

Glanz und Farbe ohne Blei und Cadmium

K. Abt



Diplom Betriebswirt (FH)
Klaus Abt ist seit 1986 als Leiter Marketing Ceramic Colours weltweit, Vertriebsleiter Amerika und Fernost für die W.C. Heraeus GmbH tätig.

Seit Generationen erfreuen sich Menschen an reich dekorierten Geschirren und Gläsern. Doch wie vielen Verbrauchern ist bewusst, dass manch herrlich buntes Dekor im täglichen Gebrauch Spuren von Blei, manchmal auch von Cadmium abgibt? Besteht hier eine latente Gefahr für den Verbraucher? Gibt es Grenzwerte für die Schwermetallabgabe? Welche Lösungsmöglichkeiten können Hersteller von Dekorationsmitteln wie Heraeus anbieten, um sowohl Herstellern von Keramik und Glasartikeln als auch dem Endverbraucher zu helfen? Auf diese Fragen soll

im folgenden Artikel eingegangen werden.

Die überwiegende Zahl von Geschirren und Trinkgläsern sind heute dekoriert. Weitere typische dekorierte Artikel sind Kosmetikflakons, Flaschen, Fliesen und Geschenkartikel aus Keramik und Glas. Grundsätzlich gibt es ein Angebot an bleifreien und bleihaltigen Farbserien, die zur Dekoration eingesetzt werden können. Warum kommen daher überhaupt bleihaltige Farben zum Einsatz?

In den Frittensystemen von Dekorfarben eingebundenes Bleioxid sorgt unter anderem dafür, dass Farben schon bei niedrigerer Brenntemperatur glänzend ausbrennen. Das ist eine wichtige Funktion insbesondere bei der Dekoration von Gläsern, deren Dekore bei weit niedrigeren Temperaturen eingebrannt werden müssen als Dekore auf Keramik, da bei höheren Temperaturen das Glas erweichen würde. Auch Unterschiede der thermischen Ausdehnung zwischen Substratglasur und Farbdekor

werden von bleihaltigen Farben leichter überbrückt. Stärkere Lagen Farbe platzen nicht so leicht ab.

Zudem ist für den Verbraucher weniger die Frage wichtig, wie viel Blei sich in einer Farbe befindet, als vielmehr die Frage, wie viel Blei ein eingebranntes Dekor im täglichen Gebrauch abgibt. In modernen bleihaltigen Farbserien ist Bleioxid im Frittensystem so gut gebunden, dass die Bleiabgabe – eine korrekte Verarbeitung und eine bleifreie Glasur vorausgesetzt – minimiert werden kann. Fertige Dekore können deutsche/europäische Grenzwerte für die Bleiabgabe von Dekoren deutlich unterschreiten (Tabelle 1). Ein Beispiel aus Heraeus Testreihen:

Ein Testdekor hergestellt mit bleihaltigen Aufglasurfarben der Serie H 64, eingebrannt auf einen Porzellanteller bei 850°C zeigte im Bleilöslichkeitstest Werte zwischen 0,03 und 0,09 mg/dm² (EU-Grenzwert: 0,8 mg/dm²). Dekore hergestellt mit bleihaltigen Inglasurfarben wie

Tabelle 1 • Übersicht der aktuellen Blei- und Cadmiumgrenzwerte in den USA/in der EU								
	Flachware	Kleine Hohlware	Große Hohlware	Tassen, Mugs	Pitcher (Krüge)	Lebensmittelverpackung	Test/Bemerkungen	
Blei- und Cadmium-Abgabewerte								
USA	FDA in ppm							Offizielle Methoden-Analyse, 15. Ausgabe (1990), 973-32, oder ASTM C738
	Blei	3,0	2,0	1,0	0,5	0,5		
	Cadmium	0,5	0,5	0,25	-	-		
USA	FDA – Lippen-/Randbereich (die oberen 20 mm) in ppm							ASTM C927 Ausnahme: Bei Glasware und Keramik für Kinder beziehen sich die Werte auf die oberen 60 mm am Aussenrand.
	Blei	3,0	2,0	1,0	0,5	0,5		
	Cadmium	0,5	0,5	0,25	-	-		
USA	Kalifornien, Proposition 65 in ppm							Kein Verbot! Kundeninformation notwendig, wenn Bleiabgabewerte diese Grenzen überschreiten! Offizielle Methoden-Analyse, 15. Ausgabe (1990), 973-32 oder ASTM C738
	Blei	0,226	0,1	1,0	0,1	0,1	0,1	
	Cadmium	3,164	0,322	0,084				
EU		mg/dm	mg/l	mg/l			mg/l	
	Blei	0,8	4,0	4,0			1,5	
	Cadmium	0,07	0,3	0,3			0,1	
Restverunreinigung in bleifreien* Farben (neuestes Settlement) in Masse-%								
	Pb-Verunreinigung	<0,06	<0,06	<0,06	<0,06	<0,06	<0,06	
	Cd-Verunreinigung	<0,48	<0,48	<0,48	<0,48	<0,48	<0,48	
USA	Lippen-/Randbereich (die oberen 20 mm)		Glasware				ASTM C-927	
	Pb-Verunreinigung				0,06		Bei Gläsern, die kleiner als 60 mm und nicht für Kinder gedacht sind: <0,06 Masse-% Blei	
	Cd-Verunreinigung							

* Bleifrei: Erfüllung der US-Anforderung: 600 ppm

z.B. die Farben der Serie H 67 liegen noch einmal deutlich unter diesen Werten.

