten
- Besondere Vorsicht ist geboten beim Einsatz von zu Druckfarben zugehörigen Produkten oder sonstigen Druckereichemikalien, die Säuren, alkalische Stoffe oder Metalle in konzentrierter Form enthalten können.

Empfohlene Sicherheitsmaßnahmen:

- **Sammlung, Lagerung und Entsorgung von NC-haltigen Abfällen getrennt von anderen Druckfarbentypen oder Chemikalien in geeigneten Sicherheitsbehältern an einem sicheren Ort entfernt von der Produktion**
- **Überprüfung der Entsorgungswege fester Abfälle auf eventuell vorhandene kritische Rückstände;** soweit notwendig sind angemessene Vorkehrungen für getrennte Sammlung und kontrollierte Entsorgung zu treffen. Dies betrifft Mischungen NC-haltiger Abfälle mit Rückständen, die Substanzen enthalten, die mit NC reagieren können.
- **Beratung durch den Druckfarbenhersteller über die betreffenden Produktrisiken und Maßnahmen.**

3.2 Austrocknung von NC-haltigen Mischungen (nicht phlegmatisiert)

Trockene oder fast trockene, verschüttete Mengen oder beträchtliche Rückstände von NC-Produkten können zur Selbstentzündung neigen. Trockene oder fast trockene NC ist leicht brennbar, so dass ein Feuer sich schnell ausbreiten kann.

Empfohlene Sicherheitsmaßnahmen:

- **Spritzer, Verschüttetes und Ausgelaufenes von Böden, Wänden, Abflusrohren oder (versteckten) Ausrüstungsteilen sofort mit Reinigungsflüssigkeit entfernen. Diese nicht eintrocknen lassen.**
- **Angetrocknete Rückstände nicht durch Kratzen entfernen! Falls erforderlich, Geräte benutzen, die nicht zur Funkenbildung neigen, z.B. aus Messing oder Edelstahl, dabei stets unter feuchten Bedingungen arbeiten, Wasser verwenden.**



September 2010

Leitfaden zur sicheren Verwendung von Cellulosenitrat-Druckfarben und zugehörigen Produkten

3

- Restmengen von NC-Druckfarbe, Druckfarbenmischungen und Abfällen nicht in Behältern austrocknen lassen. **Behälter stets fest verschlossen halten.**
- **Niemals** trockene oder flüssige NC-haltige Produkte **in gewöhnlichen Abfallbehältern entsorgen.** Ausschließlich geeignete Sicherheitsbehälter mit Verschluss verwenden.
- **Entsprechend ist die Lagerung von mit NC verunreinigten Putzlappen zu kontrollieren.** Besondere Vorsicht ist geboten, wenn Putzlappen konzentrierte Mengen an NC enthalten, wie dies bei der Reinigung von verspritztem Material der Fall sein kann.

3.3 Destillation

Viele Drucker arbeiten **verbrauchte Reinigungslösemittel** und **Druckfarbenrückstände** betriebsintern auf, entweder mittels Chargen-Destillation oder in kontinuierlichen Destillationsverfahren.

Die in diesem Leitfaden enthaltenen Hinweise befreien die Drucker nicht von ihrer Verantwortung; jedoch sollen sie dazu beitragen, die Kenntnisse über bestehende Vorschriften zu erweitern und ihre praktische Umsetzung zu verbessern.

Druckereien sollten auf jeden Fall die Empfehlungen der Hersteller der Destillationsanlagen sorgfältig beachten.

Der Lieferant der Destillationsanlage muss vor Beginn der Destillation darüber informiert werden, dass nitrocellulosehaltige Materialien aufgearbeitet werden sollen.

Grundsätzlich können folgende gefährliche Ereignisse eintreten, die exotherme Reaktionen und nachfolgende Explosion von Lösemitteldämpfen auslösen können:

- Abdampfung von Destillationsrückständen bis zur Trockenheit, z.B. durch fehlende Überwachung oder, wenn die Abschaltung ausschließlich nach einer voreingestellten Zeit erfolgt
- Anwesenheit von Aluminium oder Messingpigmenten, sauren und/oder alkalischen Bestandteilen in Kombination und in hohen Konzentrationen.
- Produkttemperaturen von mehr als 100 C.
- Örtlich überhitzte Bereiche, wenn der Inhalt des Gefäßes ungemischt bleibt („hot spots“).
- Materialanreicherung, Zersetzung und Überhitzung innerhalb von Verkrustungen.

