



Kundeninformation:

Kennzeichnung von Trimellitsäureanhydrid (TMA) in polyesterhaltigen Pulverlacken

Bei Polyesterharzen für Pulverlacke handelt es sich um niedermolekulare Präpolymere, welche sich mithilfe entsprechender Härterkomponenten im späteren Einbrennprozess des Lackes vernetzen lassen, wodurch die finalen Lackeigenschaften erzeugt werden. Trimellitsäureanhydrid (kurz TMA, offizielle Nomenklatur gemäss IUPAC 1,3-Dioxo-2-benzofuran-5-carbonsäure) wird bei der Synthese vieler Polyesterharze für Pulverlacke als Baustein (sogenanntes Monomer) eingesetzt. Es handelt sich um einen reaktiven Stoff, welcher für die Charakteristik der darauf aufgebauten Harze eine prägende Rolle einnehmen kann und sich daher seit langem im Einsatz bewährt hat.

Bei der Synthese der Polyesterharze kann eine gewisse Menge an Restmonomeren im Harz verbleiben. Dies kann auch bei TMA der Fall sein; bei hochreaktiven Polyestern kann die Menge bis zu 1 - 2 Gewichtsprozent betragen. TMA wurde im Juni 2018 aufgrund sensibilisierender Eigenschaften auf den menschlichen Respirationstrakt gemäss Artikel 59, Absatz 10 der REACH-Verordnung (Verordnung (EG) Nr. 1907/2006) auf die Liste der für eine Zulassung in Frage kommenden besonders besorgniserregenden Stoffe (SVHC, Substances of Very High Concern) aufgenommen. Stoffgemische, die über 0,1 Gewichtsprozent freies TMA enthalten, müssen daher in entsprechender Weise gekennzeichnet werden. TMA reagiert jedoch in einer Hydrolysereaktion mit Wasser rasch zu unschädlicher Trimellitsäure (offizielle Nomenklatur gemäss IUPAC Benzen-1,2,4-tricarbonsäure) ab. Diese Reaktion nimmt unmittelbar nach der Herstellung der Polyesterharze in erster Linie durch Luftfeuchtigkeit, die in das Polyesterharz eindringt, ihren Gang.

Analytische Untersuchungen haben gezeigt, dass sich auf diesem Weg das vorhandene restliche TMA in Polyestern innerhalb von Tagen bis wenigen Wochen abbaut und damit dem Polyester entzogen wird. Als Analysetechniken dazu kommen Methoden wie FT-IR-Spektroskopie (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) oder HPLC (high pressure liquid chromatography) zum Einsatz, wobei letztere eine deutlich höhere Sensitivität aufweist und damit tiefere Nachweisgrenzen ermöglicht. Eine weitere in Frage kommende Analysetechnik basierend auf einem Titrationsverfahren erweist sich als ungenügend hinsichtlich Nachweisgrenzen und Verlässlichkeit.

Die Polyesterharze werden von den Pulverlackherstellern weiterverarbeitet. In diversen Arbeitsschritten wie der Komponentenverwiegung, Extrusion und vor allem auch der Vermahlung kommt allenfalls noch vorhandenes TMA mit weiterer Feuchtigkeit aus der Luft und anderen Lackkomponenten wie Pigmenten und Füllstoffen in Kontakt. In

Kennzeichnung von Trimellitsäureanhydrid (TMA) in polyesterhaltigen Pulverlacken 2

diversen Tests konnten lediglich bei sehr hohen TMA-Gehalten in Polyestern, oder nach absichtlicher Zugabe von TMA noch nennenswerte Konzentrationen nach der Herstellung des Pulverlacks nachgewiesen werden (nur zur Veranschaulichung: Beispiel einer experimentellen Versuchsserie des Polyesterherstellers DSM Coating Resins, siehe Abbildung 2). Verbleibendes TMA baut sich im Verlauf der Lagerung des Pulverlackes in kurzer Zeit weiter ab.

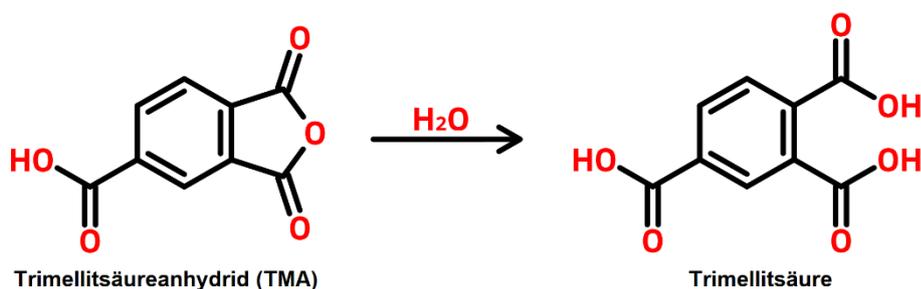


Abbildung 1. Trimellitsäureanhydrid (TMA) reagiert mit Wasser in einer Hydrolysereaktion zu Trimellitsäure

