



Kundeninformation

Leitfaden zur sicheren Verwendung von Cellulosenitrat-Druckfarben und zugehörigen Produkten

1. Einführung

In dieser Informationsschrift werden Hinweise zur sicheren Verwendung und zur sicheren Handhabung von Druckfarben und zugehörigen Produkten auf Grundlage von Cellulosenitrat (im allgemeinen Nitrocellulose - NC - genannt) gegeben. NC-Druckfarben und zugehörige Produkte sind weitverbreitete und vielseitige, lösemittelbasierte Zubereitungen, die im Tief- und Flexodruck zur Bedruckung von Verpackungsmaterialien zum Einsatz kommen. Nitrocellulose als grundlegendes Bindemittel-Polymer ist unentbehrlich für eine Vielzahl von notwendigen Eigenschaften im Verpackungsbereich (Pigmentbenetzung, Heißsiegelfestigkeit, Lösemittelabgabe usw.)

2. Gefahren-Eigenschaften von Cellulosenitrat

Im Gegensatz zu anderen entzündlichen oder brennbaren Materialien können sich Stoffe mit Nitrogruppen - wie Cellulosenitrat - auch in Abwesenheit von Luft-Sauerstoff heftig zersetzen und dabei toxische nitrose Gase bilden. Deshalb handelt es sich bei Qualitäten von Cellulosenitrat und anderen Nitroverbindungen mit hohem Stickstoffgehalt um Explosivstoffe.

Selbstverständlich sind solche Qualitäten niemals Bestandteile von Druckfarben und zugehörigen Produkten. NC-Druckfarben basieren stets auf Cellulosenitrat-Lösungen mit einem niedrigen Nitrierungsgrad.

Überdies sind die damit verbundenen Risiken nur gering, weil im allgemeinen weniger als 20 % des Produktes aus Cellulosenitrat besteht und eine Kombination **mit anderen Bindemitteln und/oder Zusatzstoffen mit desensibilisierender Wirkung vorliegt.**

Jedoch sollten die Anwender von NC-Druckfarben über **einige mögliche Risiken informiert sein**, die sich im Umgang mit NC-enthaltenden Druckfarben ergeben können, insbesondere im Hinblick auf die Sammlung von Druckfarbenabfällen und die Destillation von Reinigungslösemitteln. Im Vergleich zu den gängigen Praktiken des Risikomanagements bei normalen lösemittel-basierenden Systemen sind 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**

Die Bandbreite der Wirkungen kann sich von einer einfachen Freisetzung von Dämpfen mit toxischen nitrosen Gasen bis zur Entzündung und explosionsartiger Zersetzung erstrecken. Aufgrund eines langsamen Schwelens kann die Zersetzung über einen gewissen Zeitraum unbemerkt bleiben. Im allgemeinen gilt folgende Regel: Je höher die Konzentration an Cellulosenitrat, je höher die Temperatur und je mehr potentielle Reaktionspartner anwesend sind, um so größer ist das Risiko einer Selbstentzündung.



Februar 2005

Leitfaden zur sicheren Verwendung von Cellulosenitrat-Druckfarben und zugehörigen Produkten

2

3. Sicherheitsmanagement: Verantwortung des Anwenders

Laut den gesetzlichen Vorschriften über gefährliche Produkte in den Bereichen Arbeits- und Betriebsschutz ist **der Anwender in vollem Umfang dafür verantwortlich, die sichere Ver- und Anwendung der Druckfarbe zu gewährleisten, einschließlich** der Behandlung von Nebenprodukten und der Abfallentsorgung. Die Verantwortung des Druckfarbenlieferanten konzentriert sich auf die Übermittlung von Sicherheitsdatenblättern zu dem Produkt oder zu Produktgruppen, die ausreichende und sachbezogene Informationen für den Anwender enthalten, um seinen Verantwortlichkeiten nachzukommen.

Um die Qualität des Sicherheitsmanagements durch die Anwender in Einklang mit den entsprechenden Vorschriften zu fördern, möchte das CEPE European Technical Committee Printing Inks - das den Grundsätzen von Responsible Care®/ Coatings Care® verpflichtet ist - die folgenden detaillierten Informationen über spezifische Risiken in Zusammenhang mit NC-Druckfarben abgeben und in Verbindung damit Empfehlungen für Sicherheitsmaßnahmen erteilen.

