

Grundlagen der Gebindekonservierung

Biozide sicher verwenden. Vor Gebrauch stets Kennzeichnung und Produktinformation lesen.



company confidential

THOR GMBH

Landwehrstraße 1 · 67346 Speyer · GERMANY

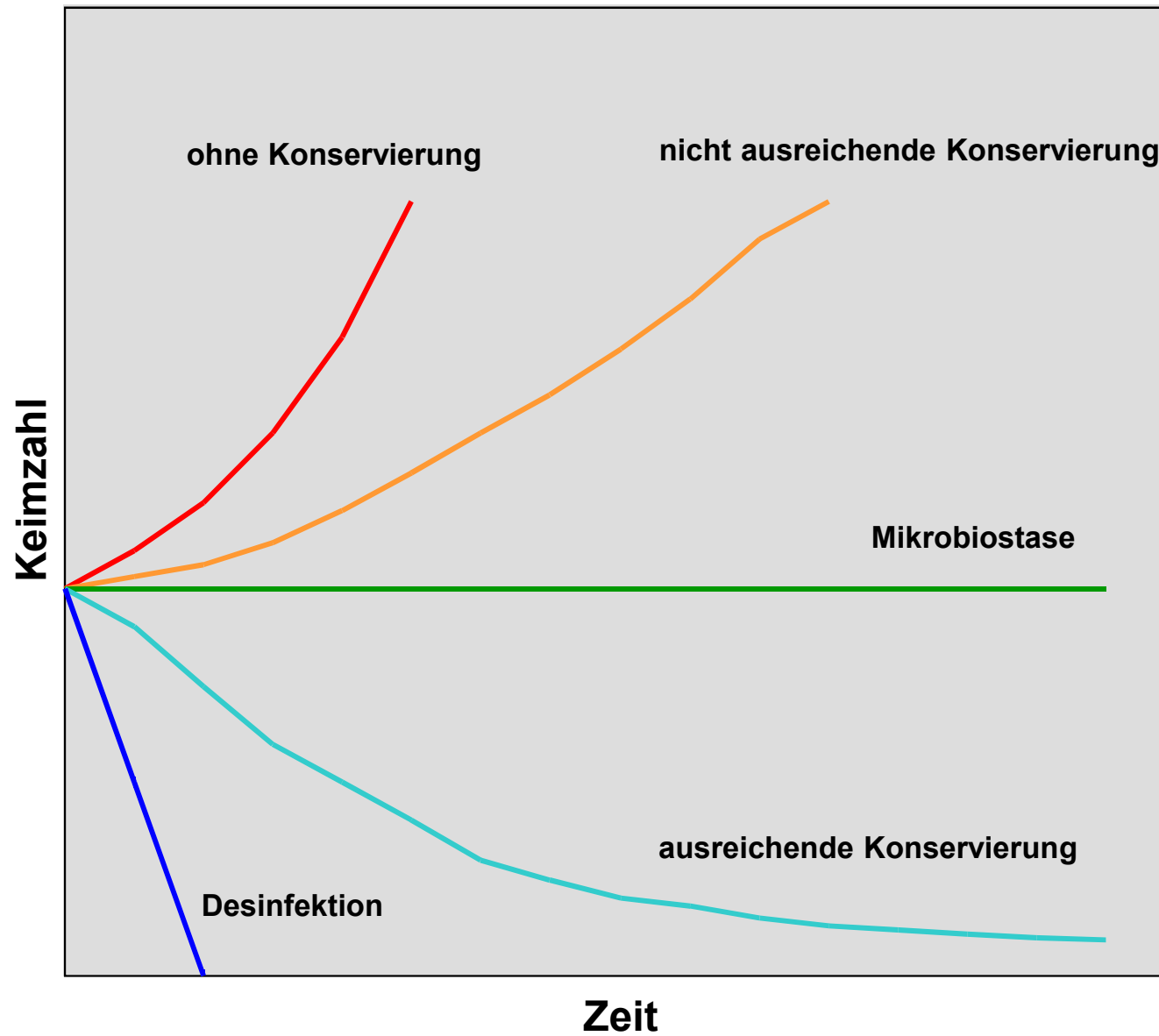
Tel.: 06232 636-0 · Fax.: 06232 636-111

E-Mail: info@thor.com · www.thor.com

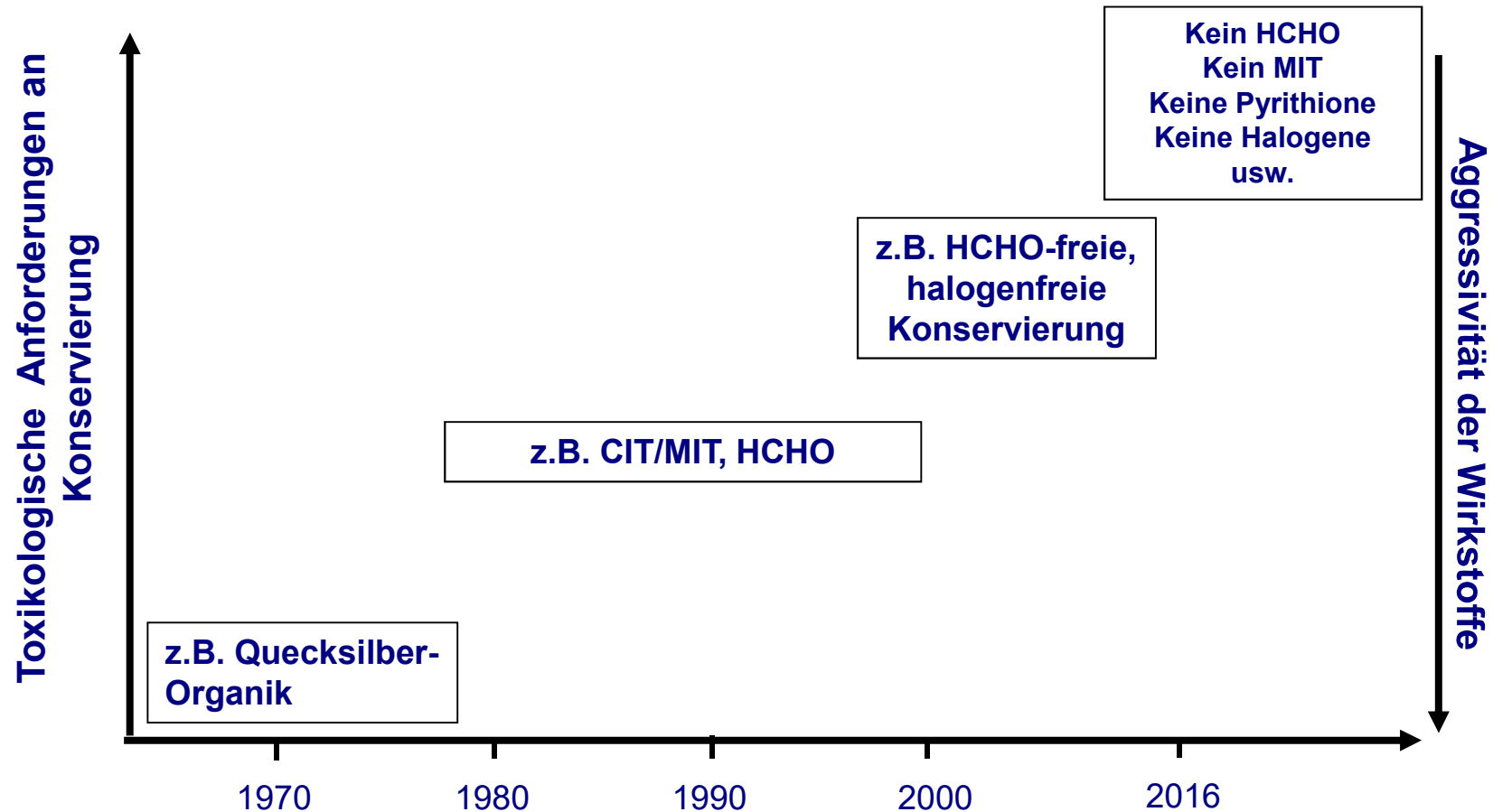
Die Gebindekonservierung schützt wasserbasierte Systeme langfristig vor Befall durch Bakterien, Schimmelpilze und Hefen während der Lagerung !

