

UV-Tinten in der Kritik

UV-TINTEN DURCHLEUCHTET

Per gesetzlicher Maßgabe sind Hersteller dazu verpflichtet, den gewerblichen Anwendern ihrer Tinten Sicherheitsdatenblätter zukommen zu lassen. Vielfach sind die Angaben darauf jedoch unter dem Deckmantel »Company Confidential« oder »Betriebsgeheimnis« zu ungenau – was eine Risikoeinschätzung schwierig macht. Thomas Gerhardt begibt sich auf eine chemisch-physikalische Spurensuche und schlägt Lösungsansätze für Anwender vor.

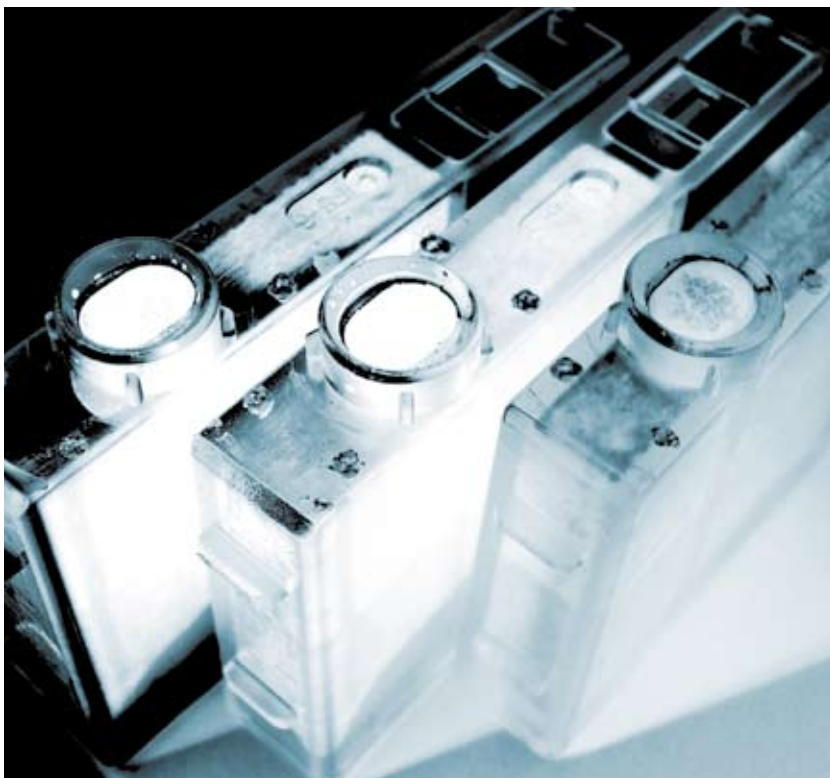


Foto: Loumatiq, © fotolia.com

Die Hersteller der verschiedenen Tinten geben in den Sicherheitsdatenblättern Auskunft über die möglichen Gefahren der nicht gehärteten Tinten. Für den Fall, dass die Tinten korrekt belichtet wurden, sollen die Komponenten vollständig miteinander vernetzt und dadurch ungefährlich werden. Aber was passiert in der Realität?

Grundsätzlich muss man sich zunächst einmal grob über den Reaktionsmechanismus der UV-Tinten im Klaren sein, um den üblen Gerüchen und den möglichen Gefahren auf die Spur zu kommen. Allgemein gilt dabei, dass ein Harz oder eine Harzmischung durch einen Photoinitiator (hier im Weiteren kurz PI) unter Einwirkung von UV-Licht vernetzt wird, d.h. es findet eine Polymerisation statt. Natürlich

darf der PI ohne Einwirkung von Licht mit dem Harz nicht reagieren. Erst bei der Einwirkung von UV-Licht bildet der PI Reaktionsprodukte, welche die Polymerisation des Harzes einleiten. Zusätzlich sind in den Tinten auch noch Farbpigmente und möglicherweise bestimmte Hilfsstoffe (z.B. Benetzungshilfen) enthalten, auf die hier nicht näher eingegangen wird. Insgesamt betrachtet ist das alles pure (Polymer)-Chemie, natürlich mit Gefahrenpotenzial. Man unterscheidet zurzeit zwei Arten von UV-Tinten.

