Nano

Das Maß aller Dinge

Nano

Das Maß aller Dinge

Bildquellen:

BASF Coatings GmbH
Clariant AG
Lanxess AG
Carl Schlenk AG
Dr. Robert Fischer (privat)

© Eurocolour, c/o VdMi,
D-60329 Frankfurt am Main, Mainzer Landstraße 55
Tel. +49 (0)69 - 25 56 13 50
Fax +49 (0)69 - 25 30 87
www.vdmi.de
Druck und Bindung: Neumann Druck, D-69126 Heidelberg
Redaktion und Layout: Dr. Michael Zillgitt, D-60386 Frankfurt am Main

Vorwort

Pigmente und Füllstoffe werden zur Einfärbung und Oberflächenstrukturierung nahezu aller Gegenstände unseres täglichen Lebens eingesetzt. Sie bestehen aus kleinen Teilchen, die im Anwendungsmedium unlöslich und darin fest eingebunden sind.

Die hier beschriebenen Pigmente und Füllstoffe existieren seit vielen Jahren, zum Teil bereits seit Jahrhunderten, und stellen damit keine neuen Materialien dar.

Wendet man die Empfehlung der EU-Kommission zur Definition von Nanomaterialien vom 18.10.2011 auf Pigmente und Füllstoffe an, so dürfte die Mehrzahl der traditionellen Pigmente und Füllstoffe als Nanomaterial zu bezeichnen sein.

In dieser Broschüre sind Grundlagen für die Bewertung von Pigmenten und Füllstoffen im Rahmen der „Nano"-Diskussion dargestellt.

März 2012 Eurocolour

Einleitung und Zusammenfassung

Die wirtschaftliche Bedeutung der Pigment- und Füllstoffindustrie

In Europa stellen etwa 100 Unternehmen Pigmente und Füllstoffe auf synthetischem Weg her. Diese zu etwa 75 % mittelständischen Unternehmen erzielen einen Umsatz von etwa 8,1 Mrd. € und beschäftigen etwa 23.000 Mitarbeiter. Auf Europa entfällt ungefähr ein Drittel des weltweiten Pigment- und Füllstoffmarkts.

Pigmente und Füllstoffe wurden nicht erst im Rahmen von Förderprogrammen der Nanotechnologie erfunden, sondern existieren bereits seit Jahrhunderten bzw. sind Ergebnisse industrieller Forschungsarbeiten der letzten hundert Jahre. Die vorliegende Definition für Nanomaterialien schließt diese schon lange bekannten Stoffe ein. Somit gehen Pigmente und Füllstoffe in die Statistiken für Nanomaterialien ein und können für den Erfolg von Förderprogrammen mit bewertet werden.

Neu entwickelte Nanomaterialien bestehen vorwiegend aus kleinen, festen Teilchen (Partikeln). Diese können, soweit sie nicht in einer Matrix vorliegen, stauben und – wenn sie dann noch in einer geeigneten Teilchengröße und -form vorliegen – über die Lunge in den Körper gelangen. Dies ist jedoch Gegenstand der bereits seit vielen Jahren geführten Diskussion zu lungengängigen Feinstäuben. Dafür musste also nicht eigens der Begriff Nanomaterial herangezogen bzw. eingeführt werden. Pigmente und Füllstoffe werden industriell hergestellt und der Weiterverarbeitungskette häufig in staubarmen Lieferformen zur Verfügung gestellt.

Nach der Einarbeitung in Lacke, Kunststoffe, Kautschuk, Keramik und andere Materialien sind die Pigmente und Füllstoffe fest eingebunden und können nicht mehr stauben. Das Problem der Feinstäube reduziert sich damit auf die Arbeitsplätze der Hersteller und Weiterverarbeiter der Pigmente und Füllstoffe.

Angesichts der politischen Intentionen, Nanomaterialien und deren Anwendungen in Nanoproduktregistern zu erfassen, ist zu berücksichtigen, dass so gut wie alle Gegenstände unseres täglichen Lebens Pigmente und Füllstoffe enthalten. Dies würde bedeuten, dass sich ein Nanoproduktregister infolge der Auflistung sämtlicher Alltagsgegenstände ad absurdum führt. Aus den genannten Gründen bietet es sich an, traditionelle Pigmente und Füllstoffe explizit von der Definition Nanomaterialien auszunehmen.

1 Was haben Pigmente mit nanotechnologischen Produkten zu tun?

Wichtige Begriffe und ihre Definition

Nanobereich und Nanomaterialien

Die Vorsilbe „nano“ ist abgeleitet vom griechischen Wort *nanos* = *Zwerg* und bedeutet „Milliardstel“. Daher entspricht ein Nanometer (1 nm) einem Milliardstel Meter: 1 nm = 10^{-9} m. Umgekehrt er-

geben eine Milliarde (10^9) Nanometer einen Meter: 10^9 nm = 1 m. Um die Größe eines Nanometers zu veranschaulichen, kann man auch sagen: Ein Nanometer entspricht einem Millionstel Millimeter bzw. einem Tausendstel Mikrometer.

Vom „Nanobereich“ spricht man also, wenn die betrachteten Objekte, in diesem Zusammenhang die Primärpartikel des Pigments, zwischen einem und hundert Nanometer groß sind.

Pigmente

Pigmente sind definiert als farbige – ggf. schwarze, weiße oder fluoreszierende bzw. „schimmernde“ – Festkörperteilchen, die organischer oder anorganischer Natur und im Anwendungsmedium unlöslich sind.

Es sei darauf hingewiesen, dass die jeweilige Trägersubstanz der Druckfarbe oder des Lacks bzw. der Kunststoff usw. selbst *nicht* farbig sind. Erst die zugesetzten Pigmente ergeben die gewünschte Färbung.

Unterschiedliche Farbtöne – insbesondere Mischfarben – können nur durch Mischen verschiedener Pigmente erzielt werden.