Dazu werden Konservierungsprodukte (Biozide) ausgewählt und der Rezeptur in ausreichender Menge zugegeben.

Die Einsatzkonzentrationen werden durch mikrobiologische Belastungstests ermittelt.



Trend zur milderer Konservierung



- Breites Wirkspektrum
- Hohe Wirksamkeit bei geringer Humantoxizität
- Geringe Flüchtigkeit
- Inertes Verhalten gegenüber Rezepturbestandteilen
- Ausreichende Stabilität gegenüber
 - * chemischen Einflüssen: z. B. Hydrolyse, Rezepturbestandteilen
 - * physikalischen Einflüssen: z. B. Temperatur
- Chlorphenolfreiheit
- Schwermetallfreiheit
- Formaldehydfreiheit
- Keine AOX-Belastung
- Günstiges Persistenzverhalten (gute Abbaubarkeit)
- Hohe Wirtschaftlichkeit

Elektrophile Agentien

Aldehyde

Formaldehyd
Formaldehyddepot
Glutardialdehyd
Glyoxal

Aktivierte
Halogenverbindungen

Bromnitropropandiol
Chloracetamid
Dibromdicyanobutan
Dibromnitrilopropionamid

Isothiazolinone

Methyl-/Chlormethyl-
isothiazolinon (MIT/CIT)
Methylisothiazolinon (MIT)
Benzisothiazolinon (BIT)
Methylisothiazolinon/Benz-
isothiazolinon (MIT/BIT)
Octylisothiazolinon (OIT)

Membranaktive Substanzen

Alkohole

Benzylalkohol
Phenoxyethanol

Schwach lipophile Säuren

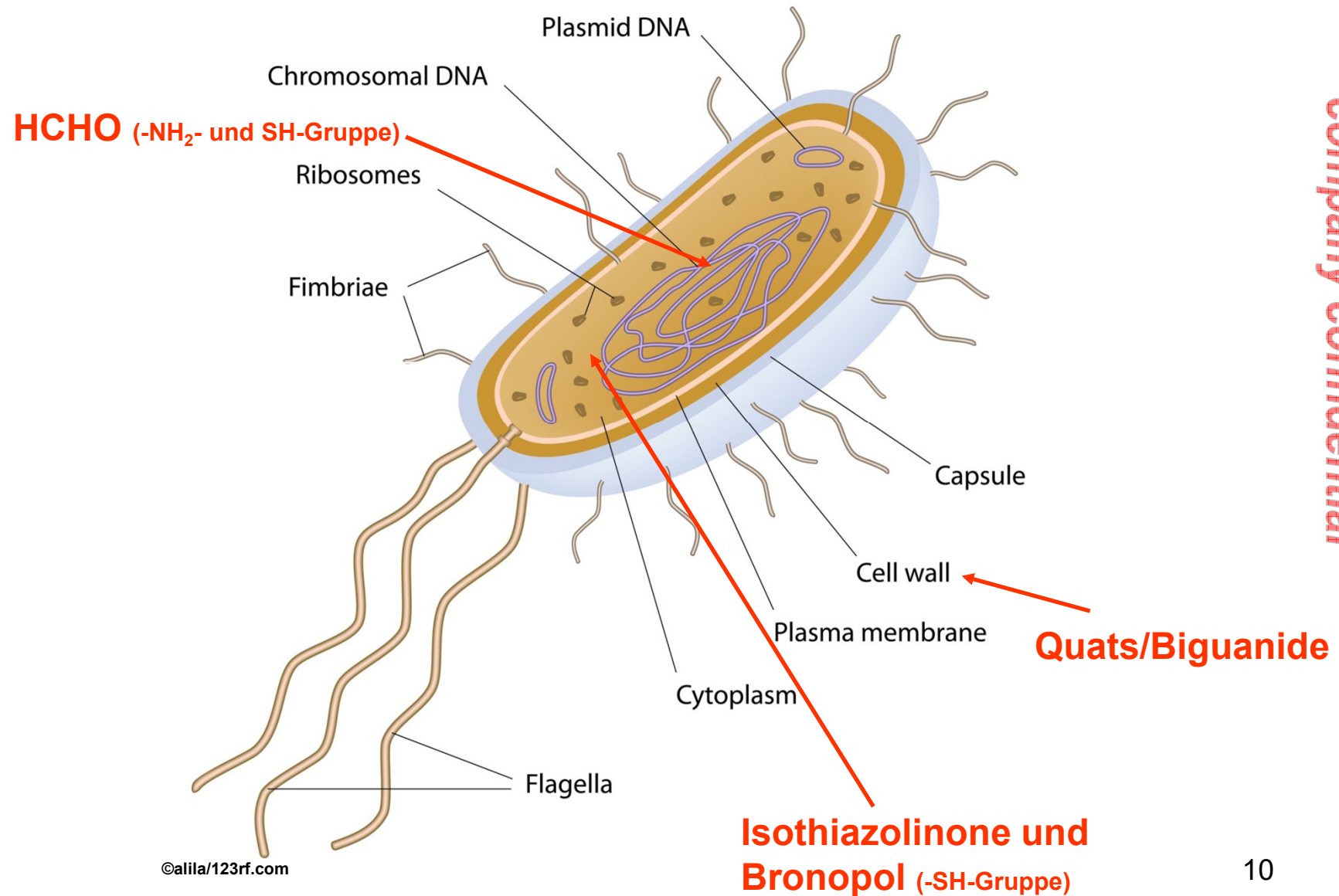
Benzoessäure
Sorbinsäure

Kationaktive
Substanzen

Quats, z.B.
Benzalkoniumchlorid
Guanidine z.B.
Polyhexamethylenbiguanid

- Chlormethylisothiazolinon/Methylisothiazolinon (CIT/MIT 3:1)
- Methylisothiazolinon (MIT)
- Benzisothiazolinon (BIT)
- Methylisothiazolinon/Benzisothiazolinon (1:1)
- Formaldehyd und Formaldehyd-Donatoren
- Bronopol
- Dibromnitrilopropionamid
- Pyrithione (Zink, Natrium)
- Octylisothiazolinon

- CIT inhibiert 4 beteiligte Enzyme:
 - NAD Dehydrogenase
 - Pyruvat Dehydrogenase
 - α -Ketoglutarat Dehydrogenase
 - Succinat Dehydrogenase