3.1 Abfallsammlung

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

- Druckfarben auf Wasserbasis, die Ammoniak oder Aminoalkohole enthalten
- UV-härtende Druckfarben und Lacke, die Aminoverbindungen enthalten
- Nicht auf NC-basierende Lösemittel-Farben, die alkalische Zusatzstoffe enthalten
- Besondere Vorsicht ist angebracht beim Einsatz von zu Druckfarben zugehörigen Produkten oder sonstigen Druckereichemikalien, die Säuren, alkalische Stoffe oder Metalle in konzentrierter Form enthalten können.

Empfehlungen für Sicherheitsmaßnahmen:

- *Getrennte Sammlung, Lagerung in geeigneten Sicherheitsbehältern an einem sicheren Ort **entfernt von der Produktion**, getrennte Entsorgung von **flüssigen** Abfällen aus den Arbeitsvorgängen mit den **verschiedenen Druckfarbenarten**.*
- *Überprüfung der zugehörigen Flüsse **fester** Abfälle auf **eventuell vorhandene kritische Rückstände**; soweit notwendig sind angemessene Vorkehrungen für getrennte Sammlung und kontrollierte Entsorgung zu treffen.*
- *Beratung durch den Druckfarbenhersteller über die betreffenden Produktrisiken und Maßnahmen*

3.2 Austrocknen von NC-enhaltenden Mischungen (nicht phlegmatisiert)

Trockene oder fast trockene, verschüttete Schichten oder nennenswerte Rückstände von NC-Produkten können entflammbar sein oder eine selbstentzündende Wirkung haben.

Empfehlungen für Sicherheitsmaßnahmen:

- *Verspritzte oder verschüttete Schichten von Böden, Wänden, Abflußrohren oder (versteckten) Ausrüstungsteilen mit Reinigungsflüssigkeit entfernen.*
- *Nicht durch Kratzen säubern! Falls erforderlich, Geräte benutzen, die nicht zur Funkenbildung neigen, z.B. aus Messing oder Edelstahl, dabei stets unter feuchten Bedingungen arbeiten, Wasser verwenden.*
- *Restmengen von NC-Druckfarbe, Druckfarbenmischungen und Abfällen nicht in Behältern austrocknen lassen. **Behälter stets fest verschließen.***
- ***Niemals** trockene oder flüssige NC-enhaltende Produkte **in gewöhnliche Abfallkübel schütten oder leeren.** Verwendung geeigneter Sicherheitsbehälter mit Verschuß.*



Februar 2005

Leitfaden zur sicheren Verwendung von Cellulosenitrat-Druckfarben und zugehörigen Produkten

3

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 der Wahrnehmung ihrer Verantwortung; sie dienen vielmehr dazu, die Kenntnisse über die bestehenden Vorschriften und deren Anwendung zu verbessern.

Auf jeden Fall sollten die Drucker die Empfehlungen der Hersteller der Destillationsanlagen sorgfältig beachten.

Teilen Sie bitte vor Destillationsbeginn Ihrem Lieferanten der Destillationsanlage mit, dass Sie beabsichtigen, mit nitrocellulosehaltigen Materialien umzugehen.

Grundsätzlich können die folgenden gefährlichen Bedingungen eintreten, die exotherme Reaktionen und nachfolgende Explosion von Lösemitteldämpfen auslösen können:

- Abdampfung von Destillationsrückständen bis zur Trockenheit, z.B. durch fehlende Überwachung oder infolge Abschaltung nur zu einer voreingestellten Zeit.
- 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.
- Materialanreicherung, Zersetzung und Überhitzung innerhalb von Verkrustungen.