Die farbgebenden Eigenschaften eines Pigments kommen dadurch zum Tragen, dass seine Teilchen mit dem sichtbaren Licht in Wechselwirkung treten. Das Auge des Menschen nimmt Licht in dem Wellenlängenbereich zwischen etwa 400 nm (Violett) und 700 nm (Rot) wahr. Die Pigmentteilchen sind hauptsächlich zwischen 200 Nanometern und einigen Mikrometern (d. h. einigen tausend Nanometern) groß. Die Farbe eines Pigments kann auf zwei verschiedene Arten zustande kommen, jeweils abhängig von der Teilchengröße, die neben den Materialeigenschaften eine für die Farbwirkung des Pigments wichtige Größe ist:

- Von der betreffenden Substanz werden bestimmte Anteile des sichtbaren Lichts absorbiert, so dass das Pigment die Komplementärfarbe hat; beispielsweise absorbiert ein gelbes Pigment den Blau-Anteil des einfallenden Lichts.

- Je nach der Teilchengröße im Pigment (siehe Kapitel 3) wird das Licht in verschiedenen Wellenlängenbereichen unterschiedlich stark gestreut.

Für die sehr unterschiedlichen Anwendungen der Pigmente werden jeweils bestimmte Eigenschaften verlangt, z. B. hinsichtlich Verteilbarkeit (Dispergierbarkeit), Farbstärke, Licht- und Wetterechtheit, mechanischer Beständigkeit, Farbton und Deckvermögen. Diese Eigenschaften hängen sowohl von der chemischen Zusammensetzung als auch von den Größen und den Formen (der Morphologie) der Pigmentteilchen ab.

Die Pigmente müssen für die Anwendung in Bindemitteln fein verteilt (dispergiert) werden. Beispiele dafür sind die Herstellung von Druckfarben sowie von gefärbten Lacken, Kunststoffen oder anderen Materialien. Pigmente behalten ihre kristalline Teilchenstruktur während des gesamten Einfärbungsprozesses bei, und sie werden durch das Bindemittel – also den Träger, in dem sie eingebettet sind – physikalisch und chemisch praktisch nicht beeinflusst.

Ein ganz entscheidender Aspekt im vorliegenden Zusammenhang sind die Teilchengrößen, in denen das jeweilige Pigment vor dem Einbringen in die Trägersubstanz vorliegt. Näheres hierzu ist dem folgenden Abschnitt und vor allem dem Kapitel 3 zu entnehmen.

Wie oben erwähnt, besteht ein Pigment u. a. aus einer großen Anzahl kleiner bis sehr kleiner Teilchen. Diese werden durch Zerkleinerungsprozesse in Mühlen oder vergleichbaren Vorrichtungen erzeugt. Dabei ist es zwar zuweilen erwünscht, aber niemals möglich, dass alle Teilchen ähnliche Größen haben. Bei der Herstellung von Pigmenten entstehen also stets Teilchen mit unterschiedlichen Größen, die sich auf sehr feine wie auch auf gröbere Teilchen verteilen; man spricht dabei von einer so genannten Teilchengrößen- oder Korngrößenverteilung (siehe Kapitel 3). Bei den Zerkleinerungsvorgängen an klassischen (etablierten) Pigmenten werden Nanoteilchen nicht absichtlich hergestellt, sondern fallen zwangsläufig an.

Füllstoffe

Füllstoffe werden vor allem wegen ihrer technischen Eigenschaften und weniger wegen ihrer Farbgebung eingesetzt. Die Füllstoffe müssen im Anwendungsmedium (z. B. dem aufzutragenden Lack) möglichst homogen , d. h. möglichst gleichmäßig, zu verteilen sein. Es handelt sich meistens um sehr feinteilige feste Stoffe. Die Dicke der Lackschicht, wie sie für die jeweilige Anwendung erforderlich ist, hängt allein von den erwünschten technischen Eigenschaften ab.

Anwendungen von Pigmenten und Füllstoffen

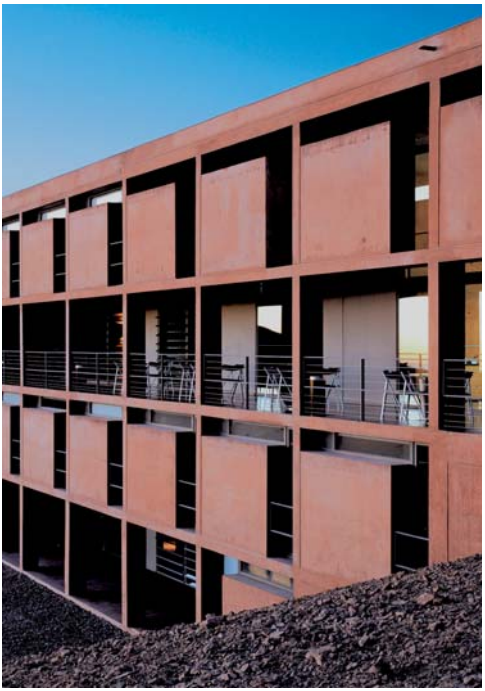
Pigmente und Füllstoffe finden sich in allen Bedarfsgegenständen und sind daraus nicht mehr wegzudenken. Sie erfüllen sowohl funktionale, dekorative oder schützende als auch sicherheitstechnische Anforderungen. Farbeffekte haben bei Gebrauchsgegenständen eine große Bedeutung und beeinflussen außerdem die Kaufentscheidung der Anwender.

Die Verbesserung anwendungstechnischer Eigenschaften ist seit jeher das besondere Anliegen der Pigment- und Füllstoffindustrie. Klassische Pigmente und Füllstoffe liegen in mehr oder weniger

breiten Korngrößenverteilungen im Mikrometerbereich und in unterschiedlichen Teilchenformen (Morphologien) vor.

Pigmente und Füllstoffe werden vornehmlich eingesetzt zum Einfärben bzw. Füllen von Lacken, dekorativen oder gegen Korrosion schützenden Anstrichen von Gebäuden, ferner beispielsweise zum Einfärben von:

- Dispersionsfarben
- Druckfarben
- Gerätegehäusen
- Gläsern
- Gummi
- Keramiken
- Kerzen
- Kosmetika
- Kunststoffen
- Lebensmitteln
- Papier
- Pharmazeutika
- Seifen
- Sonnenschutzmitteln
- Spielzeugen
- Textilfasern
- Verkehrsschildern
- Zement oder Beton



2 Herstellung von Pigmenten und Füllstoffen

Die industrielle Herstellung von Pigmenten und Füllstoffen hat, wie in Kapitel 1 angedeutet, zum Ziel, kleine und unlösliche Teilchen herzustellen. Dafür haben sich verschiedene Herstellungsprozesse etabliert.