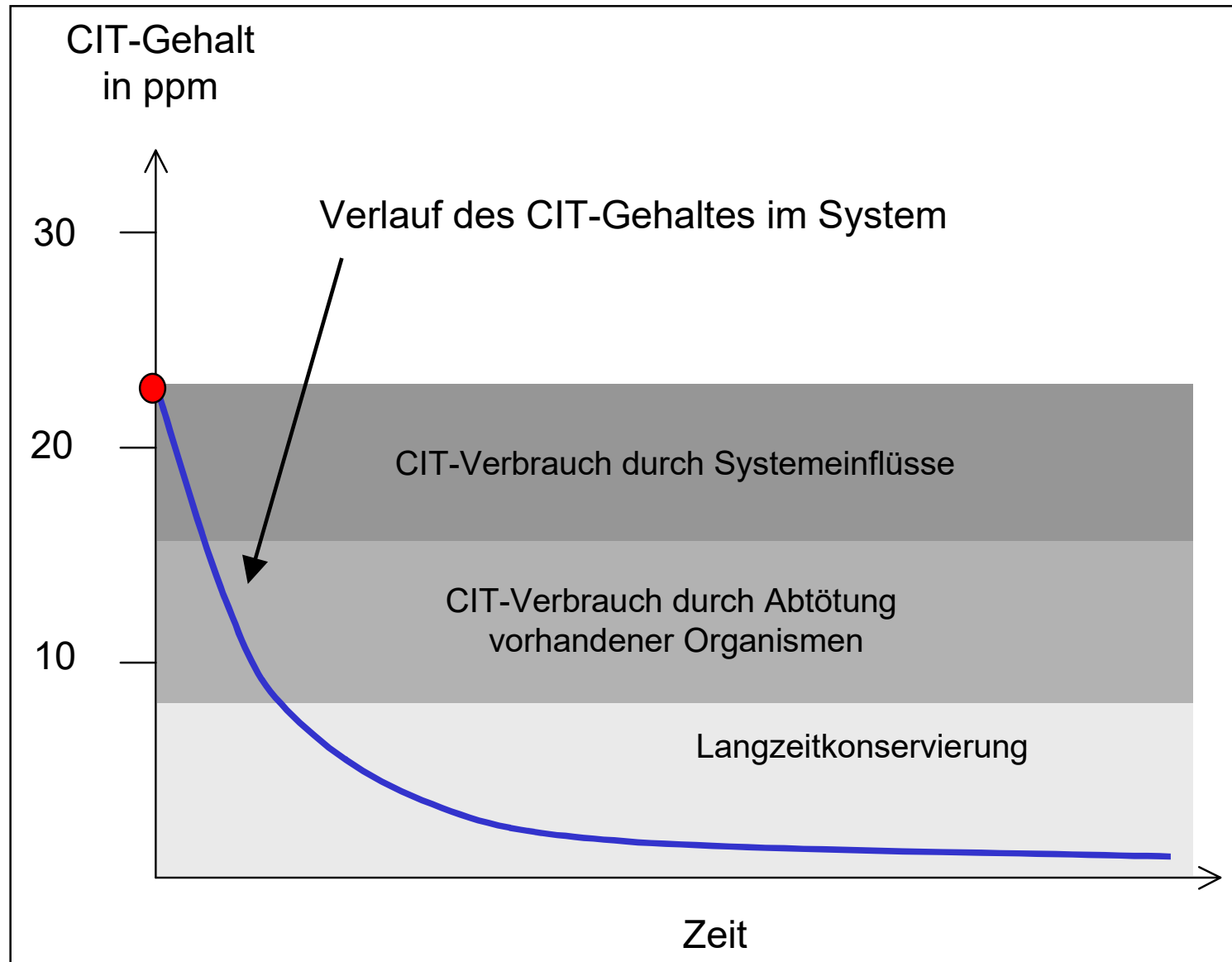
company confidential

Chlormethylisothiazolinon/Methylisothiazolinon (3:1) CIT/MIT bzw. CIT (ACTICIDE® MV bzw. MV 1)

- Breites Wirkungsspektrum gegen Bakterien, Schimmelpilze und Hefen
- Kleine Konzentrationen bereits wirksam
- Wirkung begründet sich auf der hohen Reaktivität von CIT, schnelle Wirkung
- Hohe Instabilität, rascher Zerfall bei alkalischem pH, temperaturempfindlich, sehr hohe Beeinflussung durch Rezepturkomponenten
- Keine Langzeitwirkung, Überdosierung als Kompensation nötig
- CIT ist sehr stark sensibilisierend, Kennzeichnung H317 ab 15 ppm CIT/MIT (3:1)
- In vielen technischen Anwendungen ist eine kennzeichnungsfreie Konservierung allein auf Basis CIT/MIT nicht realisierbar. MIT-freies CIT für Produktionsprozesse.

Kompensation der Instabilität von CIT (früher)

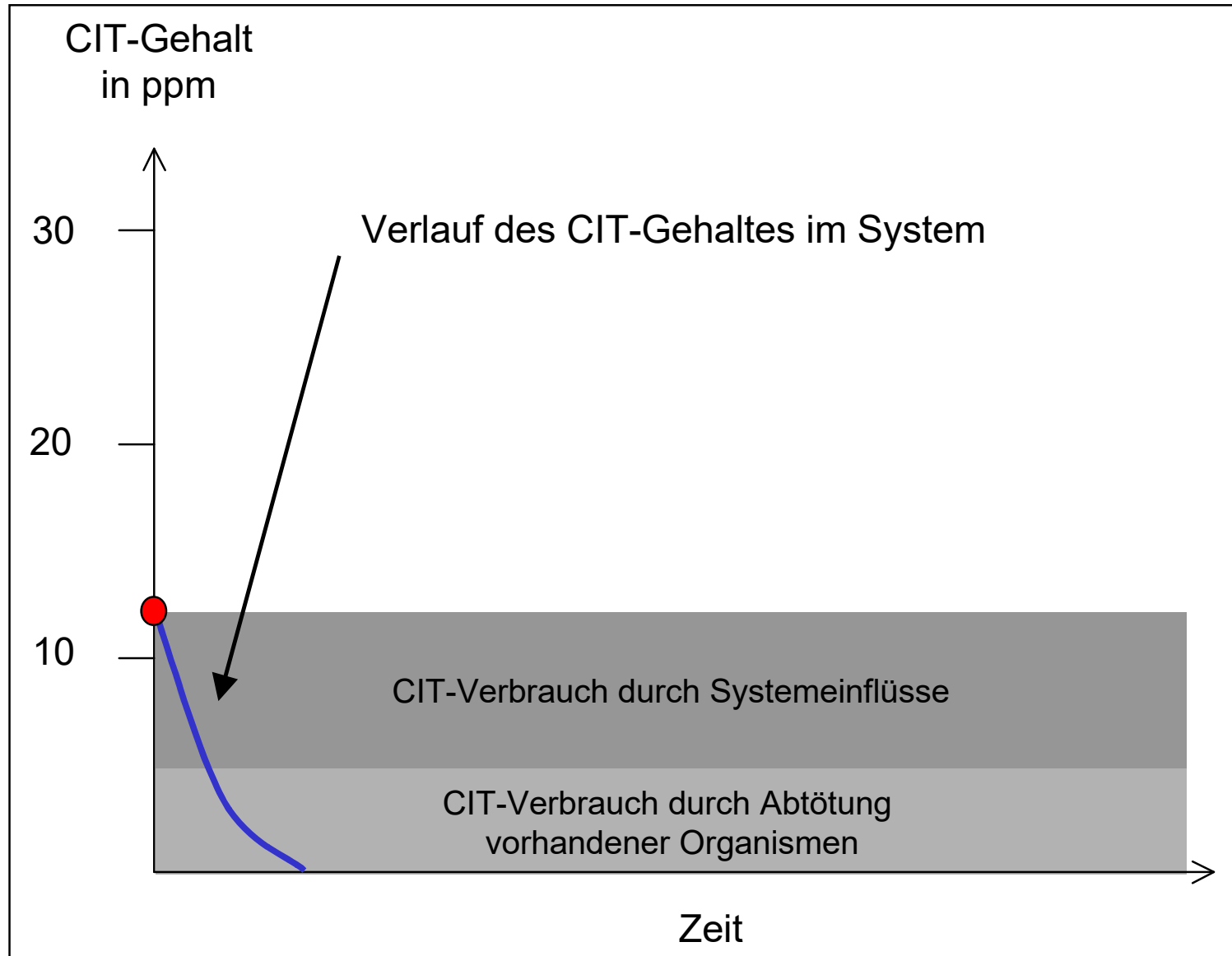
THOR



company confidential

Heute: Reduzierung auf 11,25 ppm CIT

THOR



company confidential

MIT (z.B. ACTICIDE® M 10S)

- Unvollständiges Wirkspektrum, hauptsächlich bakterizid wirksam, Wirkung gegen Schimmelpilze und Hefen schwach
- Weniger reaktiv, daher höhere Konzentrationen im Vgl. zu CIT erforderlich
- Sehr gute Stabilität bei alkalischen pH-Werten, bei höherer Temperatur und gegenüber Rezeptureinflüssen
- Sehr gute Langzeitstabilität
- In der Vergangenheit H317 ab 1000 ppm. Durch neues SCL (Specific Concentration Limit) wurde durch die RAC (Comittee for Risk Assessment) ein H317 beginnend mit 15 ppm vorgeschlagen (Konsumentenprodukte).
- In den meisten technischen Anwendungen ist eine Konservierung allein auf Basis MIT nicht mehr realisierbar