Empfohlene Sicherheitsmaßnahmen:

3.3.1. Eignung und Ausstattung der Destillationseinheit

- **Spezifizierung und Prüfung der Eignung** neuer oder vorhandener Destillationsapparaturen zur Aufbereitung von NC-haltigen Abfällen. Speziell bei der Anwesenheit oben aufgeführter sekundärer exothermer Reaktionspartner sollten Sachverständige/Lieferanten miteinbezogen werden.
- Es ist besonders darauf zu achten, **für welchen Feststoffgehalt die Destillationseinheit ausgelegt ist.** Die Gefahren verbunden mit niedrigviskosen Flüssigkeiten mit wenig Feststoff (z.B. **Reinigungslösemitteln**) sind geringer als bei der Destillation von pastösen **Druckfarbenabfällen** mit hohem Feststoffgehalt.
- Die **Produkttemperatur** muss **unter 100°C** gehalten werden. In der Regel erfüllt nur die Vakuumdestillation diese Spezifikation. **Das Heizgerät des Behälters** ist durch **Sicherheits-thermostate** zu überwachen.
- Um eine gefährliche Anreicherung von NC und dadurch ausgelöst eine unkontrollierte exotherme Reaktion zu verhindern, sollte die Einheit folgendermaßen ausgestattet sein:



September 2010

Leitfaden zur sicheren Verwendung von Cellulosenitrat-Druckfarben und zugehörigen Produkten

4

- Die grundlegende Voraussetzung ist eine Sicherheitsabschaltung: automatischer Alarm und Heizungsausschaltung bei Überschreiten der festgelegten kritischen Temperatur, ausgelöst durch einen Temperatursensor im Destillationsschlamm oder am Eingang des Kondensators.
- Ein **zweites Kontroll- und Abschaltssystem** zur Gewährleistung der **Redundanz** auf Grundlage einer anderen chemisch-physikalischen Eigenschaft wird nachdrücklich empfohlen, z. B.:
 - Mindestens ein Sichtfenster zur regelmäßigen Sichtkontrolle in Verbindung mit einem einfachen manuell zu bedienenden Notschalter zur Abschaltung der Wärmezufuhr und/oder
 - einen Sensor, der den Mindestfüllstand des Sumpfs überwacht, unterhalb eines kritischen Niveaus automatisch Alarm auslöst und die Wärmezufuhr unterbricht.
- Zusätzlich zur Sicherheitsabschaltung bei der festgelegten kritischen Temperatur wird die **Einrichtung einer Notkühlung** des Gefäßinhalts empfohlen.
- Der **Gefäßinhalt muß zuverlässig und ständig bewegt werden**
 - entweder durch die Wirkung des Siedevorgangs
 - oder (vorzugsweise) mittels Rührer/Schaber aus funkenfreien Materialien.

3.3.2. Regeln für den Betrieb der Einheit

- Denken Sie daran, dass getrocknete Druckfarben ähnliche Eigenschaften wie Nitrocellulose selbst haben und sich daher thermisch zersetzen können.
- Die **Verfahrensvorschriften** des Lieferanten sind sorgfältig zu beachten.
- Die **örtlichen Behörden, denen die Überwachung der Einhaltung der Sicherheitsvorschriften obliegt**, konsultieren sowie die behördlichen Regelungen und Leitlinien befolgen.
- Das **Betriebspersonal** ist sorgfältig und systematisch **auszubilden**. Die Risiken bei der Handhabung von NC-haltigen Produkten sowie das richtige Abfallmanagement sind einzuschließen.
- Druckfarben- und/oder Reinigungslösemittel**abfälle**, die hinsichtlich exothermer Wechselwirkungen untereinander als kritisch zu identifizieren sind (siehe 3.2), **müssen getrennt beschickt und destilliert werden**.
- **Während des laufenden Vorgangs** ist die **weitere Zugabe** von zu destillierendem Produkt entweder **auszuschließen oder** im Verhältnis zu der Entleerungsrate des Sumpfs **sorgfältig zu regulieren**.
- Nach der Destillation oder in angemessenen Abständen ist der **Gefäßinhalt zu kontrollieren**, und Verkrustungen sind mittels geeigneter Lösemittel zu entfernen. Falls erforderlich, sind ausschließlich Geräte zu verwenden, die nicht zur Funkenbildung neigen.
- Noch **warme Destillationsrückstände** nicht in Behälter abfüllen.
- Rückstände sind in geeignete, sichere und fest **verschlossene Behälter** zu füllen und **entfernt von der Produktion** bis zur Abholung durch ein anerkanntes Sonderabfall-Entsorgungsunternehmen zu lagern.



September 2010

Leitfaden zur sicheren Verwendung von Cellulosenitrat-Druckfarben und zugehörigen Produkten

5

Anhang:

Beispiele nationaler Leitlinien und Veröffentlichungen

Deutschland

- Berufsgenossenschaft der chemischen Industrie, Merkblatt M037 (12/93) "Nitrocellulose";
Jedermann-Verlag, Heidelberg
<http://bgc.shop.jedermann.de/shop/bgi/m>

UK

- Storage and handling of industrial nitrocellulose HS(G)135 (6/95), HSE Books; ISBN: 0-7176-0694-5
<http://www.hse.gov.uk/pubns/priced/hsg135.pdf>
- Energetic and spontaneously combustible substances, HS(G)131 (3/95), HSE Books;
ISBN: 0-7176-0893-X
<http://www.hse.gov.uk/pubns/priced/hsg131.pdf>
- Chemical reaction hazards and the risk of thermal runaway, HSE Books; INDG254 (10/97)
<http://www.hse.gov.uk/pubns/indg254.htm>