Hier wird auch schon deutlich, warum solche Farbserien oft auch mit dem Zusatz „niedrig bleilässig“ angeboten werden. Allerdings muss klar sein, dass ein intelligentes Frittensystem für exzellente Ergebnisse alleine nicht ausreicht. Auch die übrigen Verarbeitungsbedingungen, insbesondere die Brennbedingungen müssen „stimmen“, soll die Schwermetallabgabe minimiert werden.

Doch inzwischen gibt es – insbesondere ausgehend von USA – zunehmenden Druck auf die dekorierende Industrie, auf den Einsatz bleihaltiger Farben zu verzichten. Der größte Einfluss auf die aktuelle Diskussion um bleifreie Farben geht von der kalifornischen „Proposition 65“ aus.

Was ist Proposition 65?

Proposition 65 ist ein kalifornisches Gesetz. Der genaue Name ist: „California's Safe Drinking Water and Toxic Enforcement Act of 1986“. Aus dem Namen wird deutlich, dass es dem Gesetzgeber nicht primär um eine Regelung bezüglich der Dekoration von Keramik und Glas ging. Das Gesetz umfasst eine lange Liste von chemischen Substanzen, vor denen der Verbraucher gewarnt werden muss. Es geht also nicht um ein Verbot von Substanzen, sondern um Verbraucherschutz und Verbraucherinformation.

Die seit Jahren bekannten und immer wieder publizierten Grenzwerte (siehe Tabelle 1) stehen nicht in diesem Gesetz. Sie gehen auf eine außergerichtliche Einigung (Settlement) zwischen dem Staat Kalifornien und Klägern zurück. Eine Überschreitung der darin festgelegten Grenzwerte ist zulässig, wenn der Verbraucher am „Point of Sale“ entsprechend gewarnt wird, beispielsweise mit dem Hinweis: „Not for food use – article may contain poison“.

Eine weitere Verschärfung der Situation ergab sich durch ein weiteres Settlement im August 2004.

Hier einigte sich ein führender US-Glaserhersteller mit einer Reihe von Klägern, nur noch schwermetallfreie Farben einzusetzen, deren Restverunreinigung mit Blei unter 600 ppm liegt. Diese Regelung bindet formal nur die beteiligten Parteien, hat aber in der Folge „quasi-normativen Charakter“ erhalten. Ein Präzedenzfall war geschaffen, und um möglichen Klagen aus dem Weg zu gehen, begannen mehr und mehr Dekorateur nach bleifreien Farben zu fragen, deren Restverunreinigung mit Blei unterhalb des Werts von 600 ppm liegt.

Was können Hersteller von Dekorfarben tun, um den neuen Anforderungen ihrer Kunden gerecht zu werden?

In der Tat fragen mehr und mehr Kunden bleifreie Farbserien nach – meist verbunden mit der Frage, ob die Restverunreinigung dieser Farben mit Blei unterhalb von 600 ppm liegt. Heraeus hat in den zurückliegenden Monaten jede produzierte Charge seiner bleifreien Farben auf Spuren von Blei und Cadmium überprüft. Das Ergebnis war erfreulich. Alle gemessenen Chargen lagen, meist sogar sehr deutlich, unter dem Wert von 600 ppm. Auf der Ceramitec 2006, München, war daher unsere Botschaft: Bei allen bleifreien Farbserien von Heraeus – H 55, H 56,

H 57, H 84 für Keramik sowie bei H 53000, H 52 für Glas liegt die Restverunreinigung mit Blei unterhalb von 600 ppm. Das wird ab dem 01.06.2006 für alle neu ausgelieferten Chargen durch ein beigelegtes Zertifikat dokumentiert.

Dies entbindet den Verarbeiter allerdings nicht von eigener Verantwortung. Die Verantwortung von Herstellern von Dekorfarben endet mit dem Öffnen des Farbbehälters. Leider gibt es im Laufe der Verarbeitung noch viele Einflussfaktoren, die sich auf die Schwermetallabgabe eines fertigen Dekors auswirken können. Beim Mischen, beim Anpasten oder beim Verdrucken können Verunreinigungen mit Schwermetallen entstehen. Das Brennen in alten kontaminierten Öfen kann zu erhöhten Blei- und Cadmiumabgabewerten führen. Auch für zugekaufte Weißware mit bleifreier Glasur gilt das gleiche wie für bleifreie Dekorfarben: Diese Glasuren werden – mehr oder weniger starke – Restverunreinigungen aufweisen. Die Empfehlung kann hier nur lauten: Die Verunreinigung zu überprüfen! Auf einer stark mit Schwermetallen verunreinigten Glasur kann auch die beste bleifreie Farbe keine Wunder bewirken.