Situation Einstufung MIT

- RAC (Risc Assessment Comitee) hat sich auf einen SCL (Specific Concentration Limit) von 15 ppm MIT als Skin Sens. 1 (Kennzeichnung H317) festgelegt
- Die Umsetzung wird ab dem 01.05.2020 gültig
- Eine Nutzung im gewerblichen und privaten Bereich ist weiterhin möglich.
- **FOLGEN:**
- Gebindekonservierung wird dann ohne ein reines, effektives und stabiles Bakterizid auskommen müssen.
- Alternativen gibt es, die jedoch meist milder (schwächer) sind.
- Für die Rohstoffkonservierung/“Anlagenkonservierung“ bietet sich ein neues innovatives Konzept an:

SCT / ACTICIDE® C 1 Technologie

Neues Konservierungsmittelkonzept

Ermöglicht eine milde Konservierung ohne MIT & CIT / MIT und ohne andere emissionsrelevante Biozide unter Beibehaltung einer soliden & sicheren mikrobiologischen Plattform



Reines CIT
KEIN MIT

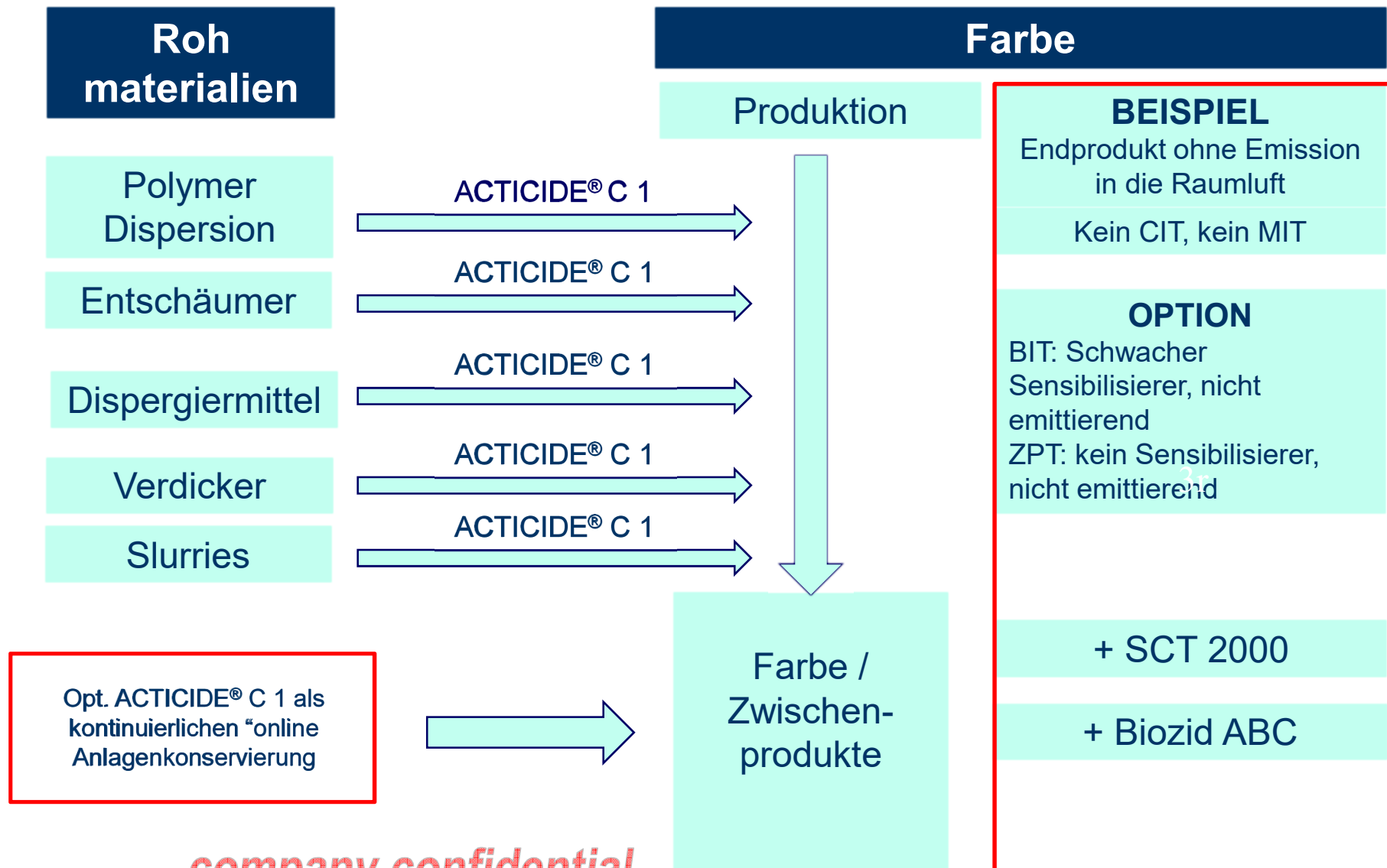
CIT Eliminierung durch
Selective CIT Termination
Technologie (SCT)



company confidential

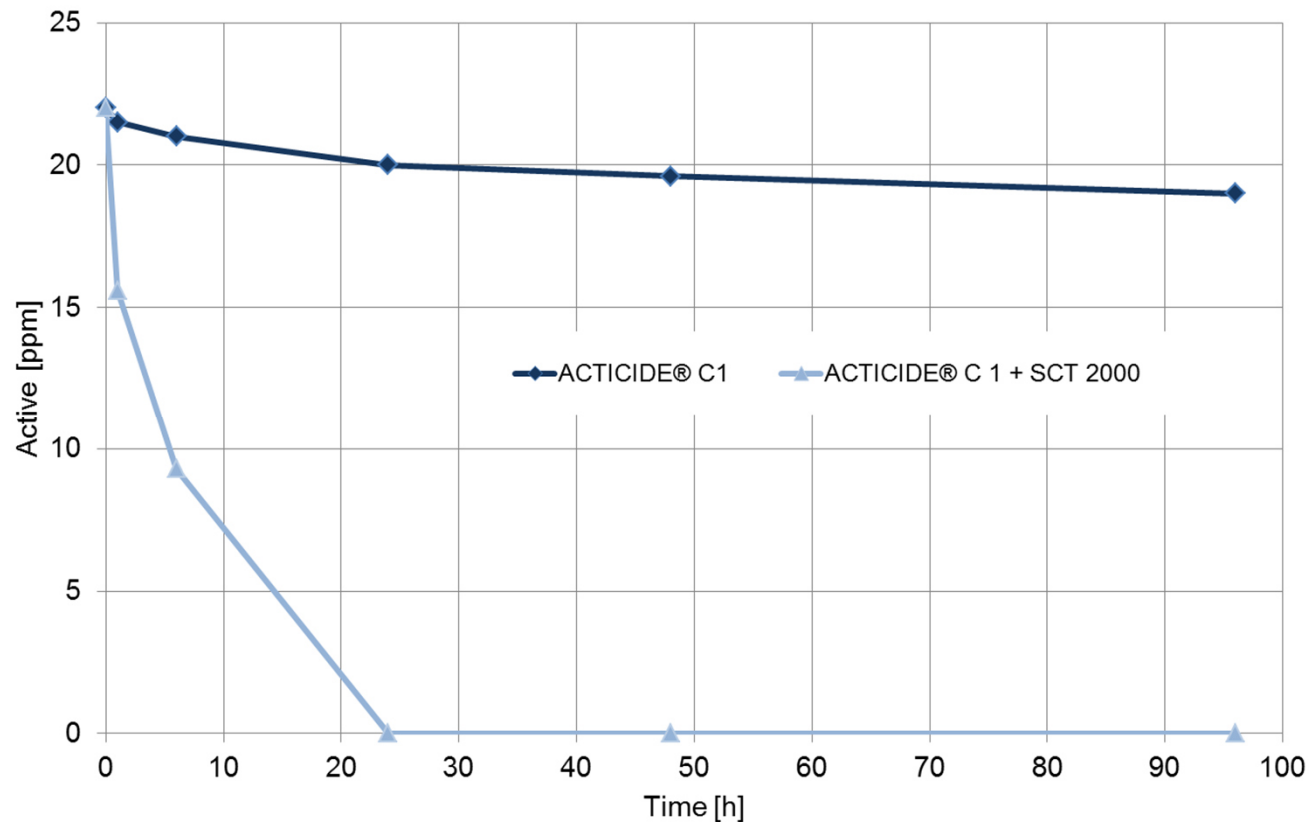
SCT + ACTICIDE® C 1: Spezielle Konservierungskonzepte

