

Sauber in die Dose



Quelle: Mago studio - stock.adobe.com

FARBKONSERVIERUNG // EINE ZUVERLÄSSIGE KONSERVIERUNG VON FARBEN IST FÜR FARBHERSTELLER UNERLÄSSLICH. DIE NEUE GRENZWERTÄNDERUNG FÜR DIE H317-EINSTUFUNG VON MIT (GEMÄSS CLP VERORDNUNG) AB MAI 2020 HABEN EINIGE EINSCHRÄNKUNGEN UND DENKWEISEÄNDERUNGEN ZUR FOLGE. DAS HAUPT- AUGENMERK DIESES ARTIKELS RICHTET SICH DARAUFG, DIE WIRKUNGSWEISE VON BIOZIDEN IN FARBEN UND PRODUKTIONSANLAGEN DARZUSTELLEN UND MÖGLICHKEITEN FÜR MASSNAHMEN ZUR VERBESSERUNG DER KONSERVIERUNG AUFZUZEIGEN.

Timo Schock, Sanitized Preservation

Ab Mai 2020 ist ein Einsatz von MIT (Methylisothiazolinon) in der EU endgültig nicht mehr zulässig – zumindest dann, wenn ein H317-Label und damit der Verkauf an Endkonsumenten in Europa eine Produktein-schränkung darstellt. Mit 15 ppm MIT als maximal erlaubter Konzentration im Endprodukt ist eine zuverlässige und langfristige Topfkonservierung nach derzeitigem technischem Stand ausgeschlossen.

Umwelt- und Gesundheitsaspekte

Ein besonderes Augenmerk sollte bei der Betrachtung der zukünftigen Möglichkeiten zur Topfkonservierung auf der sensibilisierenden Wirkung gegenüber dem Menschen liegen, da diese die höchste Priorität für Einschränkungen seitens der EU Behörden darstellt. Direkt nachfolgend zur potenziellen Gefahr für den Menschen nimmt der Einfluss auf die Umwelt den zweitwichtigsten Stellenwert für behördliche Einschränkungen ein. Doch auch der Verzicht auf Biozid hat enorme Risiken für Mensch und Umwelt. Unbegrenztes und unbekanntes Keimwachstum oder große Mengen an Farbabfall aufgrund von Unbrauchbarkeit sind unmittelbare Konsequenzen von falscher oder unzureichender Konservierung. Es geht darum, das Optimum zu finden, um beide Risiken auf einem Minimum zu senken. Einzelne Biozidwirkstoffe für Farben und andere wässrige Produkte, die sowohl Produkte als auch Produktionslinien uneingeschränkt konservieren (allwirkende Biozidwirkstoffe), sind mit den neuen Regulierungen nicht mehr möglich und fordern mehr technisches Wissen über Mikroorganismen von Farbenherstellern.

Kombinationsprodukte auf dem Vormarsch

Die neue Einschränkung, gültig ab Mai 2020, fördert zunehmend den Einsatz von Kombinationsprodukten, um im Rahmen der gesetzlichen Vorgaben effektiv konservieren zu können. Speziell Zink-Pyrithione (ZPT) und Natrium-Pyrithione (NPT) steigen in ihrer Beliebtheit als Kombinationspartner zu anderen bioziden Wirkstoffen und das nicht ganz zu Unrecht. Durch diese Kombinationen sind Wirkungssteigerungen einzelner Aktivrohstoffe trotz reduzierten Einsatzmengen prinzipiell möglich, auch wenn der „Rundumschlag-Effekt“ (allwirkende Biozide) für diese Produkte geringer ausfällt. In Tab. 1 ist die Wirkungssteigerung des Kombinationsproduktes Zink-Pyrithion und BIT (Benzisothiazolinon) im Vergleich zu reinem BIT mit derselben Menge Wirkstoff zu sehen. Veranschaulicht wird dies durch eine geringere Keimbelastung (0 = keine Keime mehr vorhanden, 4 = hoch kontaminiert) im Kombinationsprodukt wie im Einzelwirkstoff während eines In-Can Challenge Tests nach ASTM 2759-16. In diesem Testverfahren werden wöchentlich Keime zugesetzt und geprüft, ob diese nach sieben Tagen noch aktiv sind. Das Kombinationsprodukt schneidet im Test deutlich besser ab als der Einzelwirkstoff BIT. Diese Ergebnisse zeigen eindeutig, dass der Trend hin zu Kombinationsprodukten seine Berechtigung findet, auch wenn dies eine Preissteigerung im Vergleich zu den Einzelwirkstoffen zur Folge hat. Kombinationsprodukte ermöglichen es zusätzlich, die Schwächen oder gar Wirkungslücken eines einzelnen Biozidwirkstoffs zu kompensieren, sodass alle potenziellen Keime ausreichend und effektiv abgedeckt sind. Die Luftraumkonservierung (leerer Raum in einer Farbverpackung) bleibt trotz neuesten Entwicklungen weiterhin eine Herausforderung. Der Wandel hin zu weniger reaktiven Wirkstoffen bedeutet daher umso mehr, dass Farbenhersteller das Prozessmanagement und die allgemeine Werkshygiene auf diesen fehlenden Schutzeffekt einstellen müssen. Letztendlich sind Konservierungsmittel nicht für eine Desinfektion zuständig, auch wenn dies in der Vergangenheit oft der Fall war, sondern sollen einen langfristigen Schutz für das Produkt sicherstellen. Je gezielter sich das Biozid dem langfristigen Produktschutz widmen kann, desto weniger Einsatzmenge und Reaktivität ist von einem Biozid gefordert.

