

K. Abt

# Bleifreie anorganische und organische Dekore für Keramik und Glas setzen sich durch!



**Diplom Betriebswirt (FA)**  
**Klaus Abt** studierte mit den Studienschwerpunkten Marketing und internationaler Vertrieb. Nach dem Studium war er im Vertrieb und Marketing

Pigmente der Hoechst AG und nachfolgend als Marketing Assistent in der Techem AG tätig.

Seit 1986 ist er in der W.C. Heraeus GmbH, Hanau, und war zunächst verantwortlich für Marketing weltweit im Bereich Ceramic Colours sowie für den Vertrieb nach Amerika, Korea und Japan und ist nun seit dem 1.12.2006 Vertriebsleiter für Westeuropa/Amerika.

Die diesjährigen Fachmessen Ceramitec, München, und Glasstec, Düsseldorf, zeigten, was eigentlich keines Beweises mehr bedurfte: Der Trend geht hin zu bleifreien Dekoren auf Keramik und Glas! Innerhalb dieser Grundrichtung gibt es jedoch viele unterschiedliche Strömungen und Geschwindigkeiten. So wird der Trend zu bleifreien Dekoren sehr stark durch geänderte „Normen“ in den USA beeinflusst. Dementsprechend gibt es regionale Märkte, in denen sich bleifreie Dekore schon stärker durchgesetzt haben als in anderen Regionen. Die Anwendung spielt eine Rolle. In der Verpackungsindustrie (z.B. Kosmetikflakons) haben sich beispielsweise bleifreie Dekore stärker durchgesetzt als bei Herstellern von Trinkgläsern. In der Glasdekoration konkurrieren zudem zunehmend bleifreie anorganische Dekore mit organischen Dekoren. Der folgende

Artikel versucht, die derzeitige Situation rund um bleifreie Dekore zu skizzieren, und wagt einen Ausblick in die Zukunft.

Bleifreie Dekorfarben gibt es schon seit vielen Jahren – sowohl zur Dekoration von Keramik als auch für Glas. Schon Anfang der 90er Jahre gab es Prognosen, dass bleifreie Dekore bleihaltige in wenigen Jahren ablösen werden. Diese Prognosen haben sich nicht bewahrheitet. Der Prozess des Ersatzes von Blei in Dekoren dauert an. In manchen Regionen der Welt ist das Thema Blei noch nicht wirklich angekommen. Zudem konnte die Bleiabgabe in „moderneren“ bleihaltigen Farbsystemen deutlich gesenkt werden, so dass in vielen Fällen existierende Grenzwerte von bleihaltigen Aufglasur- und Inglasurdekoren eingehalten werden können. Dennoch gewinnen bleifreie De-

**Tabelle 1 • Übersicht der aktuellen Blei- und Cadmiumgrenzwerte in den USA/in der EU**

	Flachware	Kleine Hohlware	Große Hohlware	Tassen, Mugs	Pitcher (Krüge)	Lebensmittel- verpackung	Test/Bemerkungen	
Blei- und Cadmium-Abgabewerte								
USA	FDA in ppm							
	Blei	3,0	2,0	1,0	0,5	0,5	Offizielle Methoden-Analyse, 15. Ausgabe (1990), 973-32, oder ASTM C-738	
Cadmium	0,5	0,5	0,25	-	-			
USA	FDA – Lippen-/Randbereich (die oberen 20 mm) in ppm							
	Blei				4,0		ASTM C-927 Ausnahme: Bei Glasware und Keramik für Kinder beziehen sich die Werte auf die oberen 60 mm am Aussenrand.	
Cadmium				0,4				
USA	Kalifornien, Proposition 65 in ppm							
	Blei	0,226	0,1	0,1	0,1	0,1	Kein Verbot! Kundeninformation notwendig, wenn Bleiabgabewerte diese Grenzen überschreiten! Offizielle Methoden-Analyse, 15. Ausgabe (1990), 973-32 oder ASTM C-738	
Cadmium	3,164	0,322	0,084					
EU		mg/dm <sup>2</sup>	mg/l	mg/l		mg/l	Für Keramik: DIN EN 1388-1 Für Glas: DIN EN 1388-2	
	Blei	0,8	4,0	4,0		1,5		
	Cadmium	0,07	0,3	0,3		0,1		
Restverunreinigung in bleifreien* Farben (neueste Übereinkunft) in Masse-%								
	Pb-Verunreinigung	<0,06	<0,06	<0,06	<0,06	<0,06		
	Cd-Verunreinigung	<0,48	<0,48	<0,48	<0,48	<0,48		
USA	Lippen-/Randbereich (die oberen 20 mm)		Glasware					ASTM C-927 Bei Gläsern, die kleiner als 60 mm und nicht für Kinder gedacht sind: <0,06 Masse-% Blei
	Pb-Verunreinigung		<0,02		0,06			
	Cd-Verunreinigung		<0,08					

