

VdMi Information zum Einfluss der Herstellung von Pulvermischungen mit Titandioxid auf die Betroffenheit durch die Einstufung von Titandioxidpulvern

Am 18. Februar 2020 wurde die Einstufung von Titandioxid-Pulvern in der CLP-Verordnung als Krebsverdachtstoff (Karzinogen, Kategorie 2) veröffentlicht.¹ Das Besondere an diesem Eintrag in den CLP-Anhang VI ist nicht nur die Begründung auf unspezifischen Partikeleffekten, sondern auch die komplexe Umsetzung mit verschiedenen Bedingungen und Anmerkungen. Die Hersteller titandioxid-haltiger Pulver stehen daher vor der Herausforderung zu identifizieren, ob ihre Produkte diese Einstufungskriterien erfüllen. Entscheidend dabei ist der aerodynamische Durchmesser der Partikel – eine Größe, die bisher nicht zur Charakterisierung eines Pulverprodukts verwendet wurde.

Die Messergebnisse der Titandioxid-Hersteller zeigen, dass die Mehrheit der Produkte nicht den Einstufungskriterien entsprechen. Verwender dieser Pulver, die auch wiederum Pulvermischungen herstellen, stehen damit in einer Zwickmühle: Zunächst sind für Verwender die Informationen der Lieferanten von Titandioxid-Pulvern die erste verlässliche Informationsquelle. Die Verwender müssen aber zeigen, dass durch das Herstellen der Mischung keine Änderungen des aerodynamischen Durchmessers auftreten. Andernfalls könnten ihre Produkte unter die Einstufung fallen.

Um zu zeigen, dass der Mischvorgang keinen signifikanten Einfluss hat, haben sich die Hersteller verschiedener Pulvermischungen im VdMi zu einer Messserie entschlossen. Dabei wurden verschiedene Mischungspartner, Mischverfahren und Parameter systematisch untersucht. Die Ergebnisse werden in diesem Papier vorgestellt.

Das Wichtigste auf einem Blick

- VdMi Messstudie untersucht systematisch den Einfluss des Mischens auf den aerodynamischen Durchmesser der Pulver, da pulverförmige Gemische mit $\geq 1\%$ Titandioxid durch die Anmerkung 10 von der Einstufung betroffen sein können
- Messergebnisse belegen
 - Keinen signifikanten Einfluss des Mischens auf den aerodynamischen Durchmesser
 - Gesamtmenge an Partikeln mit aerodynamischem Durchmesser $\leq 10\ \mu\text{m}$ liegen mehrere Größenordnungen unter 1%
- **Fazit: Pulvermischungen mit nicht einstu­fungspflichtigem Titandioxid erfüllen mit sehr hoher Wahrscheinlichkeit nicht die Einstufungskriterien**

¹ Delegierte Verordnung (EU) 2020/217, veröffentlicht im Amtsblatt der Europäischen Union L44 und L51.

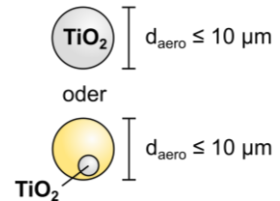
Betroffenheit von pulverförmigen Mischungen durch die Einstufung

Der Einstufungseintrag von Titandioxid sieht mehrere Bedingungen vor und ist zusätzlich durch drei Anmerkungen ergänzt worden. In Bezug auf Pulvermischungen ist dabei die Anmerkung 10 von großer Bedeutung. Sie legt dar, dass nicht nur reine Titandioxidpulver unter die Einstufung fallen, sondern auch pulverförmige Gemische, sofern sie titandioxidhaltige Partikel enthalten, von denen vermutet wird, dass sie in der Lunge zu Schäden führen können.