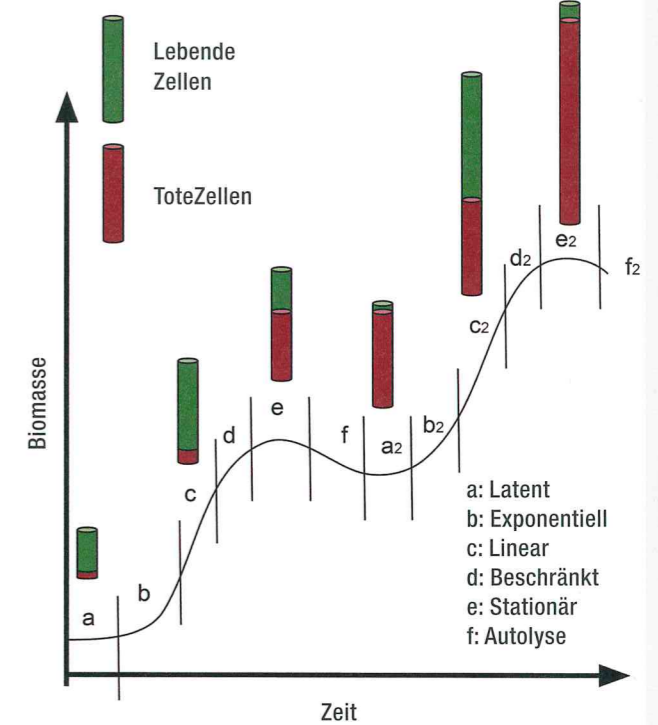


Abb. 1 // Wachstumszyklen von Mikroorganismen in nicht ausreichend geschützter Farbe; die Gesamtmenge an Biomasse nimmt mit jedem Zyklus stark zu und bietet eine optimale Grundlage für neu eingetragene Keime zum Wachstum; dargestellt sind zwei Zyklen, welche sich beliebig häufig wiederholen, wenn kein ausreichender Schutz vorhanden ist.

Ergebnisse auf einen Blick

- Das Ziel, H317-Label-Frei zu sein, kann nur erreicht werden, wenn Biozid- und Farbersteller sich gemeinsam Know-how über das Thema Produkt-Konservierung aneignen und voneinander lernen.
- Kombinationsprodukte sind eine gute Möglichkeit, um Limitierungen mit einem zuverlässigen Schutz im Bereich der Topfkonservierung einzuhalten.
- Das Ziel einer guten Produktkonservierung wird am besten durch eine Kombination aus dem richtigen Produkt und den richtigen Hygienemaßnahmen erreicht.
- Produktionshygiene und Hygiene-Audits sind ein elementarer Bestandteil von zukünftigen Konservierungskonzepten.
- Dry-Film-Biozide verlangsamen hauptsächlich das Wachstum von Pilzen und Algen, während In-Can-Biozide gezielter gegen Bakterien und Pilze vorgehen. Spezielle Hygiene- und Medizinprodukte zielen auch im Dry-Film-Bereich auf Bakterien ab.