ACRYLAT-TINTEN

Am weitesten verbreitet und mit einem Anteil von mehr als 90 Prozent im Markt vertreten sind die nach dem Prinzip der radikalischen Polymerisation härtenden Tinten (kurz R-UV-Tinten, Engl. »Free radical UV inks«). Die Aushärtung dieser Tinten wird durch die Anwesenheit von Sauerstoff behindert bzw. gestoppt, da Sauerstoff die gebildeten Radikale neutralisiert. Dabei entstehen auch Nebenprodukte, die nicht im Sicherheitsdatenblatt berücksichtigt werden. Stickstoff (N₂) oder Kohlendioxid (CO₂) als Schutzgas bei der Aushärtung reduziert die notwendige UV-Dosis und trägt auch dazu bei, dass die Drucke weniger stark riechen. Die verwendeten PI, die zur Vernetzung dienen und bei der Polymerisation auch verbraucht werden, weisen oft einen Eigengeruch auf und sind gesundheitlich in der Regel nicht unproblematisch. In den meisten Fällen verbleiben nicht genutzte Reste und Nebenprodukte der PI in den gehärteten Tinten und evaporieren über die Zeit. Die eingesetzten Harze basieren auf Acrylat. Die Auswahl an Acrylaten für die R-UV-Tinten ist vielfältig. Chemisch betrachtet ist Acryl eine Sammelbezeichnung von Substanzen, die sich durch die Acryl-Gruppe (CH₂=CH-COR) auszeichnen, wobei R ein beliebiger organischer Rest ist. Meistens werden in den R-UV-Tinten so genannte Phenoxy-, Urethan-, und Epoxy-Acrylate eingesetzt. Dabei können je nach Anwendungszweck auch Mischungen unterschiedlicher Monomere,

KONTAKT:

Thomas Gerhardt,
Dipl.-Ing. Chemie (FH)
Greulichstr. 62a
D-12277 Berlin
T: +49-700-24 53 88 88
www.tojet.info

Dimere oder Oligomere zum Einsatz kommen, um bestimmte Eigenschaften in Bezug auf Flexibilität und Haftung zu erreichen. Auch die möglichen PI sind vielfältig. Als gebräuchliche Beispiele werden Benzophenon, Benzildimethylketal (DMPA), Vinylcaprolactam und 1-Hydroxycyclohexyl-Phenylketon genannt.

Welche der vielen möglichen Substanzen in den R-UV-Tinten der diversen Inkjet-Systeme, etwa von Durst, HP, EFI-Vutek oder Spühl, tatsächlich zum Einsatz kommen, ist nicht exakt zu sagen, da sich die Anbieter und Tintenhersteller diesbezüglich bedeckt halten.

EPOXID-TINTEN

Als weitere Variante werden die nach dem Prinzip der kationischen Polymerisation härtenden Tinten angeboten (kurz K-UV-Tinten, Engl. »Cationic UV inks«). Solche Tinten sind bereits seit mehr als 15 Jahren bekannt und im Einsatz, z.B. im Siebdruck. Der Vorteil dieser Chemie liegt vor allem darin, dass die Komponenten auch ohne weitere Belichtung vollständig aushärten, insofern die Reaktion einmal richtig angestoßen wurde und somit auch wesentlich weniger Lichtintensität zur Aushärtung notwendig ist. Der Grund dafür liegt in der anderen Reaktionsweise der PI, die hier als Katalysator dienen und daher nicht verbraucht werden. Das bedeutet, dass auch Schattenbereiche nach einer gewissen Zeit aushärten. Der Nachteil dabei ist, dass man sich dadurch bei längerer Standzeit und auch nur kurzer Lichtwirkung an den Düsen Probleme einhandeln kann, da die Kettenreaktion nicht wie bei den radikal härtenden Systemen durch den Luftsauerstoff gestoppt wird. Lediglich Feuchtigkeit hat hier einen negativen Einfluss auf die Härtung [1]. Die K-UV-Tinten härten aber auch grundsätzlich langsamer aus als die R-UV-Tinten. Chemisch betrachtet handelt es sich bei den Harzen der K-UV-Tinten um zyklaliphatische Epoxide. Diaryliodonium- oder Triarylsulfonium-Salze werden schon lange für K-UV-Tinten als PI eingesetzt, wobei die Triarylsulfonium-Salze am weitesten verbreitet sind, weil sie die höchste Reaktivität aufweisen. Im Jahr 1999 wurde beim Einsatz der Triarylsulfonium-Salze das toxische Benzol als Nebenprodukt nachgewiesen. Aufgrund dieser Benzol-Problematik [7] waren die K-UV-Tinten aus der Siebdrucktechnologie vor allem für Lebensmittelverpackungen in Verruf geraten. Ein anderes Nebenprodukt, das Diphenylsulfid, riecht stark und ist hautreizend und gesundheitsschädlich. Daher wurde vielfach auf das Diaryliodonium-Salz ausgewichen, was unbefriedigend war, da es neben höheren Kosten und geringerer Härtungsgeschwindigkeit auch andere Probleme mit Nebenprodukten wie Iodbenzol und Toluol mit sich brachte. Neu entwickelte PI-Substanzen wie das »4,4'-dimethyldiphenyl-iodonium-hexafluorophosphat« sollen diese Probleme lösen, jedoch ist noch recht wenig über die möglichen Nebenprodukte bekannt. Durch die Neuentwicklung der Technologie mit solchen speziellen PI werden die K-UV-Tinten jetzt auch in Inkjet-Systemen eingesetzt, die mit