\* Bleifrei: Erfüllung der US-Anforderung: 600 ppm

kore zunehmend an Bedeutung. Der Druck auf Hersteller von Keramik und Glasartikeln mit bleifreien Farbsystemen zu arbeiten nimmt stetig zu.

Ein wichtiger Faktor für die Entwicklung in diese Richtung sind die geänderten Anforderungen für Dekorfarben und Dekore in den USA (Tabelle 1). Dabei handelt es sich bei den dort diskutierten Grenzwerten für Restbleigehalte von Dekorfarben und Bleiabgabewerte von fertigen Dekoren nicht um Gesetznormen. Die meisten der diskutierten Werte sind Ergebnisse von „Settlements“ zwischen einer beklagten Partei und einem Kläger, die rechtlich gesehen nur die involvierten Parteien binden. Aber diese Grenzwerte haben „quasi-normativen Charakter“ angenommen. Dekorateure fordern zunehmend von Herstellern von Dekorfarben, dass bestimmte Restverunreinigungswerte mit Blei unterschritten werden. Am stärksten betroffen sind Glas- und Keramikdekorateure in den USA. Aber von USA ausgehend wirken sich die Anforderungen zunehmend auch auf Firmen außerhalb der USA aus. Wer Glas- und Keramikartikel für den US-Markt produziert, muss sich bewusst sein, dass er beim Einsatz von bleihaltigen Dekorfarben ebenso von Klagen bedroht ist wie amerikanische Hersteller. Hersteller in Europa und Asien, für die Amerika ein Zielmarkt ist, sind sich dieses Risikos zunehmend bewusst und stellen auf bleifreie Dekorfarben um. Früher oder später wird dieser Trend auch Osteuropa und Dekorateure im mittleren Osten erreichen. Zudem muss damit gerechnet werden, dass Grenzwerte auch jenseits der USA verschärft werden können. Sollte es in absehbarer Zukunft eine Änderung bestehender Normen in Europa geben, würde das nicht allein das Verhalten der westeuropäischen Glas- und Keramikdekorateure verändern, spätestens dann würde der Trend zu bleifreien Dekoren auch Osteuropa erreichen.

In manchen Industrien haben sich bleifreie Dekore schon sehr stark durchgesetzt. Zu nennen sind hier beispielsweise die Verpackungsindustrie – also etwa Dekore auf Kosmetikflakons und Flaschen. Hier sind in vielen Ländermärkten bleifreie Dekore seit Jahren Standard. Der Durchdringungsgrad ist hoch. Anders sieht

es noch bei Trinkgläsern aus, die zumeist noch mit bleihaltigen Farben dekoriert sind.

### Was verzögert den raschen Wechsel von bleihaltigen zu bleifreien Dekoren?

Bleifreie anorganische Farben haben in der Regel ein etwas engeres „Fenster“, innerhalb dessen sie mit optimalem Ergebnis, sprich hohem Glanz sowie hoher mechanischer und chemischer Beständigkeit, verarbeitet werden können. Zudem kommen in bleifreien Dekorfarben Rohstoffe zum Einsatz, die teurer sind als Blei. So gibt es aus Sicht der Verarbeitung Gründe, bleihaltige Farben bleifreien vorzuziehen. Doch die Entwicklung bleifreier Farben ist nicht stehengeblieben.