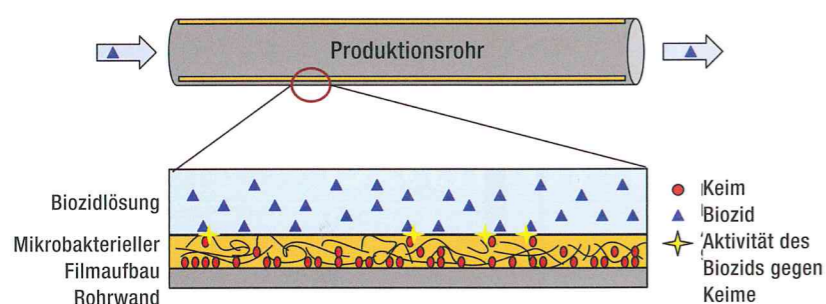


Abb. 2 // Typische Rohrleitung in einer Produktion mit Mikrofilm-Aufbau, dargestellt während des Reinigungsprozesses mit Biozid in Lösung, lediglich frei zugängliche Mikroorganismen können durch das Biozid erreicht und abgetötet werden, tieferliegende Mikroorganismen bleiben im Film und werden weiterhin langsam in die durchlaufende Farbe migrieren und diese mit einem konstanten Keimeintrag belasten.

Kleinere Mengen an Biozid haben nicht nur Umwelt-, Sicherheits- und Kosten-Vorteile, sondern nehmen auch weniger Einfluss auf die technischen Parameter der Farbe.

Verhalten von Mikroorganismen in und auf Farbe

Technisch gesehen gibt es vier Kategorien von Mikroorganismen, welche einen negativen Einfluss auf die Farbe nehmen können: Bakterien, Hefen, Pilze und Algen. Wässrige Farbe und ihre Lagerbedingungen bieten die vier prinzipiell notwendigen Bedingungen für Bakterien-, Hefe und Pilz-Wachstum: Feuchtigkeit, Wärme, Nahrungsquelle und Zeit. Diese Bedingungen sind je nach Keim-Typ und Umgebung um weitere Bedingungen zu ergänzen. Sie geben jedoch eine grundlegende Idee, warum gerade Farbe die optimale Wachstumsgrundlage für Mikroorganismen bietet. Entfernt man mindestens eine dieser vier Bedingungen, oder stellt eine absolut keimfreie Farbe sicher, kann kein Keim-Wachstum stattfinden. Biozide ermöglichen es, Farben unter optimalen Keimwachstums-Bedingungen herzustellen, zu lagern und zu verarbeiten, ohne dass eine Kontamination auftritt.

Bakterien, Hefen und Pilze vermehren sich unter optimalen Bedingungen exponentiell in nur sieben Stunden von einer Zelle auf bis zu eine Million Zellen [3]. Dies führt ohne Schutz innerhalb kürzester Zeit zum Totalausfall der Farbe. Der Totalausfall zeigt sich in der Regel durch starke Viskositätsveränderungen, Geruchsbildung oder Farbveränderungen und sorgt dafür, dass die Farbe nicht mehr verwendet werden kann. Die Verwendung

von kontaminierter Farbe für Anstriche führt zum Eintrag von Keimen (Bakterien/Pilzen) in z.B. Innenräume und bringt damit ein unkontrollierbares Risiko von Gesundheitsgefährdungen und Material-Versagen (Bauschäden durch Schimmel) mit sich.

Eine gutaussehende oder -riechende Farbe lässt nicht automatisch Rückschlüsse auf den Grad der Kontamination zu. Häufig ist lediglich die Anzahl oder die Art des Keims für die entsprechenden Symptome verantwortlich und kann von Fall zu Fall variieren. Speziell Bakterien haben die Eigenschaft, in Zyklen zu wachsen, da sie sich selbst von den eigenen, abgestorbenen Zellen optimal ernähren können (Abb. 1) [2]. Sind genug Bakterien abgestorben, so gibt es wieder mehr Nahrung für neue Keime und das Risiko einer Kontamination steigt mit jedem neuen Eintrag. Diese Eigenschaft sorgt für Kontaminationsrisiken, welche zyklisch auftreten und die Lagerstabilität bei nicht ausreichender Konservierung auf wenige Tage bis Wochen verkürzen. Daher gilt es, die exponentielle Wachstumsphase im Produkt zu meiden, damit das Konservierungsmittel effizient arbeiten kann. Das Ziel ist es, die technischen und ästhetischen Eigenschaften einer Farbe über die gesamte Lieferkette bis hin zur Anwendung, zu schützen. In den meisten Fällen ist das Konservierungsmittel ein unsichtbarer, aber sehr wichtiger Bestandteil der Formulierung.