TRANSJET⁺
Sublimation Papers



COLOR BOOST

100% zuverlässig.



Höchste

Transferrate

Aussergewöhnlich

brilliante & konstante

Farbergebnisse



TRANSJET[®]
DAS INNOVATIVE
SUBLIMATIONSPAPIER
FÜR PROFIS.
SWISS MADE.

Jetzt gratis testen

Einfach Testrolle anfordern
per Mail an transjet@astec4u.de

TRANSJET[®] Vertriebspartner Deutschland

Astec4u · Achim Simon
Bahnhofstraße 18
55435 Gau-Algesheim
Tel. 0 67 25 / 93 21 30
Fax 0 67 25 / 93 21 33
www.astec4u.de

ASTEC4U 
Grafisches Systemhaus

LED-Technik belichten. Als Beispiel werden hier die »Gerbercat Cationic Inks« für den Solara Ion erwähnt, die sich laut Pressemeldung durch Geruchsfreiheit und keine organischen Ausdünstungen (VOCs) auszeichnen sollen.

AUSHÄRTUNG MIT UV-LICHT

Wellenlänge und die Intensität des UV-Lichtes müssen so abgestimmt sein, dass der PI richtig reagiert. Andernfalls findet die Reaktion nicht oder nur unvollständig statt. Die Intensität des UV-Lichtes hängt von der Lampenleistung, der Dauer der Einwirkung und vom Abstand zum Substrat ab. Dabei ist auch zu beachten, dass die oft als UV-Lichtquelle eingesetzten Quecksilberdampflampen einer Alterung unterliegen und die Intensität nach längerem Einsatz abnimmt, so dass die Belichtungszeiten verlängert werden müssen oder ein Austausch der Lampe fällig ist. Speziell dotierte Quecksilberdampflampen versprechen optimalere Härtungsergebnisse und eine höhere Lebenserwartung des Leuchtmittels. Auch die Pigmentierung der Tinten und die Reihenfolge, mit der sie verdruckt werden, spielt eine große Rolle bei der Aushärtungsscharakteristik [5], da die Pigmente aufgrund ihrer spektralen Eigenschaften in Konkurrenz zu den PI stehen, also zur Aushärtung notwendiges Licht absorbieren. Grundsätzlich muss der Anwender dafür Sorge tragen, dass seine Drucke vollständig ausgehärtet sind, bevor der Kunde diese in Empfang nimmt. Dies ist je nach Anwendung nicht immer gewährleistet, denn insbesondere beim Druck auf saugende Substrate wie Textilien und Pappe werden die tieferen Schichten vom UV-Licht durch Abschattung oft nicht erreicht. Als Folge verbleibt nicht gehärtete Tinte (Harz und PI) in diesen Schichten mit dem im Sicherheitsdatenblatt beschriebenen Gefahrenpotenzial und möglicherweise auch mit einem auffälligen Geruch.

Zur Vermeidung dieser Problematik gibt es verschiedene Lösungsansätze. Neben einer größeren UV-Intensität für solche Substrate wird das so genannte »Pinning« der Tintentropfen angewandt. Dabei werden die Tröpfchen unmittelbar nach dem Verdrucken mit einer bestimmten Lichtdosis bereits so weit vorgehärtet, dass die Tröpfchen nicht weiter in das Substrat eindringen können. Eine spätere Nachbelichtung und/oder Temperaturbehandlung soll die Aushärtung sicherstellen. Der Nachteil besteht im höheren Zeit-Kosten-Aufwand und darin dass die so bedruckten Oberflächen stets fühlbar rau sind. Aber nicht alle Tinten sind dafür ausgelegt, und außerdem ist eine nachträgliche Temperaturbehandlung auch nicht für jedes Substrat geeignet. Trotz aller Mühen, eine 100-prozentige Aushärtung wird in den seltensten Fällen erreicht. Die in der Literatur beschriebene, durchschnittliche gute Härtung liegt bei etwa > 95 Prozent. Besondere Achtsamkeit ist geboten, wenn