### Was zeichnet moderne bleifreie Aufglasur- und Inglasurdekore aus?

Inzwischen sind bleifreie Aufglasurfarben auf dem Markt, mit denen sich, korrekt verarbeitet, hochglänzende Dekore von sehr guter mechanischer und chemischer Resistenz herstellen lassen. Vorbei ist die Zeit, in denen bleifreien Aufglasurfarben nur für weiche Glasuren wie etwa Bone China angeboten werden konnten. Auch gibt es nun Farbserien, die nicht mehr mit Flüssen überdruckt werden müssen, um einen glänzenden Ausbrand zu erzielen. Moderne Aufglasurfarben wie etwa die Heraeus Farbserie H 56 für Bone China sowie H 57 für Porzellan ermöglichen glänzende, brillante Farbdekore auf Porzellan und Bone China, von sehr guter mechanischer Resistenz und Spülmaschinenbeständigkeit – ohne Flussüberdruck (Bild 1). Im Inglasurbereich ist der Einsatz bleihaltiger Dekorfarben schon lange nicht mehr erforderlich. Hier gibt es gleichwertige bleifreie Farbsysteme. Metallic- und Interferenzmetallicfarben der Serie H 55 sind nicht nur bleifrei, sie zeichnen sich auch durch eine sehr glatte Oberfläche nach dem Ausbrand aus, die mechanischen Angriffen ebenso gut widersteht, wie den Angriffen von Wasserstrahl und Reinigungsmittel in der Spülmaschine. Insgesamt lässt sich das Fazit ziehen: Auf Porzellan, Bone China, Steingut und Fliesen ist der



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

Ersatz von bleihaltigen Farben durch bleifreie Farben ohne Qualitätseinbuße möglich, wenn bestimmte Verarbeitungs- und Einbrennparameter beachtet werden.

### Können bleifreie Farben ebenso problemlos zur Glasdekoration eingesetzt werden?

Im Bereich der Glasdekoration ist die Situation komplexer als im Bereich der Keramikdekoration. Es gibt ein Angebot an bleifreien anorganischen Glasfarben. Diese stehen aber zunehmend auch im Wettbewerb zu organischen Farben – die weder Blei noch Cadmium beinhalten.

Eine Reihe von Herstellern bieten heute zinkbasierende bleifreie Glasfarben an. Ausgebrannte Farbdekore zeigen eine für anorganische Dekore typische gute Kratzfestigkeit und widerstehen dem Angriff von Lösungsmitteln, wie sie in Kosmetika vorzufinden sind. Deshalb ist auch das typische Anwendungsgebiet zinkbasierender bleifreier Glasfarben die Dekoration von Kosmetikflakons, Einwegflaschen und Geschenkartikeln. Zur Dekoration von Trinkgläsern, die den Angriff in der Spülmaschine überstehen müssen, eignen sie sich nicht.

Zur Dekoration von Trinkgläsern werden chemisch beständigere bleifreie Farben benötigt. Hier ist das derzeitige Farbangebot für Deko-

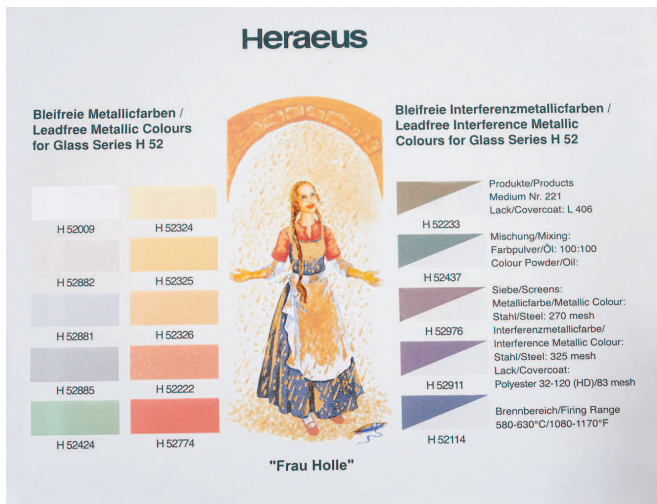
**ECLIPSE**<sup>™</sup>  
Innovative Thermal Solutions  
info@eclipsecombustion.com www.eclipsecombustion.com

### Komplettservice für industrielle Brenneranlagen



- Inbetriebnahme
- Sicherheitsprüfung
- Wartung
- 24h Erreichbarkeit
- Telefonservice
- Emissionsmessungen
- Schulung

Service weltweit



**Bild 2 • Metallic- und Interferenzmetallicfarben der Serie H 52 zeigen gute Beständigkeiten und sind zur Dekoration von Trinkgläsern geeignet**

dem Fall die Anforderungen an gute Glasdekore. Zinkbasierende Systeme sind ausreichend beständig für einfache Dekore auf Kosmetikflakons, Einwegflaschen und Geschenkartikeln, aber nicht ausreichend zur Dekoration von Trinkgläsern.