THOR



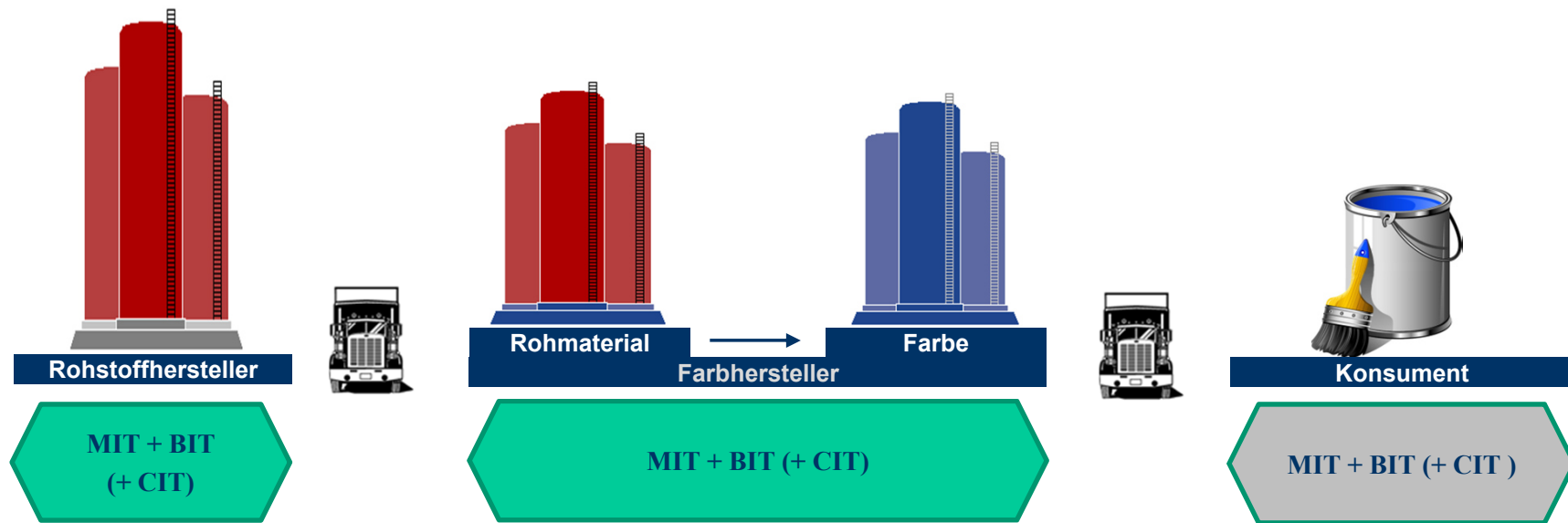
company confidential

CIT Eliminierung in einer Farbe durch SCT Technologie



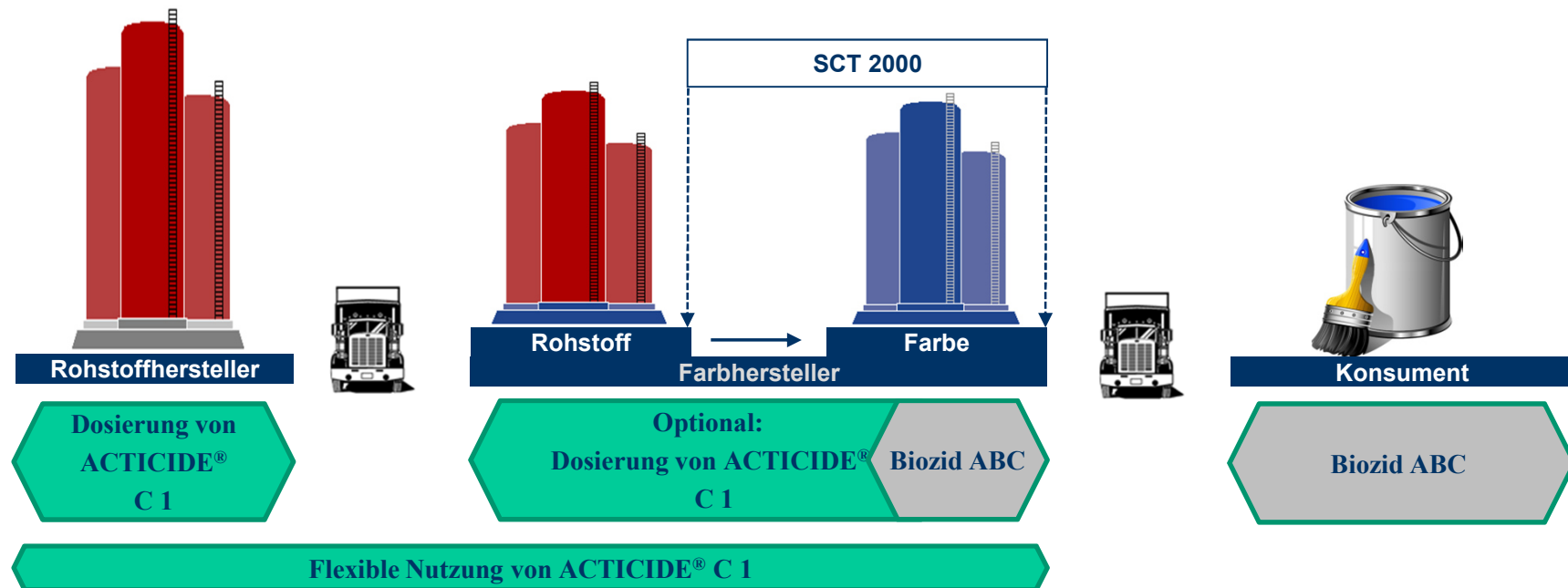
company confidential

Gekoppelte Konservierungsstrategien



company confidential

Neu: Nicht gekoppelte Konservierungsstrategien



- Hoch reaktive und effektive Chemie mit vollständigem Wirkspektrum
- Vollständige Eliminierung durch SCT, kein AOX, keine kritischen Abbauprodukte, kein HCHO
- Mehrfachdosierungen in Rohmaterialien, Intermediaten und Endprodukten möglich.
- Milde und stabile Konservierung
- Frei von MIT & CIT
- ...