Anorganische Pigmente

Synthese

Bei anorganischen Pigmenten erfolgt die Synthese meist durch Wärmebehandlungen (thermische Prozesse) in Drehrohröfen oder mit anderen Brennverfahren. Durch Variation der Reaktionsführung kann die Farbpalette des Pigments beeinflusst werden.

Je nach Auswahl des Rohstoffs können auch Kombinationen von Fällungen und thermischen Verfahren zum Einsatz kommen, wodurch unterschiedliche Farbschattierungen oder bestimmte optische Effekte zu erzielen sind. Eines der ältesten Weißpigmente ist das Calciumcarbonat, das in mehreren Stufen, u. a. über das Brennen von Kalkstein, gewonnen wird.

Fällung

Bei der Fällung werden feste Rohstoffe, z. B. anorganische Salze oder Oxide, gelöst und dabei miteinander vermischt. Je nach Herstellungsmethode werden zusätzlich weitere Stoffe zugegeben, beispielsweise Säuren oder Laugen. In der Flüssigkeit reagieren die eingesetzten Substanzen zur gewünschten neuen Substanz, die dabei als Feststoff anfällt.

Die Entstehung der Kristalle dieses Feststoffs beginnt an so genannten Keimen (winzigsten Teilchen in der Lösung oder auch Unregelmäßigkeiten an den Wandungen). An ihnen wachsen die Kristalle und können danach, zum Beispiel durch Filtrieren, aus der Lösung gewonnen werden.

Nach dem Abtrennen von der Flüssigkeit werden die festen Teilchen gewaschen und getrocknet, zum Beispiel mit Sprüh- oder Bandtrocknern. Wird eine möglichst einheitliche Teilchengröße gefordert, so wird das Material meist gesiebt. Daran können sich – je nach dem zukünftigen Einsatzbereich des Pigments – weitere Reinigungs- oder Veredelungsschritte anschließen.

Nach diesem Prinzip werden zum Beispiel anorganische Buntpigmente, darunter Eisenoxid (rot, gelb oder schwarz), Bismutvanadat (gelb), Ultramarinpigmente oder Eisenblau-Pigmente produziert. Gleiches gilt für das Titandioxid, ein gut deckendes Weißpigment mit sehr breiter Anwendungspalette, aber auch für synthetische amorphe Kieselsäure.

Eine Variante des Fällungsverfahrens ist die Auffällung. Hierbei werden vor der chemischen Reaktion, die zur Fällung führen soll, kleinste unlösliche Teilchen in die Lösung eingebracht. An deren Oberflächen lagern sich dann die gewünschten Kristalle in einer dünnen, definierten Schicht an. Sobald die gewünschte Schichtdicke auf den Trägerteilchen erreicht ist, wird die Reaktion abgebrochen und der Feststoff von der Lösung getrennt.

Metalleffekt-Pigmente

Das Grundmaterial zur Herstellung von Metalleffektpigmenten ist das jeweilige Metall, das auch eine Legierung sein kann. Wichtige Ausgangsmaterialien sind hier Aluminium, Kupfer und Zink, wobei die beiden Letztgenannten häufig zu einer Goldbronze (einer Messingsorte) legiert werden.

Verdüsen: Das geschmolzene Metall wird durch eine Düse gepresst, wobei unter Abkühlung des austretenden Strahls ein Granulat mit Teilchenabmessungen im Mikrometerbereich (also oberhalb des

Nanobereichs) entsteht. Dieses wird noch zu dünnen, plättchenförmigen Pigmentteilchen vermahlen, um so die gewünschten Eigenschaften des Pigments zu erhalten.

Mahlen: Durch Dauer und Intensität des Mahlprozesses werden die Verteilung der Teilchengrößen (vgl. Kapitel 3) und der Schichtdicken beeinflusst sowie weitere erwünschte Eigenschaften der Pigmente ausgeprägt. Bereits während des Mahlens oder anschließend werden die Teilchen des Pigments poliert, d. h. es wird eine Schicht aufgetragen, um ein Zusammenbacken oder Verschweißen zu vermeiden. Metallpigmente werden fast ausschließlich in staubfreien Formen, z. B. Pasten und Suspensionen, vermarktet.

Organische Pigmente

Die organischen Pigmente werden über chemische Synthesen hergestellt, die häufig mehrere Verfahrensschritte umfassen. Hierbei reagieren die Ausgangsstoffe miteinander zu einer neuen Verbindung.

Über mehrere Stufen können auch sehr komplexe Strukturen hergestellt werden. Diese werden ggf. chemisch noch modifiziert, zum Beispiel um eine andere Farbnuance zu erzielen oder um bestimmte Eigenschaften des Pigments für die vorgesehene Anwendung zu optimieren.

Bei den Syntheseverfahren entstehen letztlich kleine, feste Pigmentteilchen. Diese müssen, wie zuvor beschrieben, nach der Reaktion von der Lösung abgetrennt werden. Dazu kann man je nach Substanzklasse das Lösungsmittel austauschen, Zusatzstoffe zugeben oder den Feststoff einfach abfiltrieren. Die nachfolgenden Prozesse (Trocknen, Mahlen usw.) können die gleichen sein wie bei den Fällungsverfahren.

Bei allen hier beschriebenen Methoden können sich weitere Verfahrensschritte anschließen, um das Pigment hinsichtlich seiner anwendungstechnischen Eigenschaften, vor allem Verteilbarkeit (Dispergierbarkeit) und Deckvermögen, aber auch Farbton oder Wetterbeständigkeit zu optimieren.

Bei organischen Pigmenten erfolgt die Nachbehandlung in der Regel durch Erhitzen in Gegenwart von Lösungsmitteln und/oder chemischen Hilfsmitteln.