Für getrocknete Farben gelten im Prinzip die gleichen vier Mindestanforderungen für Keimwachstum. Im Unterschied zur flüssigen Farbe werden diese vier Bedingungen nicht durch die Farbe selbst, sondern durch entsprechende Umgebungsbedingungen hervorgerufen und sind meist nur zyklisch

gegeben. Daher sind andere Wirkstoffe, wie z.B. Diuron und IPBC, anstatt BIT oder MIT gefordert. Diese verlangsamen die Wachstumsgeschwindigkeit von Mikroorganismen in trockenen Filmen. In getrockneten Farbfilmen treten vor allem Pilz- und Algenwachstum auf. Bakterienwachstum spielt im Materialschutz eher eine untergeordnete Rolle und beschränkt sich zumeist auf medizinische Anwendungen und den Hygiene Bereich. Algen erfordern zur Vermehrung zusätzlich Sonnenlicht und sind daher nur im Außenbereich vorhanden. Dry-Film-Biozide sind von den neuen CLP Änderungen des Wirkstoffes MIT nicht betroffen.

Wirkungsweise von Bioziden in Anlagen

Biozide sind zum größten Teil oberflächenaktive Substanzen und dringen nicht oder nur wenig durch geschlossene oder feste Schichten, um zu wirken. Wenn mikrobieller Befall im flüssigen oder festen Zustand einer Farbe dem Biozid nicht einfach zugänglich ist, kann keine optimale Wirkung erreicht werden. Findet beispielsweise ein Schichtaufbau in Anlagen, Behältern oder Rohrleitungen durch Farbe, alte Verkeimungen oder andere Ablagerungen statt, so kann das Biozid nur an der Oberfläche dieses Schichtaufbaus wirken. Eingeschlossene, tieferliegende und noch aktive Mikroorganismen werden nicht oder nur schwer vom eingesetzten Biozid beseitigt (Abb. 2). Diese, stark diffusionsgesteuerte, physikalische Gegebenheit macht eine Anlagenreinigung in regelmäßigen Abständen zwingend erforderlich, um Produktionsanlagen frei von Verkeimung zu halten. Gelingt es nicht, diese Verkeimung der Produktionsanlage unter Kontrolle zu bekommen, so findet ein kontinuierlicher Keimeintrag in neue Produkte während der Kontaktzeit mit Rohrleitungen und Produktionsumgebung statt [1]. Abb. 3 zeigt ein Beispiel von mikrobiellem Filmaufbau in einer Rohrleitung infolge ungenügender Reinigung.

Richtige Prozessführung und Hygiene-Audits

Biozide helfen, den Keimgehalt konstant auf einem sehr tiefen Niveau zu halten, sodass trotz optimaler Wachstums Umgebung keine Ausbreitung der während des gesamten Lebenszyklus eingetragenen Keime stattfindet. In Hygiene-Audits werden gezielt Muster aus einer Produktion gezogen, um mithilfe von mikrobiologischen Untersuchungen ein mikrobiologisches Profil von der Produktion zu erstellen. Hygiene-Audits werden ein immer wichtigerer Bestandteil für ein erfolgreiches System Management. Die richtige Prozessführung und die konsequente Umsetzung von Hygiene-Audits helfen, den Eintrag an

Save the date

www.european-coatings.com/cepe



CEPE

Annual Conference & General Assembly

30 September – 2 October 2020

Madrid, Spain

Parallel Sessions on:

- Decorative Coatings
- Industrial Coatings



Abb. 3 // Extremfall von Schichtaufbau innerhalb einer Rohrleitung infolge unzureichender Reinigung; die Schicht bietet zu jedem Zeitpunkt die besten Bedingungen für Mikroorganismen zum Überleben und sich vermehren; ein kontinuierlicher Keimeintrag in durchfließende Produkte ist in diesem Zustand, trotz Spülen mit einer Biozidlösung, nicht mehr zu vermeiden.

Keimen signifikant zu reduzieren. Gerade bei niedrigen Einsatzmengen und weniger reaktiven Bioziden, kommt es auf zwei Dinge wesentlich an:

- eine rechtzeitige Konservierung (bereits zum Anfang der Produktion), um Keimeinträgen aus dem Prozess kein Wachstum zu ermöglichen und
- die Vermeidung von Kontamination durch Prozesse und Rohstoffe, um die eingesetzte Biozidmenge nicht zu überfordern.