company confidential

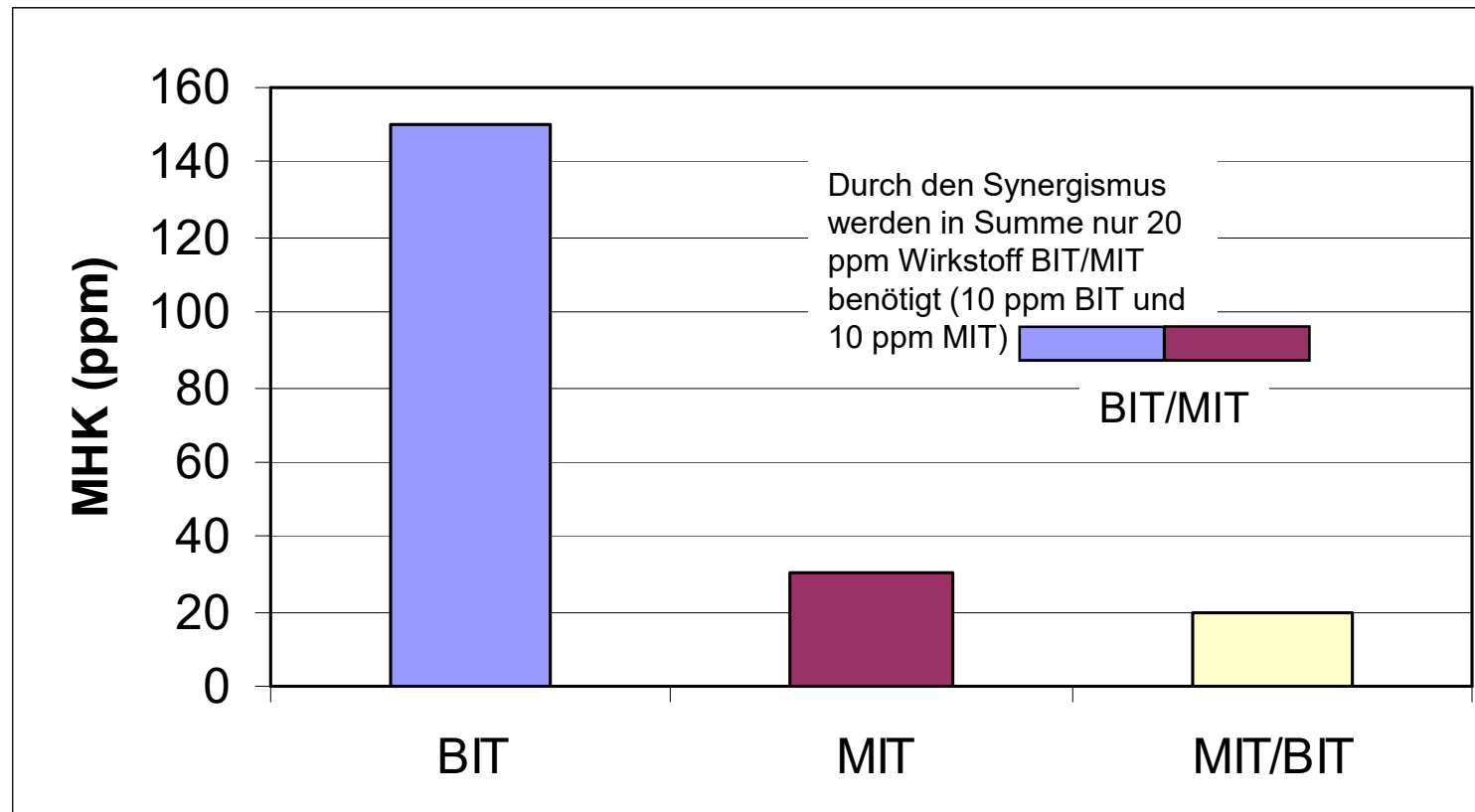
Benzisothiazolinon; BIT (z.B. ACTICIDE® B 10 oder BW 10)

- Unvollständiges Wirkspektrum, Wirkungslücke gegenüber Pseudomonaden!, Schimmelpilze und Hefen werden besser erfasst als bei MIT
- Weniger reaktiv, daher höhere Konzentrationen im Vgl. zu CIT erforderlich
- Sehr gute Stabilität bei alkalischen pH-Werten, temperaturstabil
- Sehr gute Langzeitstabilität
- Deutlich weniger sensibilisierend als CIT, Kennzeichnung H317 ab 500 ppm
- In etlichen technischen Anwendungen ist eine alleinige Konservierung auf Basis BIT nicht realisierbar.

MIT/BIT (z.B. ACTICIDE® MBS)

- Einheitliches Wirkspektrum ohne Pseudomonaden-Lücke, synergistische und komplementäre Wirkung von MIT/BIT
- Weniger reaktiv und aggressiv, daher höhere Konzentrationen im Vgl. zu CIT erforderlich
- Sehr gute Stabilität bei alkalischen pH-Werten, temperaturstabil, wenig empfindlich gegenüber Rezepturbestandteilen im Vgl. zu CIT
- Sehr gute Langzeitstabilität und Langzeitwirkung
- Mildes Konservierungsmittel mit geringem Sensibilisierungspotential
- Anwendung in den meisten Produkten

Synergistische Wirkung von MIT/BIT



Dargestellt am Beispiel *Pseudomonas aeruginosa*

Oxidationsmittel (BIT>>CIT=MIT)

Reduktionsmittel (BNP>>CIT>>BIT>MIT)

Nukleophile Substanzen (BNP>>CIT>>MIT>BIT)

- 1,3 -Diketoverbindungen (CIT>>MIT>>BIT)
- Amine (CIT>>MIT)

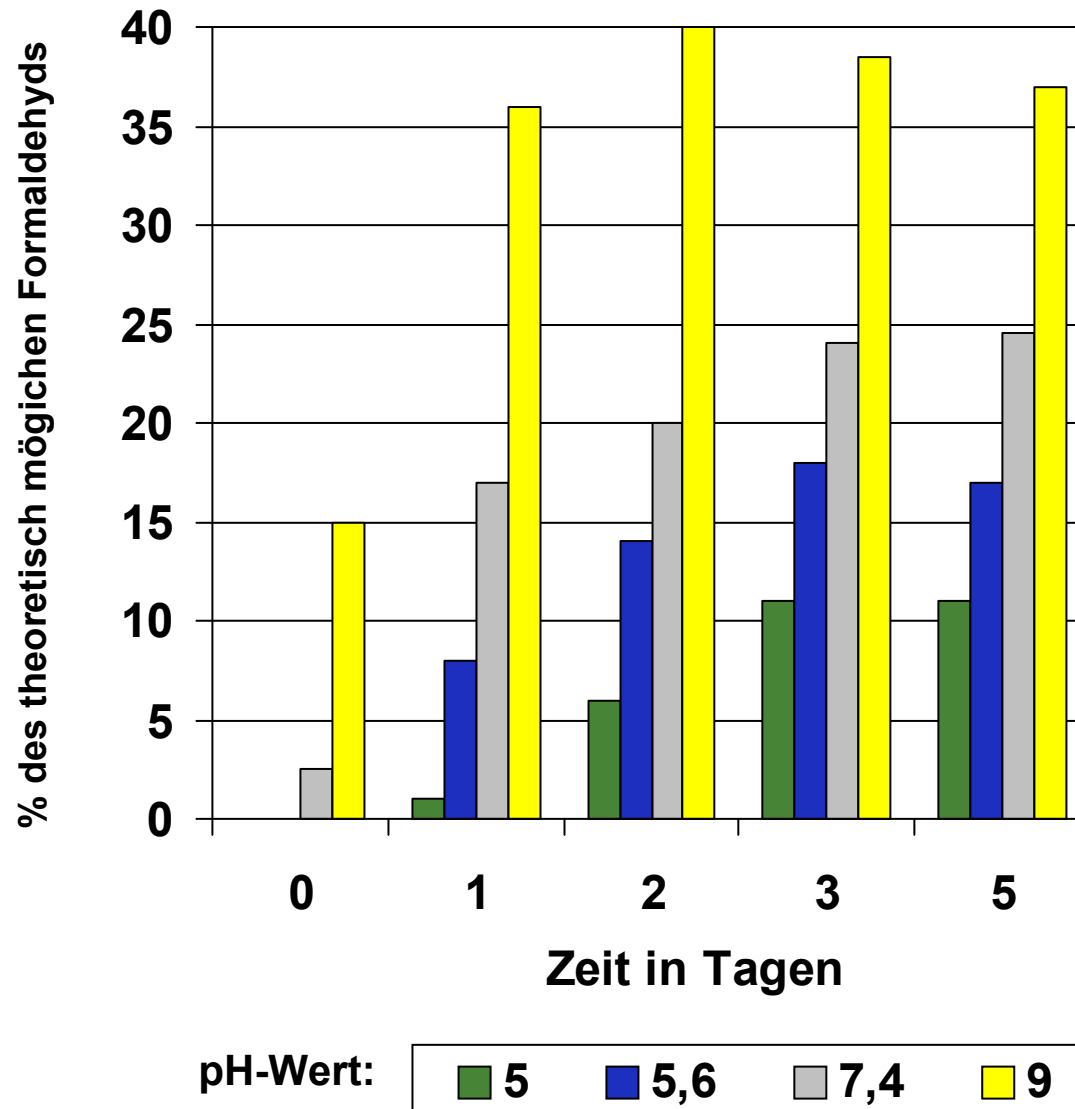
Elektrophile Substanzen (BIT)

Hydrolyse (BNP>>CIT>MIT)

Bronopol; BNP (z.B. ACTICIDE® L 10)

- Wirkung hauptsächlich gegen Bakterien, gute Pseudomonadenwirkung
- Sehr reaktiv, schnelle Wirkung
- Hohe Instabilität v.a. bei alkalischen pH-Werten, Temperatureinfluß, sehr empfindlich gegenüber Rezepturbestandteilen
- Keine Langzeitstabilität und Langzeitwirkung
- Wirkung begründet sich auf elektrophilen Charakter, nicht auf HCHO-Abspaltung
- Kann HCHO freisetzen, zählt jedoch nicht zu den HCHO-Depotstoffen
- Verfärbungsrisiko
- Risiko Nitrosaminbildung
- AOX-Relevanz
- In den meisten technischen Anwendungen ist eine Konservierung allein auf Basis Bronopol nicht realisierbar, typischer Ergänzungswirkstoff

Formaldehydfreisetzung aus Bronopol



Theorie:
200 ppm Bronopol können
60 ppm HCHO freisetzen.