Lieferformen

Die nach den soeben beschriebenen Methoden hergestellten Produkte sind feinteilige Pulver mit bestimmten Teilchengrößenverteilungen (siehe Kapitel 3). Aus dem Pulver kann ein Granulat, ein Feingranulat oder eine Paste hergestellt werden, damit die Staubbildung verringert und/oder die weitere Verarbeitung erleichtert wird.

3 Teilchengrößen und ihre Verteilungen

Die Teilchengrößen, die bei Pigmenten vor der Weiterverarbeitung vorliegen, reichen von einigen zehn Nanometern bis zu einigen tausend Nanometern, also einigen Mikrometern. In der Praxis liegt jedoch niemals nur eine einzige Teilchengröße vor; vielmehr kann die Spannweite der Teilchengrößen in einer Pigmentprobe sogar sehr groß sein.

Normalerweise umfasst die Teilchengrößenverteilung mindestens eine Größenordnung; das bedeutet, die kleinsten Teilchen sind mindestens 10-mal kleiner als die größten. Die Gründe für die Unterschiedlichkeit der Teilchengrößen liegen in den technischen Grenzen der Herstellungsverfahren und der weiteren Produktions- und Verarbeitungsschritte.

Die optischen und anwendungstechnischen Eigenschaften sind meist vorteilhafter, wenn sich die Teilchengrößen nicht zu stark unterscheiden. Daher wird bei der Herstellung und Entwicklung eine enge Teilchengrößenverteilung angestrebt, und diese ist somit ein wichtiges Merkmal der jeweiligen Pigmentprobe.

Bei der *Messung* von Teilchengrößen ist also stets anzustreben, nicht nur die mittlere Teilchengröße, sondern die gesamte Verteilung zu erfassen, wenn man ein vollständiges Bild erhalten will.

Messung von Teilchengrößen

Die Beschreibung von Messverfahren würde hier den Rahmen sprengen, so dass nur eine kurze Übersicht gegeben werden kann. Dabei soll der Schwerpunkt nicht auf den technischen Möglichkeiten und Verfahren liegen, sondern auf den Aspekten, die für eine zutreffende Interpretation der Ergebnisse erforderlich sind.

Die nächstliegende Methode scheint die Ausmessung der Teilchen in einer elektronenmikroskopischen Aufnahme zu sein, denn wegen ihrer sehr geringen Größe sind die kleinsten Pigmentteilchen, mit Abmessungen im Nanobereich, im Lichtmikroskop nicht zu erkennen.

Bei näherer Betrachtung zeigen sich allerdings gravierende Nachteile dieses Verfahrens: Zur Bestimmung der mittleren Teilchengröße und erst recht der Verteilung muss man mindestens 2500 bis 10.000 Teilchen erfassen. Da die Auszählung allenfalls teilweise automatisierbar ist, ist diese Methode für Routinebestimmungen zu aufwändig. Hinzu kommt noch das prinzipielle Problem, dass der Betrachter stets nur eine zweidimensionale Projektion eines jeden dreidimensionalen Teilchens sieht. – Ein Vorteil liegt jedoch darin, dass auf diese Weise Informationen über die Teilchenformen bzw. die Morphologie zu erhalten sind.

Zu den üblichen Instrumenten für die Messung von Teilchengrößenverteilungen gehören einerseits Zentrifugen und anderer-

seits Geräte, die die Beugung des Lichts an kleinen Teilchen ausnutzen.

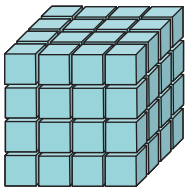
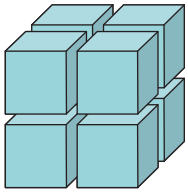
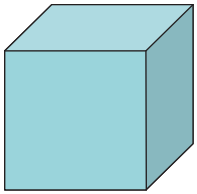
Bei der Auswertung der Messergebnisse werden allgemein kugelförmige Teilchen vorausgesetzt.

Der Vorteil von Zentrifugen liegt normalerweise in der hohen Trennschärfe, die diese Geräte ermöglichen. Zudem erlauben sie es, auch verschiedene Verteilungen in einem Gemisch von Teilchen einzeln darzustellen.

Volumenverteilung und Anzahlverteilung

Ein Punkt, der häufig zu Missverständnissen Anlass gibt, ist die Unterscheidung zwischen *Volumenverteilung* und *Anzahlverteilung* in einer vorliegenden Pigmentprobe. Was damit gemeint ist, soll anhand einer sehr stark vereinfachten Verteilung gezeigt werden.

Das Modell der Pigmentprobe soll aus 64 kleinen Würfeln mit der Kantenlänge d sowie 8 Würfeln mit doppelter Größe und 1 Würfel mit wiederum doppelter Größe bestehen. In der Tabelle sind die jeweiligen Werte des Feststoffvolumens dieser Teilchen aufgeführt.

64 Würfel mit der Kantenlänge d	8 Würfel mit der Kantenlänge $2d$	1 Würfel mit der Kantenlänge $4d$
		
Volumen: $64d^3$	Volumen: $8 \cdot (2d)^3 = 64d^3$	Volumen: $1 \cdot (4d)^3 = 64d^3$

Volumenverteilung

Das gesamte Volumen der Pigmentprobe beträgt daher

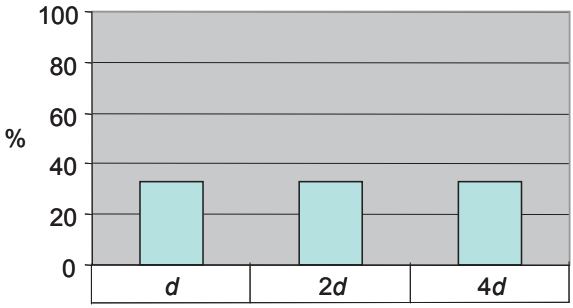
$$64d^3 + 64d^3 + 64d^3 = 192d^3$$

Damit ergeben sich (auf ganze Prozentzahlen gerundet) folgende Anteile am gesamten *Volumen*:

- kleine Teilchen: $64d^3/192d^3 = 33\ \%$
- mittelgroße Teilchen: $64d^3/192d^3 = 33\ \%$
- große Teilchen: $64d^3/192d^3 = 33\ \%$

Dieser Sachverhalt lässt sich in einem so genannten Histogramm darstellen:

Volumenverteilung in Abhängigkeit vom Durchmesser



Anzahlverteilung

Die gesamte Anzahl der Teilchen in der Pigmentprobe beträgt

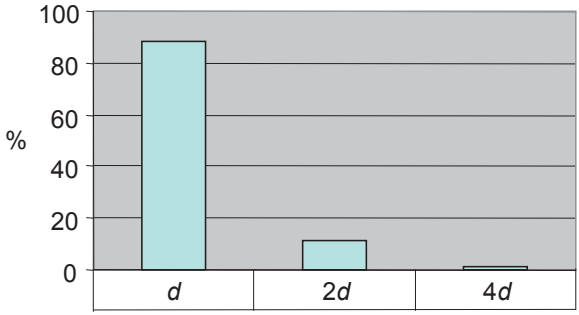
$$64 + 8 + 1 = 73$$

Damit ergeben sich (auf ganze Prozentzahlen gerundet) folgende Anteile an der *Anzahl* aller Teilchen

- kleine Teilchen: $64/73 = 88\ \%$
- mittelgroße Teilchen: $8/73 = 11\ \%$
- große Teilchen: $1/73 = 1\ \%$

Das zugehörige Histogramm sieht folgendermaßen aus:

Anzahlverteilung
in Abhängigkeit
vom Durchmesser



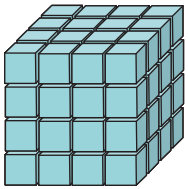
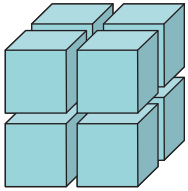
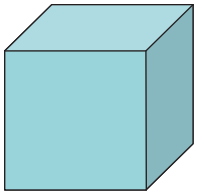
Wie zu erkennen ist, führt der gleiche Sachverhalt zu sehr unterschiedlichen Darstellungen. Das gilt natürlich auch für alle realen Materialproben aus vielen kleinen Teilchen: Ein nicht sehr hoher Anteil (hier 1/3) am Gesamt*volumen* – und daher an der Gesamtmenge – kann in einer *Anzahl*verteilung zuweilen sehr hoch erscheinen, wie hier bei den kleinen Teilchen.

Darauf muss man bei der Interpretation derartiger Diagramme stets achten, damit kein unzutreffender Eindruck entsteht.

Die gesamte Oberfläche der Teilchen

Eine indirekte, aber sehr verbreitete Methode zur Bestimmung der Teilchengröße ist die Messung der *spezifischen Oberfläche*, das heißt der *Oberfläche pro Masseneinheit*.

Bei dem gleichen einfachen Modell einer Pigmentprobe wie zuvor ergeben sich die in der nachfolgenden Tabelle aufgeführten Werte. Gewöhnlich besteht ein Pigment aus einem homogenen (gleichförmigem) Material. Dann kann man die Anteile der Verteilung statt auf das Volumen auch auf die Masse beziehen. Anders ausgedrückt: Bei gleichem Volumen ist auch die Masse gleich, sodass hier statt des Gesamtvolumens $64d^3$ auch die relative Gesamtmasse 64 eingesetzt werden kann.

64 Würfel mit der Kantenlänge d	8 Würfel mit der Kantenlänge $2d$	1 Würfel mit der Kantenlänge $4d$
		
Volumen: $64d^3$	Volumen: $8 \cdot (2d)^3 = 64d^3$	Volumen: $1 \cdot (4d)^3 = 64d^3$
relative Masse: 64	relative Masse: 64	relative Masse: 64
Oberfläche: $64 \cdot 6 \cdot d^2 = 384d^2$	Oberfläche: $8 \cdot 6 \cdot (2d)^2 = 192d^2$	Oberfläche: $1 \cdot 6 \cdot (4d)^2 = 96d^2$

(Der Faktor 6 bei der Berechnung der Oberflächen rührt daher, dass ein Würfel 6 Seitenflächen mit der Kantenlänge d hat.)

Die *spezifischen Oberflächen* haben hier folgende relative Werte:

- kleine Teilchen: $384d^2/64 = 6$
- mittelgroße Teilchen: $192d^2/64 = 3$
- große Teilchen: $96d^2/64 = 1{,}5$

Man erkennt, dass Proben aus demselben Material und mit gleichem Feststoffvolumen eine umso größere Gesamtoberfläche aufweisen, je kleiner die Teilchen sind.

Die spezifische Oberfläche wird häufig dadurch gemessen, dass man die gereinigte, trockene Pigmentprobe in ein bestimmtes Gas bringt und dann die Menge an Gas misst, die an den Oberflächen und in den von außen zugänglichen Poren der Teilchen angelagert (adsorbiert) wird. Dafür gibt es verschiedene Verfahren, auf die hier nicht eingegangen werden kann.

4 Verbraucherschutz und Arbeitsschutz

Allgemeines

Beim Verteilen (Dispergieren) in Anwendungsmedien, beispielsweise Lacken oder Kunststoffen, können – je nach Stärke der eingesetzten Verformungskräfte sowie der Formen und Korngrößenverteilungen der Ausgangsmaterialien – nanoskalige Systeme vorliegen. Jedoch sind in den Endprodukten die feinen Teilchen in der jeweiligen Matrix fest eingebunden, liegen also nicht in freier Form vor.

Daher kommen Endverbraucher, also private Anwender, nicht mit Pigmentpulvern, -granulaten oder -pasten in Berührung, denn gewöhnlich werden diese unter entsprechenden Schutzmaßnahmen einer industriellen Weiterverarbeitung unterzogen.