nicht die vom Druckerhersteller geprüften und empfohlenen Tinten verwendet werden. Dabei kann es zu Aushärtungsproblemen kommen, wenn die Parameter der UV-Lampe nicht auf die PI-Chemie der Tinte abgestimmt sind. K-UV-Tinten sind für den Druck auf saugende Substrate insofern besser geeignet, als sie ja auch ohne weitere Lichteinwirkung vollständig aushärten können. Feuchte, saure oder basische Substrate behindern die Aushärtung jedoch, so dass es auch hier zu Problemen kommen kann.

GERÜCHE UND GESUNDHEITSGEFAHREN

Betrachtet man also die verschiedenen chemischen Aspekte, so gibt es eine Vielzahl möglicher Ursachen für eine Geruchsbelästigung und Quellen der Gesundheitsgefährdung beim Druck mit UV-Tinten. Sehr allgemein formuliert lassen sich diese auf zwei reduzieren.

UNVOLLSTÄNDIGE AUSHÄRTUNG

Reste nicht vernetzter Monomere (Harze und PI) können über längere Zeit einen mehr oder weniger intensiven Eigengeruch der Drucke ausmachen. Da die Dampfdrücke dieser Substanzen bei Raumtemperatur relativ gering sind, ist in diesem Fall weniger von einer damit verbundenen Gesundheitsgefahr auszugehen (ausgenommen Allergien). Bei Hautkontakt ist allerdings besondere Vorsicht geboten, da die eingesetzten Monomere und PI generell zumindest als »reizend« eingestuft werden. Genauere Angaben sollten dazu in den Sicherheitsdatenblättern zu finden sein. Von monomeren Epoxidharzen gehen amtlich bekanntermaßen [3] akute Gesundheitsgefahren aus.

PRODUKTE UND NEBENPRODUKTE DER PI NACH BELICHTUNG

Die Belichtung der Tinten mit UV-Licht lässt den PI aktiv werden, und es bilden sich Zerfallsprodukte, die mit den Harzen reagieren. Dabei entstehen selbst bei vollständiger Härtung durch Reaktion mit anderen Substanzen (Luftsauerstoff, Substratbestandteile) meist auch ungewollte Nebenprodukte, die je nach eingesetzter Chemie geruchsbelästigend und/oder auch gesundheitsgefährdend sein können. Eine fundierte Aussage über die möglichen Gefahren ist sehr schwer, da die Hersteller oft noch nicht einmal detaillierte Angaben über die in den Tinten verwendeten Komponenten machen. Besondere Aufmerksamkeit sollte man gegenüber Tinten aus dem asiatischen Raum, insbesondere aus China und Indien, haben. In diesen Ländern herrschen ganz andere Bestimmungen in Bezug auf Gefährdungsbeurteilung und Umweltschutz als in der EU und in den USA. Daher kann es vorkommen, dass Tinten aus diesen Ländern sogar Substanzen enthalten, die hierzulande nicht mehr eingesetzt werden (dürfen).

FAZIT

Als verantwortungsbewusster Anwender ist es ratsam, sich über die verwendeten Tinten genauestens zu informieren und mögliche Gefahren zu erkennen. Auch wenn kein Lösemittel abtransportiert werden muss, sollte auch beim Druck mit UV-Tinten immer für eine gute Be- und Entlüftung der Räume während des Druckes gesorgt werden. Eine thermische Nachbehandlung ist – insofern möglich – ein gutes Mittel, um verbleibende Gerüche des Druckes zu minimieren. Wenn sich Beschwerden der Mitarbeiter ergeben, sollte man dem mit angemessener Sorgfalt nachgehen und auch Messungen in Auftrag geben. FT-IR- oder GC/MS-Analysen an fertigen Druckproben können Aufschluss über die tatsächliche Belastung mit Schadstoffen geben. Leider existieren nicht für alle Stoffe MAK-Werte. Eine Aussicht auf eine bessere Regelung besteht in naher Zukunft dennoch, denn REACH [8] ist auf dem Vormarsch. REACH strebt einen verbesserten Schutz der Gesundheit und der Umwelt vor Risiken an, die von Chemikalien ausgehen. Der Grundsatz von REACH heißt: »No data, no market«. Die etwa 30.000 Stoffe auf dem Markt der EU sollen dabei systematisch auf ihre toxischen und öko-toxischen Eigenschaften untersucht und die Verwendungen