Max. 40% = 25 ppm HCHO

company confidential

Dibromnitrilopropionamid; DBNPA (z.B. ACTICIDE® DB 20)

- Hauptsächlich bakterizides Wirkspektrum, geringe Einsatzkonzentrationen
- Sehr reaktiv, schnelle Wirkung
- Extrem hohe Instabilität v.a. bei alkalischen pH-Werten, Temperatureinfluß, sehr empfindlich gegenüber Rezepturbestandteilen
- Keine Langzeitstabilität und Langzeitwirkung
- Verfärbungsrisiko
- AOX-Relevanz
- In den meisten technischen Anwendungen ist eine Konservierung allein auf Basis DBNPA nicht realisierbar, typischer Ergänzungswirkstoff

Octylisothiazolinon; OIT (z.B. (z.B. ACTICIDE® OTW)

- Hauptsächlich fungizides Wirkspektrum, geringe Einsatzkonzentrationen
- Ergänzungsstoff bei der Gebindekonservierung
- Instabil bei sehr hohen alkalischen pH-Werten, rezepturbedingt
- Gute Langzeitstabilität und Langzeitwirkung
- Kennzeichnung H317 ab 500 ppm
- In den meisten technischen Anwendungen ist eine Gebindekonservierung allein auf Basis OIT nicht realisierbar.

Pyrithione; Zink, Natrium (z.B. ACTICIDE® SR 1032)

- Hauptsächlich fungizides Wirkspektrum
- Sehr reaktiv, schnelle Wirkung
- Instabil bei hohen alkalischen pH-Werten
- Gute Langzeitstabilität und Langzeitwirkung
- Verfärbungsrisiko durch Bildung farbiger Metallkomplexe
- Kein EUH208 Limit
- In den meisten technischen Anwendungen ist eine Gebindekonservierung allein auf Basis von Pyrithionen nicht realisierbar.
Meist Kombinationswirkstoff wie bspw.:

ACTICIDE® SR 4485 (mit BIT und Natriumpyrithion)

ACTICIDE® ICB 3 (mit BIT und Zinkpyrithion)

Phenoxyethanol

- Bakterizides und fungizides Wirkspektrum mit Schwächen bei Pseudomonaden und anderen Bakterien.
- Sehr hohe Einsatzkonzentrationen notwendig: 10000 ppm (=KosmetikVO)
- Wenig löslich in Wasser
- Kann VOC-Gehalt beeinflussen (gemäß Decopaint-RL)
- Gute Langzeitstabilität und Langzeitwirkung
- In nur wenigen technischen und kosmetischen Anwendungen ist eine Gebindekonservierung allein auf Basis von Phenoxyethanol realisierbar. Meist Kombinationswirkstoff wie bspw:

ACTICIDE® SR 7500 (mit BIT)

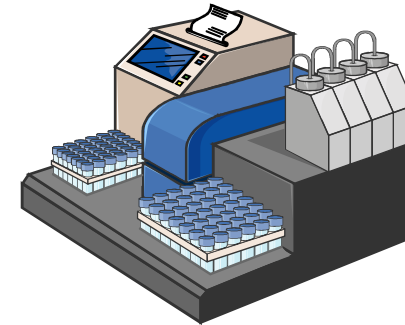
ACTICIDE® SR 3500 (mit Natriumpyrithion)

BBIT

- Unvollständiges Wirkspektrum analog BIT gegenüber Pseudomonaden, tw. schlechter. Schimmelpilze und Hefen werden besser erfasst als bei BIT. Deutlich schwächer als „klassische“ Fungizide.
- Sehr lipophil, sehr geringe Wasserlöslichkeit
- Gute Stabilität bei alkalischen pH-Werten, temperaturstabil
- Teuer
- Vergleichsversuche BIT vs. BBIT ohne signifikante Unterschiede

Silber/Silbersalze

- Hauptsächlich bakterizide Wirkung
- Wirkung nur durch Silberionen (Ag^+) durch Entkopplung der Atmungskette, Reaktion mit schwefelhaltigen funktionellen Gruppen von Aminosäuren und Proteinen/Enzymen
- UBA und BfR sehen „Nanosilber“ kritisch
- Temperaturstabil
- Antibakterielle Oberflächen
- Verfärbungsrisiko
- Kein Schutz vor Resistenzbildung (1400 ppm bis zu 10000 ppm notwendig)
- In den meisten technischen Anwendungen ist eine Konservierung allein auf Silberbasis nicht realisierbar – Filmbiozid!.



Messung biozider Wirkstoffe mittels HPLC

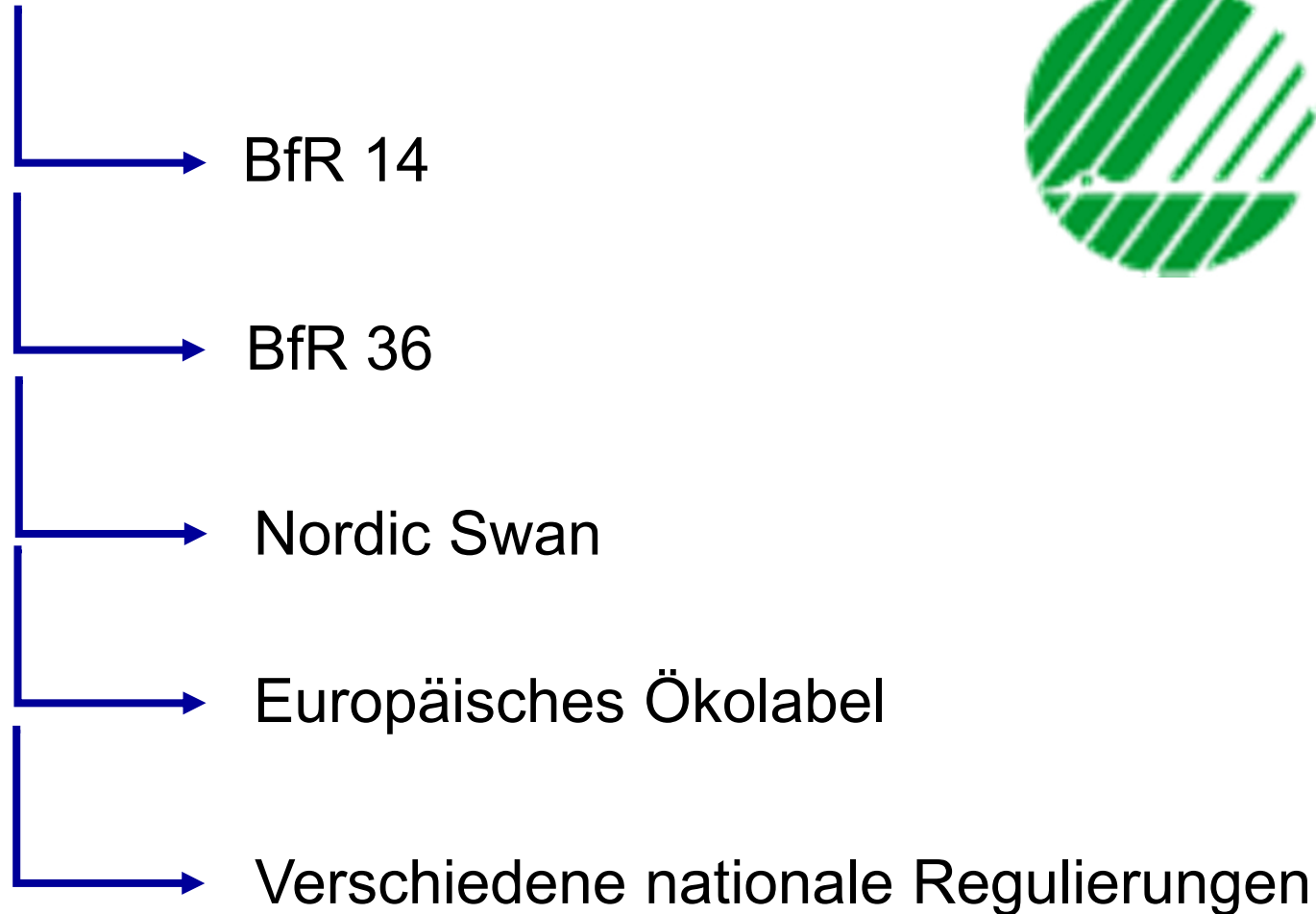
Messung der Stabilität durch Lagerung des Musters bei 40°C für durchschnittlich 14 Tage. Gute Übertragbarkeit auf die Praxis.