Um die anschließenden Arbeitsschritte möglichst einfach zu halten, werden Pigmente so hergestellt, dass sie gut dispergierbar

sind. Die meisten dieser Vorgänge finden in geschlossenen Systemen statt, sodass am Arbeitsplatz eine Belastung weitgehend ausgeschlossen ist. Häufig werden die Pulver bereits beim Herstellungsprozess angepastet oder in einer Flüssigkeit dispergiert, um eine Staubbildung zu vermeiden. Beim Umfüllen von Pulvern kommen geschlossene Systeme oder Absaugvorrichtungen zum Einsatz.

Exposition bei der Herstellung

In der Medizin versteht man unter Exposition die jeweilige Einwirkung eines Stoffes, z. B. in Form von Staub oder Gas, auf den menschlichen Körper. Stoffe können über die Atemwege (inhalativ), durch den Mund (oral) oder durch die Haut (dermal) in den menschlichen Körper gelangen. Je nach Art und Konzentration des Stoffes sowie Dauer und Häufigkeit der Einwirkung spricht man von einer akuten oder einer chronischen Exposition. In toxikologischen Untersuchungen wird geprüft, ob die jeweilige Exposition eine krankhafte Veränderung im Organismus zur Folge hat.

Diskussion um eine mögliche krebsauslösende Wirkung durch ungiftige schwerlösliche inhalierbare Stäube

Die bereits Anfang der 1990er Jahre mit inerten ungiftigen (nicht toxischen) Feinstäuben unterschiedlicher chemischer Zusammensetzungen durchgeführten Tierversuche, u. a. mit einem Carbon Black (Industrie- bzw. Pigmentruß) und mit Titandioxid, zeigten bei Inhalation oder nach direkter Eingabe in die Luftröhre über den gesamten Lebenszeitraum der Tiere chronische Entzündungen, Lungenvernarbung und teilweise die Bildung von Tumoren.

Für die toxikologische und ökotoxikologische Bewertung dieser Pigmente sind ihre extrem geringe Löslichkeit im wässrigen Milieu sowie ihre Inhalierbarkeit von großer Bedeutung. Daher können unter vergleichbaren Versuchsbedingungen ähnliche Ergebnisse bei anderen schlecht löslichen und ungiftigen Pigmenten im Tierversuch nicht ausgeschlossen werden.

Das Risiko einer krebsauslösenden Wirkung bei Menschen durch Pigmente und Füllstoffe ist bei den am Arbeitsplatz herrschenden Konzentrationen auszuschließen

Bei Carbon Black und Titandioxid wurden die Tierversuche mit sehr hohen Konzentrationen durchgeführt, die am Arbeitsplatz weder bei der Herstellung noch bei der Anwendung auftreten. Diese extrem hohen Staubkonzentrationen führten im Tierexperiment zu einer „Lungenüberladung“, bei der die normalen Reinigungsmechanismen der Lunge außer Kraft gesetzt werden. In diesen Versuchen wurde nur bei Ratten Tumorbildungen festgestellt, nicht aber bei Mäusen und Hamstern. Die Einflüsse der Tierart, der Art des Feinstaubs und des Mechanismus der Tumorbildung sind bislang noch nicht vollständig geklärt. Eingehende wissenschaftliche epidemiologische Untersuchungen zur krebsauslösenden Wirkung liegen nur für einige repräsentative Pigmente und Füllstoffe vor.

Studien zur Sterblichkeit (Mortalität) von ehemaligen Arbeitern in der Carbon-Black-Produktion in England, Deutschland und den USA zeigten keinen Zusammenhang zwischen einer Carbon-Black-

Belastung und der Bildung von Lungenkrebs. Vergleichbare Ergebnisse liegen auch zu Titandioxid vor. Die Internationale Krebsforschungsagentur (IARC), eine Abteilung der Weltgesundheitsorganisation (WHO), hat dies 1996 bei der Bewertung von Carbon Black (Industrie- bzw. Pigmentruß) bestätigt. Die an großen Gruppen von Arbeitnehmern durchgeführten Untersuchungen aus der Carbon-Black-Industrie ergaben keinen hinreichenden Beweis für eine krebsauslösende Wirkung beim Menschen.

Aufgrund der Ergebnisse (Tumorbildungen) in den Versuchen mit Ratten wurden Carbon Black (1996/2006) und Titandioxid (2006) von der IARC in die Kategorie 2 B („möglicherweise krebserzeugend“) eingestuft. Die deutsche MAK-Kommission, die wissenschaftlich fundierte Grenzwerte für Gefahrstoffe vorschlägt und Stoffe im Hinblick auf deren krebserzeugendes Potential bewertet, stufte Carbon Black (1999) und Titandioxid (2008) ebenfalls aufgrund der beschriebenen Tierversuche als „möglicherweise krebserzeugend“ ein.

Vor diesem Hintergrund ist eine Einstufung von weiteren schwerlöslichen, nicht toxischen staubförmigen Materialien durch die IARC nicht auszuschließen.

Die Herstellung feinteiliger Pigmente und Füllstoffe (siehe Kapitel 2) erfolgt ausschließlich in industriell betriebenen Anlagen, bei denen alle Anforderungen hinsichtlich Arbeitssicherheit und Umweltschutz erfüllt sind. Messungen haben gezeigt, dass die Konzentration von Nanoteilchen innerhalb der Produk-tionsanlage nicht deutlich höher ist als in der Umgebungsluft. Es wurden folglich keine zusätzlichen Belastungen von Mensch und Umwelt festgestellt. Zudem sind Filter im Absaug- oder Umfüllvorgang stets auf dem Stand der Technik.

Ein Risiko für den Menschen, Lungenkrebs zu entwickeln, ist bei den Belastungskonzentrationen am Arbeitsplatz sowie bei Einhaltung der in den Sicherheitsdatenblättern angegebenen Schutzmaßnahmen auszuschließen.

Exposition bei der Weiterverarbeitung

Ein Einatmen (eine inhalative Aufnahme) von Pigmentpulver ist – wie zuvor beschrieben – nur bei der Herstellung und der Weiterverarbeitung möglich, falls diese nicht in geschlossenen Systemen erfolgen.