entlang der gesamten Produktkette inklusive der möglichen Expositionen betrachtet werden. Dabei ist fragwürdig, ob auch die Nebenprodukte, die bei der Belichtung der Tinten mit UV-Licht entstehen, erfasst und aufgeführt werden müssen. Obwohl die Industrie eigentlich ein großes Interesse an der Klärung der UV-Tintenproblematik haben sollte, scheint das wohl eher aus Kostengründen ein Thema für viele Chemie-Universitäten und Dissertationen zu werden. Hier gibt es offenbar noch großes Forschungspotenzial! **Thomas Gerhardt**

- [1] J. Chen, M. Soucek (2003) »Model for the Effects of Water on the Cationic UV-Curing of Cyclohexyl Epoxides« J. Coat. Technol., vol. 75 (937), 49.
- [2] T. Jung, Ciba Specialty Chemicals, Inc. (June 2003) »Pigments and Photoinitiators for UV-Curable Coatings« Radtech news No. 2, 9 (Official Journal of the European Association for the Advancement of Radiation Curing by UV, EB and laser beams. Partners of Radtech North America and Radtech Japan – www.radtech-europe.com).
- [3] Amt für Arbeitsschutz Hamburg (August 2006) »Epoxidharz-Systeme: Ein Leitfaden zur Gefährdungsbeurteilung mit Hinweisen auf Schutzmaßnahmen« Broschüre (M44) – www.arbeitsschutzpublikation.hamburg.de.
- [4] GESTIS-Stoffdatenbank – www.dguv.de/bgia/stoffdatenbank.
- [5] M. Visconti, M. Cattaneo (2004) »Difunctional Photoinitiators« Lamberti S. p.A., Albizzate, Italy.
- [6] D. James, P. Appelkvist, E. Gustavsson, Perstorp Specialty Chemicals AB, Sweden (2005) »Cationic UV Cure on Polyolefins« Radtech Europe 2005 Conference & Exhibition.
- [7] S.L. Herlihy, B. Rowatt, R. S. Davidson, Sun Chemical, England (2004) »Novel Sulphonium Salt Cationic Photoinitiators For Food Packaging Applications« Radtech Europe 2004 Conference & Exhibition.
- [8] REACH = Registration, Evaluation (Bewertung) and Authorisation (Zulassung) of Chemicals. Dies ist der Name der neuen EU-Chemikalienverordnung (1907/2006/EG), die seit 1. Juni 2007 in Kraft ist. Näheres dazu findet man unter www.reach-info.de.

www.apa.de
DIE WERBEMITTEL-PROFIS



Die APA Firmengruppe ist europaweit einer der führenden Hersteller von großformatigen innovativen Werbemitteln. Seit über 20 Jahren stellen wir internationale Top-Events und Sportstadien aus. Wir suchen:

Leiter Digitaldruckerei/Werbetechnik

Sie haben mehrjährige Berufspraxis als leitender Angestellter in einer Digitaldruckerei mit angeschlossener Weiterverarbeitung? Von der Druckvorstufe bis zur medienoptimierten Arbeitsvorbereitung inkl. Endkontrolle der fertig produzierten Produkte decken Sie alle Anforderungen ab? Der Umgang mit gängigen Grafikprogrammen fällt Ihnen leicht und die Anwendung von Digitaldruck- und Weiterverarbeitungsmaschinen zeichnet Ihren Alltag aus? Erfahrung im Umgang mit Onyx und den Digitaldruckmaschinen HP Scitex, HP Z6100 sowie McDermid, wären von Vorteil.

Wenn Sie keine Scheu vor großen Arbeitsvolumina, Termindruck, Saisonschichtarbeit und Übernahme von Verantwortung haben, sollten Sie sich schnellstmöglich unter Angabe Ihrer Gehaltsvorstellung und dem frühestmöglichen Eintrittstermin bewerben. Weiterhin suchen wir erfahrenes Bedienerpersonal für unsere Digitaldruckmaschinen.

APA Firmengruppe • Frau Brigitte Golchert • Hofgründchen 63 • 56564 Neuwied