Dekoration von Porzellan, Bone China, Keramik und Fliesen

Im Bereich der Dekoration von Keramik gibt es bereits ein recht umfassendes Angebot an bleifreien Aufglasur- und InglasurfARBserien verschiedener Anbieter. Heraeus stellte auf der Ceramitec mit der Serie H 57 eine neue blei- und cadmiumfreie AufglasurfARBserie für Porzellan, Bone China, Steingut und Fliesen vor (Bild 1). Die Farben brennen auch ohne Zugabe von Flussglänzend aus! Schwermetallfreie Metallicfarben wie die der Serie H 55 überzeugen durch gute mechanische Beständigkeit und Spülmaschinenbeständigkeit. Auch InglasurfARBfarben, wie et-



Bild 1 • Neue blei- und cadmiumfreie AufglasurfARBfarben der Serie H 57



Bild 2 • Neue organische Direktsiebdruckfarben der Serie OGG 91



Bild 3 • Heraeus Einfeuer-Ätzimitationssystem, komplett blei- und cadmiumfrei

wa die Farben der Serie H 84, benötigen kein Blei zur Erzielung schöner, glänzender Dekore.

Dekoration von Glas

Im Bereich der Dekoration von Glas ist das Angebot an Farbserien indes noch nicht vergleichbar gut. Zinkbasierende bleifreie Glasfarben werden von verschiedenen Herstellern angeboten. Sie erfüllen ihren Zweck auf Kosmetikflakons, Einwegflaschen und Geschenkartikeln, eignen sich aufgrund ihrer mangelnden chemischen Resistenz aber nicht zur Dekoration von Trinkgläsern. Das Angebot an chemisch beständigeren, bleifreien Glasfarben ist noch nicht

sehr entwickelt. Die existierenden Farben benötigen in der Regel höhere Brenntemperaturen. Sie erreichen nicht ganz den Glanz und die Beständigkeit bleihaltiger Farbdekore.

Alternativ finden auch organische Farben Eingang in die Glasdekoration. Heraeus stellte auf der Ceramitec seine neue Serie organischer Direktsiebdruckfarben OGG 91 vor (Bild 2). Korrekt verarbeitet können organische Farbdekore eine sehr gute chemische Beständigkeit erreichen, die anorganisch erzeugten Dekoren nicht nachsteht. Allerdings muss das zu dekorierende Substrat sauber sein. Jede Verunreinigung der Substratoberfläche beeinträchtigt die Haftung der organischen Farbe. Auch der Übertragungsweg hat einen großen Einfluss auf die Beständigkeiten. Organische Farbdekore, die mittels Abziehbild übertragen werden, erreichen nicht die Beständigkeit direkt applizierter organischer Farben. Die Erklärung hierfür ist einfach: Die Oberfläche des Abziehbilderpapiers ist rauer als die Glasoberfläche. Das übertragene Abziehbild verbindet sich nicht optimal mit der Substratoberfläche, wie das beim Direktdruck der Fall ist.

Fazit

Attraktive Dekore benötigen kein Blei! Gerade für Keramik gibt es ein gutes Produktangebot an bleifreien Dekorfarben. Auf dem Gebiet der Glasdekoration gibt es hingegen noch Einschränkungen. Zinkbasierende Glasfarben gewinnen an Bedeutung für einfachere Anwendungen. Wird eine höhere Resistenz gefordert, gibt es Wismut basierende Farbserien, die aber mit einigen Nachteilen behaftet sind. Organische Farben können in Teilbereichen eine interessante Alternative sein. Insgesamt sind hier noch Verbesserungen des Angebots erforderlich und zu erwarten. Werden intensive Gelb-, Orange- und Rottöne benötigt, führt kein Weg an Cadmium vorbei. Übrigens: Edelmetallpräparate, beispielsweise Glanzgold- und Glanzplatinpräparate, Seidenmattgold- und Seidenmattplatinpräparate beinhalten alle weder Blei noch Cadmium (Bild 3). Der Weg ist, so gesehen, frei für eine goldene Zukunft!



BCU 370 Brennersteuerung

Brennersteuerung für modulierend geregelte Gebläse-brenner mittlerer und großer Leistung. Industriegerechtes Design und flexible Gerätefunktionen ermöglichen Verbesserung der Regelung, erhöhte Verfügbarkeit und einfache Systemintegration.

- // Gehäuse zur direkten Montage am Brenner
- // Integrierte Bedien- und Diagnoseeinheit
- // Dichtheitskontrollfunktion
- // Eingebaute Zündeinheit
- // Ansteuerung eines Stellantriebes zur Leistungsregelung
- // Für intermittierenden und Dauerbetrieb
- // Flammenüberwachung ionisch oder UV
- // Optionale Profibus-DP Schnittstelle
- // Flexibler Vorspülablauf
- // Automatische Wiederanlauf-Funktion
- // Programmablauf parametrierbar
- // CE FM APPROVED A SR

**Sprechen Sie mit uns.
Wir haben das komplette
Programm.**



Kromschroeder AG
Postfach 2809
49018 Osnabrück
Telefon 0541 1214 0
Telefax 0541 1214 370
info@kromschroeder.com
www.kromschroeder.de

**krom
schroeder**