Empfehlungen für Sicherheitsmaßnahmen:

3.3.1. Eignung und Ausstattung der Destillationseinheit

- **Spezifizierung und Prüfung der Eignung** neuer oder vorhandener Ausstattungen zur Aufbereitung von NC-enthaltendem Abfall - insbesondere bei Anwesenheit der o. g. sekundären exothermen Reaktionspartner - **gemeinsam mit dem Lieferanten**.
- **Besondere Aufmerksamkeit ist darauf zu richten, für welchen Feststoff-Gehalt die Destillationseinheit geeignet ist.** Die mit niedrigviskosen Flüssigkeiten mit wenig Feststoff - z. B. **Reinigungslösemitteln** - verbundenen Gefahren sind geringer als bei Destillation pastöser **Druckfarbenabfälle** mit hohem Feststoffgehalt.
- Die **Produkttemperatur** muss **unter 100 °C** gehalten werden. In der Regel erfüllt nur die Vakuumdestillation diese Spezifikation. Die **Heizausrüstung des Gefäßes** muß durch **Sicherheitsthermostate** überwacht werden.
- Um eine gefährliche Anreicherung von NC und exothermes „Durchgehen“ auszuschließen, sollte die Einheit wie folgt ausgestattet sein:
 - Eine **Sicherheitsabschaltung** ist die grundlegende Anforderung: automatischer Alarm und Heizungsausschaltung bei Überschreiten einer bestimmten kritischen Temperatur, ausgelöst durch einen **Temperatursensor** im **Destillationsschlamm** oder am **Eingang des Kondensators**.
 - Ein **zweites Kontroll- und Abschaltssystem** zur Gewährleistung der **Redundanz** auf der Grundlage einer anderen chemisch-physikalischen Eigenschaft wird nachdrücklich empfohlen, z. B.:
 - **Mindestens ein Sichtfenster** zur regelmäßigen Sichtkontrolle durch den Bediener in Verbindung mit einem einfach und manuell zu bedienenden Notschalter zur Abschaltung bei Überhitzung, und/oder



Februar 2005

Leitfaden zur sicheren Verwendung von Cellulosenitrat-Druckfarben und zugehörigen Produkten

4

- *einen Sensor, der den Mindestfüllstand des Schlamm-Sumpfs überwacht, unterhalb eines kritischen Niveaus automatisch Alarm auslöst und die Wärmezufuhr unterbricht.*
- *Zusätzlich zu der Sicherheitsabschaltung bei der bestimmten kritischen Temperatur wird eine **Einrichtung zur Notkühlung** des Gefäßinhalts empfohlen.*
- *Der **Gefäßinhalt muß zuverlässig und ständig gerührt 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 befolgen.*
- *Die Empfehlung der **örtlichen Behörden, denen die Überwachung der Einhaltung der Sicherheitsvorschriften obliegt**, ist einzuholen; ebenso sind deren Regelungen und Leitlinien zu befolgen.*
- *Das **Betriebspersonal** ist sorgfältig und systematisch **auszubilden**.*
- *Druckfarben- und/oder Reinigungslösemittel**abfälle von den Druckfarbenarten**, die hinsichtlich exothermer Wechselwirkungen untereinander als kritisch zu identifizieren sind (s. Unterpunkt 3.2), **sind getrennt zu beschicken und zu destillieren**.*
- ***Während des laufenden Vorgangs** ist die **neue Beigabe** von zu destillierendem Produkt entweder **auszuschließen oder** in Verhältnis zu der Entleerungsrate des Schlammes **sorgfältig zu regulieren**.*
- *Nach der Destillation oder in angemessenen Abständen ist der **Gefäßinhalt** zu **inspizieren**, 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.*



Februar 2005

Leitfaden zur sicheren Verwendung von Cellulosenitrat-Druckfarben und zugehörigen Produkten

5

Anhang:

Beispiele nationaler Leitlinien und Veröffentlichungen

Deutschland

- Berufsgenossenschaft der chemischen Industrie, Merkblatt M037 (11/93) "Nitrocellulose"; Jedermann-Verlag, Heidelberg
- Berufsgenossenschaft der chemischen Industrie, Merkblatt T001 (3/95) "Kleindestillationsanlagen für Lösemittel" ; Jedermann-Verlag, Heidelberg

UK

- Storage and handling of industrial nitrocellulose HS(G)135 (6/95), HSE Books; ISBN: 0-7176-0694-5
- Energetic and spontaneously combustible substances, HS(G)131 (3/95), HSE Books; ISBN 0-7176-0893-X
- Assessment of fire hazards from solid materials and the precautions required for their safe storage and use HS(G) 64 (7/91), HSMO; ISBN 0-1188654-5.
- Chemical reaction hazards and the risk of thermal runaway, HSE Books; INDG254 (10/97).