Eine Alternative sind organische Farben. Lösungsmittelbasierende Systeme, wie beispielsweise die Serie OGG 91 (siehe Bild 4) sind eine Alternative zu anorganischen Farben zur Dekoration von Kosmetikflakons und Flaschen. Sie benötigen aber eine Trocknungszeit und sind deshalb für Multifarbdekore für Massengläser, also beispielsweise im Trinkglasbereich, nicht gut geeignet.

Hier könnte die Zukunft organischen UV trocknenden Farben wie etwa der Serie OGG 92/UV von Heraeus gehören. Diese Farben ermöglichen den raschen Druck von Farben nacheinander, wie er im Trinkglasbereich wichtig ist. Auf entsprechend vorbehandelten Gläsern (Vorbrennen plus Pyrosil-Behandlung) lassen sich exzellente Beständigkeitswerte auch in der Spülmaschine erreichen. Die Kratzfestigkeit von anorganischen Dekoren auf Glas erreichen sie jedoch nicht.

So sind alle bleifreie Dekorationssysteme –

rateure leider beschränkt. Verfügbare Farben mit besserer Beständigkeit erfordern in der Regel vergleichsweise hohe Brenntemperaturen. Ausgebrannte Dekore erreichen nicht den Glanz und die Spülmaschinenbeständigkeit bleihaltiger Farbdekore. Da auch der legislative Druck in vielen Ländern noch nicht sehr hoch ist, werden zur Dekoration von Trinkgläsern meist noch bleihaltige anorganische Glasfarben eingesetzt (Bild 2).

Neben anorganischen Farben gewinnen in der Glasdekoration zunehmend auch organische Farben an Bedeutung. Organische Farben beinhalten weder Blei noch Cadmium. Korrekt verarbeitet können mit organischen Farben chemisch gut beständige Dekore hergestellt werden. Die Spülmaschinenbeständigkeit eines organischen Farbdekors (Bild 3) muss ei-

nem anorganischen Dekor nicht nachstehen, wenn die organische Farbe direkt appliziert wird und die Oberfläche des Glassubstrats frei von Verunreinigungen ist. Die Kratzfestigkeit von anorganischen Dekoren erreichen organische Farbdekore jedoch nicht.

**Fazit**

In der Welt der Keramikdekoration werden sich bleifreie Dekore hergestellt mit anorganischen Farben zunehmend durchsetzen. Das „Verarbeitungsfenster“, sprich die Brennbe-



**Bild 3 • Trinkglas dekoriert mit UV härtenden organischen Siebdruckfarben der Serie OGG 92/UV**



**Bild 4 • Organische Farben der Serie OGG 91**

dingungen, innerhalb derer ein optimales Dekorergebnis mit bleifreien Aufglasurfarben erzielt werden kann, bleibt enger als bei bleihaltigen Farben. Werden diese jedoch beachtet, lassen sich ohne Blei Dekore von höchster Qualität erzielen. Bei Inglasurfarben oder auch Metallicfarben gibt es keine nennenswerten Einschränkungen. In der „Keramikwelt“ gibt es eigentlich keinen Grund mehr Blei einzusetzen.

Anders ist die Situation im Bereich der Glasdekoration. Die derzeit verfügbaren anorganischen bleifreien Glasfarben erfüllen nicht in je-

anorganische wie organische – mit gewissen Einschränkungen verbunden. Die absolut befriedigende Lösung ist nicht auf dem Markt – und derzeit auch nicht absehbar. Der Autor erwartet, dass auf absehbare Zeit für unterschiedliche Anwendungen unterschiedliche Farben zum Einsatz kommen werden, je nach Präferenz des Herstellers und in Abhängigkeit von den jeweiligen individuellen Anforderungen. Aber eines ist sicher: Die Welt bleibt bunt – auch ohne Blei!

Eingegangen: 06.12.2006