Damit Hygiene kein Zufallsprodukt wird, ist eine regelmäßige Kontrolle der Anlagen- und Rohstoff-Hygiene notwendig. Für die Kontrolle gibt es verschiedene Möglichkeiten:

- Die am weitest verbreitetste Methode ist der Einsatz von Dip-Slides, welche relativ preiswert sind und drei bis fünf Tagen Antwortzeit benötigen.
- Eine schnellere und genauere Methode zur Keim-Kontrolle bedient sich der Messung des ATP-Gehalts in Anlagenteilen, Rohstoffen und Endprodukten.

Die zweite Messung ist etwas teurer als mit Dip-Slides, bietet jedoch die einzigartige Möglichkeit, bereits nach fünf Minuten eine genaue Aussage über die Intensität der Verkeimung zu treffen. Durch die stark verkürzte Reaktionszeit zwischen Probenentnahme und Messresultate der Verkeimungsintensität ist eine deutlich bessere Prozesskontrolle möglich. Rohstoffe können beispielsweise freigeprüft werden, bevor sie in Tanklager oder gar Produktionen gelassen werden. Zusätzlich können Rohstoffe oder Produkte gerettet werden, die gerade damit beginnen, ein zunehmendes Keimwachstum zu erfahren. Keimeinträge durch Rohstoffe ist einer der kritischsten Punkte von Farbkonservierung, da die Keime meistens lange Zeit haben, sich zu entwickeln, bevor eine Nachkonservierung durch die Verarbeitung zu Farbe stattfindet. Es ist sinnvoll, mindestens einmal im Jahr ein Hygiene-Audit mit dem Biozidlieferanten durchzuführen, auch wenn eine solide Prozess-Kontrolle implementiert ist.

Resistenzen und wechselnde Konservierung

Trotz aller produktspezifischer Optimierungen der Konservierung sollte eine zweite Konservierungsmöglichkeit für einen Wechsel vorhanden sein. Typischerweise entwickeln sich die Organismen weiter und kön-

Tab. 1 // Vergleich BIT als Einzelwirkstoff zu einem Kombinationsprodukt aus Zink-Pyrithion (ZPT) und BIT bei jeweils 100 ppm Gesamtwirkstoff (0 = frei von Kontamination, 4 = hoch kontaminiert) in einem In-Can-Challenge-Test nach ASTM D2574-16.

In-Can-Challenge-Test nach ASTM D2574-16	BIT-Produkt	BIT- + ZPT-Produkt
	100 ppm BIT	50 ppm BIT 50 ppm ZPT
Bakterien Woche 1	2	0
Bakterien Woche 2	2	0
Bakterien Woche 3	2	0
Bakterien Woche 4	2	0
Pilze Woche 1	1	0
Pilze Woche 2	0	0
Pilze Woche 3	0	0
Pilze Woche 4	1	1

nen Resistenzen gegen das eingesetzte Biozid über längere Zeiträume entwickeln. Dieses Problem betrifft hauptsächlich den Bereich Topfkonservierung und Anlagenhygiene. Um also optimal aufgestellt zu sein, empfiehlt es sich, langfristig mit zwei Konservierungslösungen zu arbeiten. Im konkreten Beispiel wäre eine BIT- + Bronopol-Kombination ein potenzieller Austauschpartner, um eine BIT- + Zink-Pyrithion-Lösung zu ersetzen. Diese Optionen müssen in enger Abstimmung mit dem Biozidhersteller vorangehend evaluiert werden und sind produktspezifisch unterschiedlich.

Literatur

- [1] Sauer, Frank: Microbiocides in Coatings. Vincentz Network, 2017
- [2] Bailey, Regina: Phases of the Bacterial Growth Curve. <https://www.thoughtco.com/bacterial-growth-curve-phases-4172692> (Stand 16.03.2020)
- [3] Bacterial Replicators. <http://members.optusnet.com.au/exponentialist/Bacteria.htm> (Stand 02.03.2020)

TIMO SCHOCK

Jahrgang 1992, studierte Chemieingenieurwesen Farbe und Lack an der Hochschule Esslingen und anschließend Polymer Technologies an der Hochschule Aalen. Von 2017 bis 2019 beschäftigte er sich mit der Entwicklung von wässrigen Farben und Lacksystemen, erst bei der Firma Feyco und später bei Teknos Liechtenstein. Seit 2019 übernahm Timo Schock die technische Leitung der Firma Sanitized Preservation AG im Bereich Konservierung von wässrigen Systemen.

Mehr zum Thema!