Im Fall des Einatmens verhalten sich ungiftige Pigmentpulver wie alle anderen schwerlöslichen Feinstäube. Werden solche Feinstäube in hoher Konzentration und über einen sehr langen Zeitraum eingeatmet, kann eine Gesundheitsgefährdung nicht ausgeschlossen werden. Als Folge können dabei Husten, Auswurf und eine Beeinträchtigung der Lungenfunktion auftreten. Zum Schutz der Beschäftigten müssen daher die im betreffenden Sicherheitsdatenblatt angegebenen Schutzmaßnahmen beachtet und grundsätzlich die jeweiligen Grenzwerte für die Staubbelastung am Arbeitsplatz eingehalten werden.

Bei der Weiterverarbeitung, z. B. der Herstellung eines Lacks, werden die einzelnen Komponenten meistens automatisch zudosiert. Im Lack sind die Feststoffteilchen der Pigmente bzw. der

Füllstoffe in einer flüssigen Matrix eingebettet. Emissionen feinteiliger Stoffe können deswegen nur beim Umfüllvorgang auftreten, werden dort aber durch Filteranlagen verhindert. Bei der Aufbringung des Fahrzeuglacks in industriellen Anlagen wird durch die strikte Befolgung der bestehenden Auflagen und Gesetze die Emission zum Schutz von Betriebspersonal und Umwelt minimiert.

Staubgrenzwerte

Bei den allgemeinen Staubgrenzwerten wird zwischen A-Staub (alveolengängigem Staub) und E-Staub (einatembarem Staub) unterschieden. Nach der derzeit (Herbst 2011) in Deutschland gültigen Richtlinie liegt die in der Luft maximal zulässige Konzentration für A-Staub bei 3 mg/m^3 und für E-Staub bei 10 mg/m^3. Angesichts der jüngsten Veröffentlichung von überarbeiteten Staubgrenzwerten durch die MAK-Kommission ist zu erwarten, dass die oben genannten Grenzwerte durch den Ausschuss für Gefahrstoffe beim Bundesarbeitsminister in allernächster Zeit überprüft und anschließend herabgesetzt werden.

In den anderen europäischen Ländern sind andere Arbeitsplatzgrenzwerte maßgeblich als die soeben genannten.

Exposition gegenüber Nanopartikeln

Die Bestimmung der Exposition gegenüber Nanopartikeln ist derzeit nicht Bestandteil einer routinemäßigen Kontrolle in der Industrie. In den vergangenen Jahren wurden allerdings in Europa und den USA verschiedene wissenschaftliche Untersuchungen zur Feinstaub-Exposition durchgeführt, vor allem an den Carbon-Black-Pigmenten. Dabei wurde an oder nahe bei den Arbeitsplätzen beispielsweise im Fall von Carbon Black mit Partikelgrößen unter 400 nm kein zusätzlicher Eintrag festgestellt, der über die Hintergrundbelastung hinausgeht. Im Rahmen des vom BMBF geförderten Projekts „NanoCare“ wurden auch Arbeitsplätze zur Herstellung weiterer Nanomaterialien untersucht. Die Ergebnisse bestätigen die oben dargelegten Ergebnisse.

Exposition beim Endverbraucher

Der Endverbraucher kommt mit Pigmenten und Füllstoffen fast immer nur indirekt in Kontakt, nämlich über die damit beschichteten und/oder eingefärbten Gegenstände. Dabei sind die feinteilig oder nanoskalig dispergierten (verteilten) Teilchen in eine feste Matrix oder in ein Flüssigpräparat eingebunden. Somit ist eine Be-

lastung (Exposition) von Endanwendern bzw. Konsumenten, wie zuvor bereits erwähnt, so gut wie ausgeschlossen.

Im Rahmen des Forschungsprojekts FRINano (Risikobewertung zur Freisetzung von Pigmentpartikeln in die Umwelt am Ende des Life-Cycle-Prozesses) wurden an der Universität Dresden Untersuchungen an bewitterten Lack- und Kunststoffproben durchgeführt, die verschiedene feinteilige organische und anorganische Pigmente enthielten. Die Proben wurden unter kontrollierten Bedingungen bewittert, womit eine etwa 5-jährige Freibewitterung simuliert wurde. Anschließend wurden die Proben verschiedenen mechanischen Beanspruchungen (Absaugen, Abreiben, Abschleifen) ausgesetzt.

Bei diesen Studien sollte festgestellt werden, ob aus bewitterten Lack- und Kunststoffproben Nanopartikel freigesetzt werden, wodurch eine Exposition von Mensch und/oder Umwelt möglich wäre. Es konnte gezeigt werden, dass pigmentierte Lacke und Kunststoffe stabiler gegen Witterungseinflüsse sind als unpigmentierte.

Zudem sind die pigmentierten Lacke und Kunststoffe auch mechanisch (gegen Abrieb) stabiler. Deshalb kann eine zusätzliche Belastung der Umwelt durch eine Freisetzung von Nanopartikeln aus eingefärbten Gegenständen unseres täglichen Lebens ausgeschlossen werden.

Somit haben die bislang publizierten Untersuchungen an fertigen Lacken und Kunststoffen gezeigt, dass durch Abrieb keine zusätzliche Belastung der Umwelt durch nanoskalige Pigment- und Füllstoffpartikel entsteht.