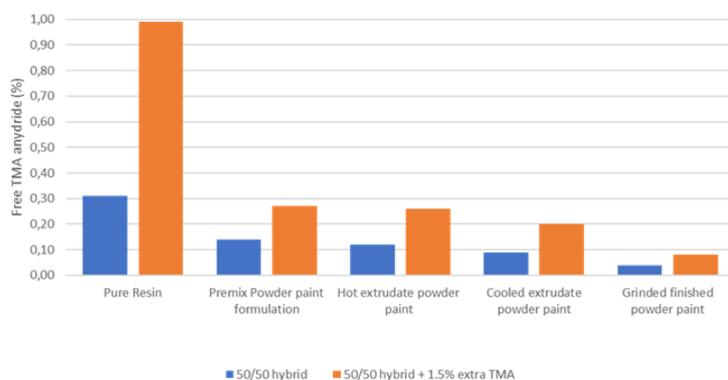


Abbildung 2. Beispiel des Abbaus von freiem Trimellitsäureanhydrid (TMA) in den verschiedenen Herstellungsschritten der Pulverlackherstellung, basierend auf einer exemplarischen Untersuchung (Quelle DSM Coating Resins)

Die Verpflichtung von Herstellern, ihre Stoffe am "point of sale" entsprechend zu kennzeichnen, führt zur Situation, dass Polyesterhersteller zum eigenen Schutz oft maximal denkbare Konzentrationen an TMA deutlich über 0,1 Gewichtsprozent deklarieren, obschon diese Werte in der Praxis selten anzutreffen sind. Würden diese in den Sicherheitsdatenblättern der Polyesterhersteller ausgewiesenen Konzentrationen rein rechnerisch auf das Pulverlackgemisch übertragen, so hätte dies in einigen Fällen eine Kennzeichnung des Pulverlackes zur Folge.



September 2022

Kennzeichnung von Trimellitsäureanhydrid (TMA) in polyesterhaltigen Pulverlacken 3

Gemäß Artikel 6, Absatz 1 der CLP-Verordnung (Verordnung (EG) Nr. 1272/2008) müssen Materialhersteller *"die relevante, verfügbare Information über das Gemisch an sich oder die darin enthaltenen Stoffe ermitteln, um zu entscheiden, ob das Gemisch eine physikalische Gefahr, eine Gefahr für die menschliche Gesundheit oder Umweltgefahren mit sich bringt"*. Die CLP-Verordnung schreibt gemäß Artikel 6, Absatz 2 ferner vor, dass die Hersteller von Materialien *"überprüfen, ob diese Information angemessen, zuverlässig und ggf. wissenschaftlich fundiert ist; und dann diese Information für die Beurteilung der Gefahreninformation benutzen und über die Einstufung entscheiden"*. Somit steht den Pulverlackherstellern in berechtigten Fällen die Möglichkeit offen, auf eine rein rechnerische, auf Sicherheitsdatenblätter der Rohmaterialien für den Lack gestützte Kennzeichnung des Lackes zu verzichten. Wie in Absatz 2 beschrieben, muss dieser Entscheid auf Basis einer zuverlässigen und wissenschaftlich begründeten Methodik erfolgen, zum Beispiel mittels geeigneter Studien oder der Anwendung anerkannter analytischer Methoden.

Wird trotz Einsatz eines gemäß dem Harzhersteller TMA-haltigen Polyesters keine Kennzeichnung von TMA im Pulverlack ausgewiesen, so ist der Pulverlackhersteller dafür verantwortlich, dass diese Annahme gerechtfertigt ist. Es wird daher im Zweifelsfall empfohlen, die Pulverlackhersteller hinsichtlich der Verwendung von TMA-haltigen Polyestern zu kontaktieren. In einigen Anwendungen von Pulverlackabnehmern kann der Einsatz SVHC-haltiger Materialien untersagt sein. Weist ein Pulverlackhersteller TMA in der Kennzeichnung des Lackes aus, so wird eine Kontaktaufnahme ebenfalls empfohlen um zu klären, ob die Notwendigkeit dazu auch wirklich gegeben ist.

Es muss ferner hervorgehoben werden, dass TMA, sollte dieses im zu verarbeitenden Pulverlack überhaupt noch vorhanden sein, während dem Einbrennprozess des Lackes weiter abreagiert. Spätestens nach diesem Verarbeitungsschritt hat der Stoff auch bei der Verwendung von zwingenderweise gekennzeichneten Pulverlacken gemäß der derzeitigen Wissenslage keine Relevanz mehr. Zudem würde nach dem Einbrennvorgang in den Lackfilm hineindiffundierende Luftfeuchtigkeit den Stoff noch weiter abbauen. Es ist aus diesem Grund so gut wie ausgeschlossen, dass ein vernetzter Pulverlackfilm jemals kennzeichnungsrelevante Konzentrationen dieses SVHC-Stoffes aufweist. Eine Gefährdung der Endabnehmer von pulverlackbeschichteten Produkten durch den SVHC-Stoff TMA kann daher faktisch ausgeschlossen werden.