109 Ergebnisse für Biozide!
Jetzt testen: www.farbeundlack.de/360



„Keine aufkommenden Engpässe“

INTERVIEW // BEDARF AN AUSGANGS-ROHSTOFFEN FÜR BIOZIDE WIRKSTOFFE STEIGT.

TIMO SCHOCK
Sanitized Preservation AG



Bei welchen bioziden Wirkstoffen befürchten Sie langfristig einen Engpass?

Einige Ausgangsrohstoffe für z.B. Zink Pyrithion und BIT werden hauptsächlich in einem oder zwei Ländern auf der Welt hergestellt. Dies hat eine hohe Abhängigkeit, speziell vom chinesischen Markt zur Folge und stellt die Lieferkette bei politischen oder außerordentlichen Ereignissen, schnell auf die Probe. Mit der Neueinstufung von MIT im Mai 2020 wird der Bedarf dieser Rohstoffe mit Sicherheit nochmals steigen. Bei der Abdeckung des steigenden Bedarfes sehen wir, rein anhand der vorhandenen Kapazitäten, keine aufkommenden Engpässe.

Erwarten Sie in absehbarer Zeit die Entwicklung komplett neuer Biozidwirkstoffe?

Die BPR schafft mit den derzeitigen Rahmenbedingungen nicht die optimalen wirtschaftlichen Voraussetzungen für eine Neuentwicklung

von Biozidwirkstoffen. Daher gehe ich derzeit eher von einer verhaltenen Vorgehensweise vieler Hersteller zur Entwicklung neuer Wirkstoffe aus.

Was sind die Vor- und Nachteile der ATP-Methode zur Keim-Kontrolle?

Ein elementarer Vorteil der ATP-Methode ist die Zeitersparnis. Da Sie aufgrund des schnelleren Ergebnisses bereits nach fünf Minuten anstatt nach drei Tagen (Dipslides) eine geeignete Maßnahme einleiten können, sparen Sie wertvolle Zeit. Ein Nachteil ist, dass nur quantitative Aussagen getroffen werden können und keine Details zur Art der Verkeimung ersichtlich sind.

// Kontakt: timo.schock@sanitized.com
Das Interview führte Kirsten Wrede.

FARBEUNDLACK // BIBLIOTHEK

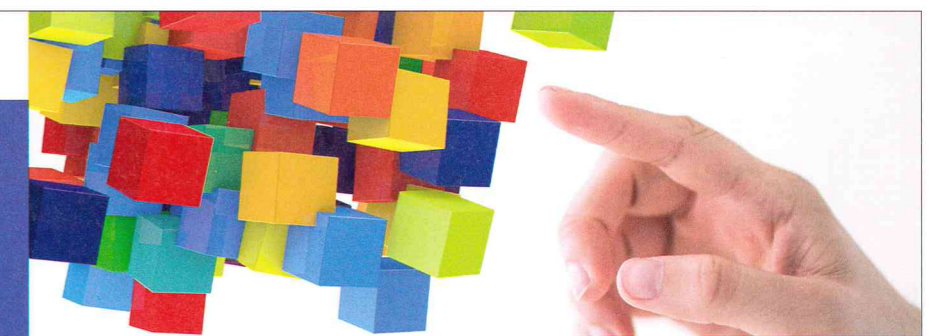


Filmbildung
2., überarbeitete Auflage //
von Peter Mischke & Bernd Strehmel
2018 // 240 Seiten // gebunden
159 € // Bestell-Nr. 20579
Als eBook mit Bestell-Nr. 20580



JETZT BESTELLEN:
www.farbeundlack.de/shop
bestellung@vincentz.net

← *Blick ins Buch*



Filmbildung

VON PETER MISCHKE & BERND STREHMEL //
2., ÜBERARBEITETE AUFLAGE

Von Applikationsarten und physikalischen Aspekten der Trocknung über polymer- und physikochemisch orientiertes Basiswissen bis hin zu grundlegenden Filmbildeprinzipien: In der zweiten, überarbeiteten Auflage greift Peter Mischke nun gemeinsam mit Bernd Strehmel alle facettenreichen Aspekte der Filmbildung auf. Das leicht verständliche Werk richtet sich gezielt an Studierende, Ein- und Umsteiger sowie Fachleute der Beschichtungsstoffindustrie und überzeugt neben wertvollen Vertiefungen vor allem mit aktuellen Themen!

Auch als eBook erhältlich!



VINCENTZ

Vincentz Network // Postfach 6247 // 30062 Hannover // Deutschland // T +49 511 9910-033 // F +49 511 9910-029