Anmerkung 10:

„Die Einstufung als „karzinogen bei Einatmen“ gilt nur für Gemische in Form von Puder mit einem Gehalt von mindestens 1 % Titandioxid in Partikelform oder eingebunden in Partikel mit einem aerodynamischen Durchmesser von $\leq 10 \mu\text{m}$.“

Als Kriterium wurde dafür der aerodynamische Durchmesser und als Grenzwert 1 % gewählt. Der aerodynamische Durchmesser beschreibt das Sinkverhalten von Partikeln in der Luft, nicht deren physische Größe.² Für Pulvermischungen wurde zudem klargestellt, dass es dabei unerheblich ist, ob das Titandioxid wie nebenstehend dargestellt als einzelne Partikel vorliegt, oder ob es in andere Partikel eingebettet ist.



Pulver, die dieses Kriterium erfüllen, müssen eingestuft werden und somit zukünftig mit dem Warnhinweis H351, dem Signalwort „Gefahr!“ sowie dem Gefahrenpiktogramm GHS08 versehen werden.

Keine Einstufung der Titandioxidpulver

Die Messergebnisse der Titandioxidhersteller haben gezeigt, dass ihre Produkte mehrheitlich nicht den Einstufungskriterien entsprechen. Dies bedeutet jedoch nicht zwangsläufig, dass auch Pulvermischungen, die ein solches nicht eingestuftes Titandioxid enthalten, nicht eingestuft werden müssen. Durch den Mischungsvorgang könnte sich der aerodynamische Durchmesser der enthaltenen Titandioxidpartikel verändern. Hersteller von solchen pulverförmigen Mischungen haben somit erst einmal keine Klarheit über die potentielle Einstufung ihrer Produkte erhalten.

Die ECHA empfiehlt in ihrem Leitfaden zum Umgang mit der Einstufung³ sich auf die Informationen seines Lieferanten zu verlassen. Die deutsche BAuA sieht dies in ihrem FAQ-Dokument zur Einstufung⁴ genauso, schließt aber einen Einfluss durch den Mischvorgang nicht pauschal aus.

Daher haben die im VdMi organisierten Hersteller titandioxidhaltiger Pulvermischungen mittels dieser Messstudie den Einfluss des Mischvorgangs genauer untersucht, um eine fundierte Aussage treffen zu können.

VdMi Messstudie zum Einfluss des Mischens

Für die Messstudie wurden verschiedene Mischungen mit Titandioxid hergestellt und von unabhängigen Prüflaboren gemäß gängiger und von den Titandioxidherstellern empfohlenen Messmethoden⁵ untersucht. Dabei wurden verschiedene, teils oberflächenmodifizierte Titandioxidpulver verwendet, welche nicht den Einstufungskriterien entsprechen.

Durch die Herstellung verschiedener Modellmischungen konnten dabei gezielt der Einfluss des Mischungspartners, des Mischungsverhältnisses und der gewählten Mischmethode untersucht werden. Zusätzlich wurden verschiedene RAL-Farbtöne als praxisrelevante Beispiele mit komplexerer Zusammensetzung ausgewählt. Durch Vergleichsmessungen an Gemischen ohne Titandioxid sollten zudem Fehlinterpretationen vorgebeugt werden. Die zur Herstellung der Mischungen verwendeten Verfahren und Mühlen entsprachen dabei immer großtechnisch in der Produktion eingesetzten Standards. Insgesamt wurden 31 Proben untersucht.

² Siehe auch VdMi Information „Unterschiede der physischen Partikelgröße und des aerodynamischen Durchmessers eines Partikels“, zum [Download](#) verfügbar auf VdMi-Homepage.

³ Siehe auch [Information der ECHA \(Download Guide\)](#).

⁴ Siehe auch [Information der BAuA \(Download FAQs\)](#).

⁵ Beispielsweise DIN EN 15051-2 oder DIN EN 15051-3.

Messergebnisse geben Klarheit für Pulvermischungen

Keine der untersuchten Proben wies einen Anteil von Partikeln mit einem aerodynamischen Durchmesser von $\leq 10 \mu\text{m}$ von 1 % oder mehr auf. Die Mischungen entsprechen somit ebenso wie das eingesetzte Titandioxid nicht den Einstufungskriterien gemäß dem Eintrag in CLP Anhang VI.