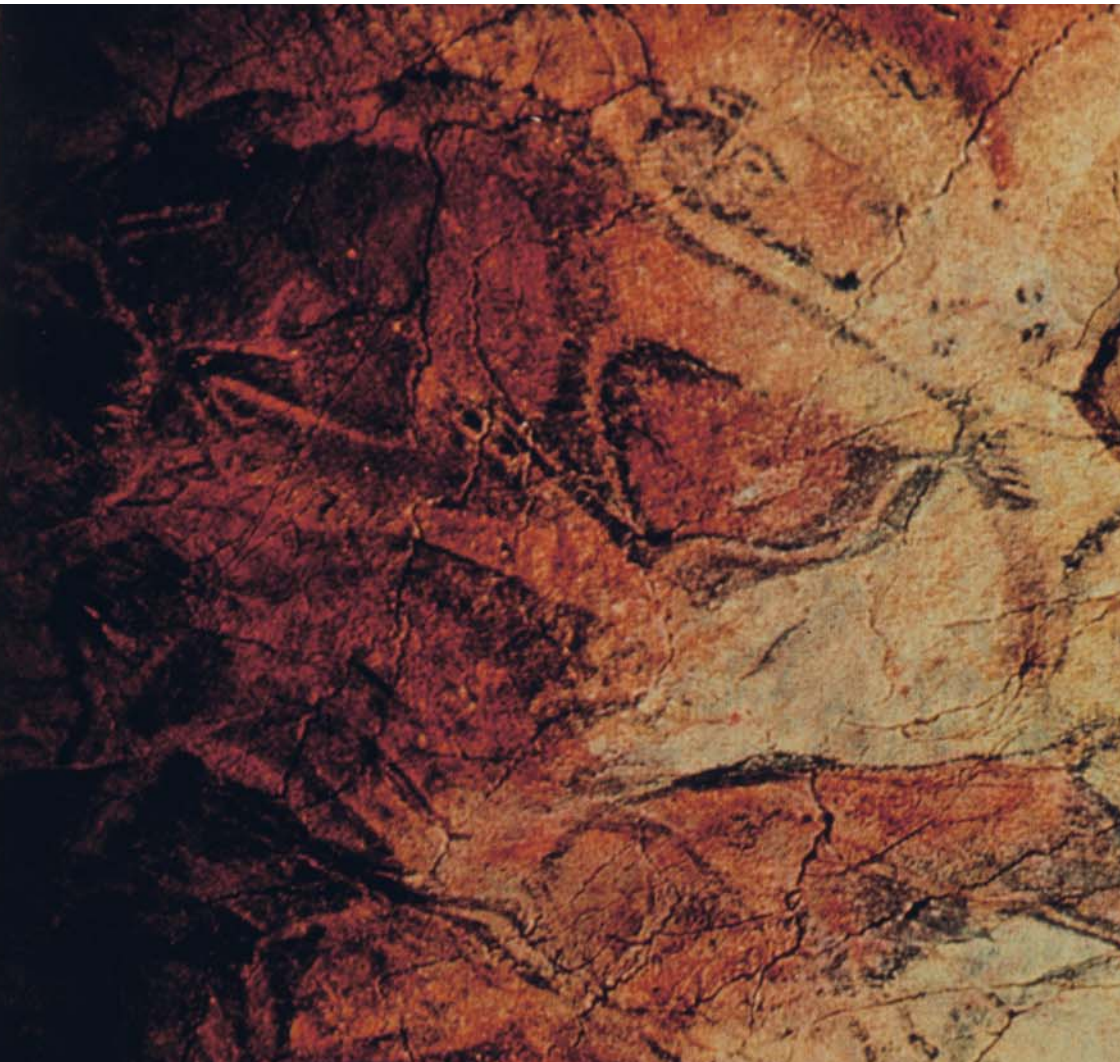
Pigmente und Nanoteilchen

In der Industrie, die Pigmente herstellt bzw. verarbeitet, ist der Umgang mit chemischen Stoffen durch eine Reihe von Gesetzen und Verordnungen hinreichend geregelt. Regelmäßige Kontrollmessungen stellen sicher, dass die gesetzlichen Vorgaben eingehalten werden. Als zusätzliche Maßnahme haben der Verband der chemischen Industrie (VCI) und die Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin (BAuA) im Jahr 2007 den *Leitfaden für Tätigkeiten mit Nanomaterialien am Arbeitsplatz* herausgegeben.

Pigmente und Füllstoffe zeigen Verteilungen (siehe Kapitel 3) der Teilchen- bzw. Korngrößen, die immer produktionsspezifisch sind. Folglich sind in jedem Pigment bzw. Füllstoff stets ein gewisser grobteiliger sowie ein gewisser feinteiliger Anteil vorhanden. Der feinteiligere Anteil liegt in Form von Aggregaten bzw. Agglomeraten (d. h. mehr oder weniger regelmäßigen Zusammenballungen von Teilchen) vor, welche ihrerseits Abmessungen im Mikrometerbereich aufweisen, die also deutlich oberhalb des Nanobereichs liegen. Nanoteilchen in Pigmenten und Füllstoffen sind in freier Form nicht in signifikanten Mengen nachgewiesen worden.

Bei den toxikologischen Prüfungen, auf die sich die Angaben in den Sicherheitsdatenblättern beziehen, werden die Pigmente einschließlich des darin möglicherweise enthaltenen nanoskaligen Anteils eingesetzt. Die toxikologischen Ergebnisse beinhalten auch immer die Auswirkungen des aggregierten Nanomaterials, das im Pigment bzw. Füllstoff enthalten sein kann. Die möglicherweise vorhandenen toxikologischen Effekte des enthaltenen aggregierten Nanomaterials sind somit zwangsläufig erfasst.

Berücksichtigt man das bisher Gesagte, so plädieren wir bei entsprechenden Folgegesetzen für Ausnahmeregelungen, solange Pigmente und Füllstoffe in verbrauchnahen Produkten fest in einer Matrix oder einer Paste eingebunden sind. Damit kann eine Überfrachtung von Nanoprodukt-Registern vermieden werden.

Eurocolour – pigments, dyes and fillers
und seine Mitgliedsverbände

- Asociacion Nacional de Fabricantes de Fritas, Esmaltes y Colores Ceramicos (ANFFECC), Spanien, www.anffecc.com
- British Colour Maker's Association (BCMA), Großbritannien, www.bcma.org.uk
- Syndicat des Fabricants d'Emaux, Pigments, Sels et Oxydes Métalliques (EPSOM), Frankreich
- Ecological and Toxicological Association of Dyes and Organic Pigments Manufacturers (ETAD), Schweiz, www.etad.com
- Associazione Nazionale colorifici ceramici e produttori di ossidi metallici (Ceramicolor), Italien, http://ceramicolor.federchimica.it
- Verband der Mineralfarbenindustrie e.V. (VdMi), Deutschland, www.vdmi.de
- Verband TEGEWA e. V., Deutschland, www.tegewa.de