Typische Werte lagen im Bereich von 0,001 % bis zu 0,003 %. Auch die Werte für die nächstgrößere Fraktion, welche Partikel mit aerodynamischem Durchmesser bis zu $20 \mu\text{m}$ wiedergibt, lagen im Bereich unter 0,04 %. Dabei gilt es zusätzlich zu beachten, dass die Vergleichsmessungen gezeigt haben, dass der Anteil dieser Partikel nicht ausschließlich aus dem verwendeten Titandioxid resultiert, sondern auch die Mischungspartner solche feinen Partikel enthalten. Der Anteil an Titandioxid in der Fraktion dieser kleinen Partikel liegt somit nochmal niedriger.

Prinzipiell zeichnet sich kein signifikanter Einfluss des Mischungspartners ab. Sowohl harte, anorganische Verbindungen, als auch weichere Mischungspartner wie Ruß oder organische Pigmente erhöhten den Anteil an Feinpartikeln nicht. Ebenfalls konnte gezeigt werden, dass das Mischungsverhältnis keinen Einfluss hat. Lediglich Mischungen mit einem Titandioxid, dessen Oberfläche hydrophob ist, zeigten tendenziell höhere Werte als bei der Verwendung eines hydrophilen Titandioxids. Auch diese Werte lagen aber in dem bereits angegebenen Bereich von deutlich unter 1 %.

Da je nach Mischverfahren unterschiedlich starke Kräfte auf die Pigmentpartikel wirken, wurden verschiedene Techniken untersucht. Unter anderem wurden Pflugscharmischer, Schnellmischer und eine Verkollerung verwendet. Auch hier zeichnen sich jedoch keine Einflüsse auf den Anteil der Feinpartikel ab. Unabhängig vom Mischverfahren wurde keine signifikante Erhöhung des Anteils an Partikeln mit aerodynamischem Durchmesser $\leq 10 \mu\text{m}$ festgestellt.

Fazit

Die umfassenden Untersuchungen der VdMi Mitgliedsunternehmen konnten zeigen, dass durch die Herstellung verschiedener Mischungen mit Titandioxid der Anteil der Partikel mit einem aerodynamischen Durchmesser von $\leq 10 \mu\text{m}$ nicht signifikant erhöht wurde. Weder das eingesetzte Titandioxid noch die damit hergestellten Mischungen erfüllen die Einstufungskriterien gemäß CLP-Verordnung.

Es wurde besonderer Wert darauf gelegt, dass die verwendeten Mischverfahren dem Standardverfahren entsprechen. Die gemessenen Werte lagen dabei mehrere Größenordnungen unter dem für die Einstufung relevanten Grenzwert von 1 %. Da allerdings unabhängig vom Mischungspartner, Mischungsverhältnis oder dem verwendeten Verfahren kein signifikanter Einfluss festgestellt wurde, liegt der Schluss nahe, dass sich die Messergebnisse auch auf andere Mischungen übertragen lassen. Pulvermischung mit nicht einstuftungspflichtigem Titandioxid erfüllen somit mit sehr hoher Wahrscheinlichkeit ebenfalls nicht die Einstufungskriterien.

Ansprechpartner:

Verband der Mineralfarbenindustrie e. V.

Dr. Heike Liewald / Dr. Giuliana Beck
liewald@vdmi.vci.de / beck@vdmi.vci.de

Registernummer des EU-Transparenzregisters: 388728111714-79

Der Verband der Mineralfarbenindustrie e. V. vertritt die deutschen Hersteller von anorganischen (wie z. B. Titandioxid, Eisenoxide), organischen und metallischen Pigmenten, Füllstoffen (wie z. B. Kieselsäure), Carbon Black, keramische Farben, Lebensmittelfarben, Künstler- und Schulfarben, Masterbatches sowie von Produkten für die angewandte Photokatalyse.