Überprüfung von Einflussfaktoren auf die Wirkstoffstabilität (z.B. Sulfite)

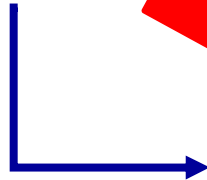
Einfluss von Matrixeffekten bei bestimmten Produkten bzw. Analysen

- Harmonisierte Einstufung und Kennzeichnung nach der Verordnung (EG) Nr. 1272/2008 (CLP-VO), Anhang VI Tabelle 3.1

└ Chloracetamid: Sens. Haut 1 - H317 ab 0,1 %
→ CIT/MIT (3:1): Sens. Haut 1A - H317 ab 0,0015 %
CIT/MIT (3:1): Hinweis ab 1,5 ppm



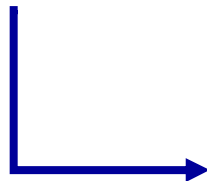
- RAL UZ 100 Gütezeichen



Formaldehyd ≤ 15 ppm [3:1-Gewichtsmischungsverhältnis]
Formaldehyd ≤ 100 ppm nach VdL-Richtlinie 03
Silbersalze ≤ 100 ppm bezogen auf Silber
MIT/BIT ≤ 100 ppm
Pb ≤ 100 ppm

Konservierungsmittelfrei

- RAL UZ 12a Gütezeichen



CIT/MIT, BIT, MIT/BIT
Silbersalze ≤ 100 ppm bezogen auf Silber
IPBC ≤ 80 ppm
Formaldehyd <100 ppm nach VdL-Richtlinie 03



Biozide Wirkstoffe für die Topfkonservierung (PA 6) gemäss Biozidprodukteverordnung:

| Topfkonservierungsmittel | Höchstwert (mg/kg = ppm) | Analysemethode |
|--------------------------|--------------------------|---------------------------|
| CMIT/MIT (3:1) | < 15 | Headspace GC/MS |
| BIT/MIT (1:1) oder BIT | < 200 | HPLC oder GC/MS |
| OIT | < 100 | HPLC oder GC/MS |
| Zinkpyrithion | < 100 | HPLC oder GC/MS |
| Bronopol | < 200 | HPLC oder GC/MS |
| IPBC | < 80 | HPLC oder GC/MS |
| Sonstige | Einzelstoffbewertung | stoffbezogen, GC/MS, HPLC |

Die Gesamtmenge der eingesetzten Topfkonservierungsmittel darf 300 ppm nicht überschreiten.

Die eingesetzten bioziden Wirkstoffe müssen gemäss Biozidprodukteverordnung für PA 6 genehmigt oder notifiziert und die entsprechenden Biozidprodukte zugelassen sein. Eine einheitliche Risikobewertung gemäss Biozidprodukteverordnung ist noch nicht für alle Wirkstoffe erfolgt.

**Auswahl geeigneter Biozide bzw. Biozidmischungen
wird zukünftig erschwert:**

Verbote von Bioziden

Kennzeichnungsverpflichtungen

Konsumentenwünsche

Neue biozide Wirkstoffe

wird es auf absehbare Zeit nicht geben

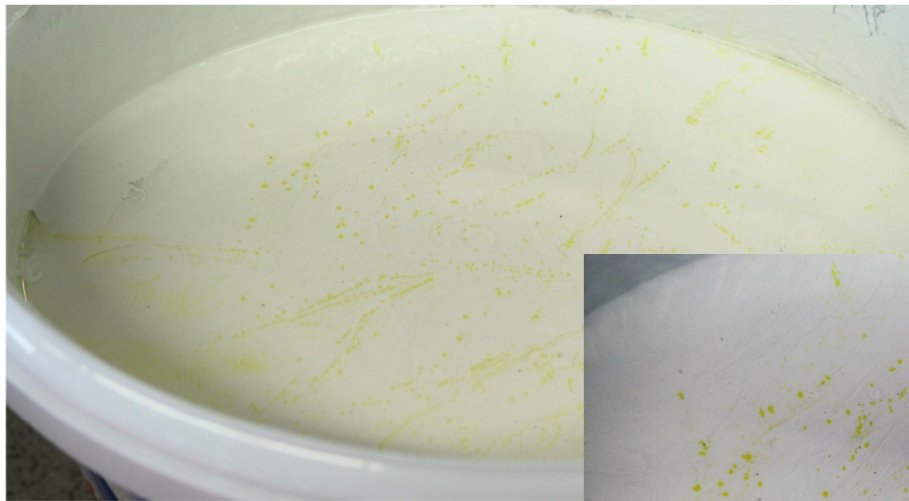
**Ziel einiger Labels, wie bspw. RAL, ist der Ausschluss
aller Konservierungsmittel...**

...Idee der Entwicklung hochalkalischer Produkte.

Hochalkalische biozidfreie Farben



- 11 von 22 zufällig ausgewählten Farben aus diversen Baumärkten waren kontaminiert
- 0 von 5 Organosilikatfarben waren kontaminiert
- 0 von 5 Farben mit Konservierung waren kontaminiert



u.a. Nesterenkonia sp.

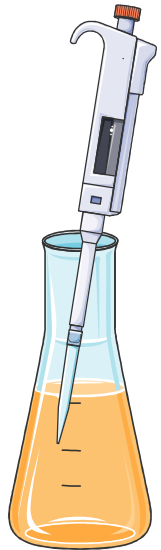


- Wirkstoffabbau
- Wirkstoff nicht bioverfügbar
- Fehlerhafte Dosierung
- Extremer Befall durch Biofilme
- Adaptionen und Toleranzen gegenüber Wirkstoffen

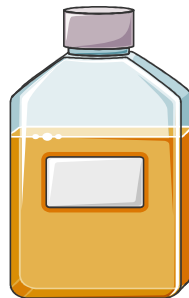
Mikrobiologischer Belastungstest im Labor

THOR

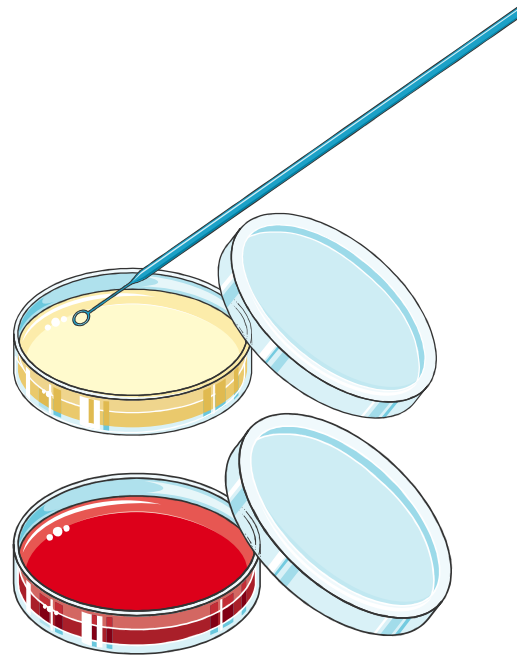
Bakterizide Prüfung



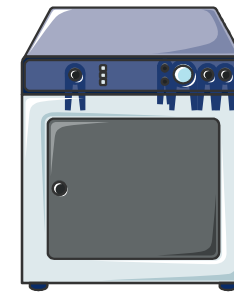
Bakteriensuspension



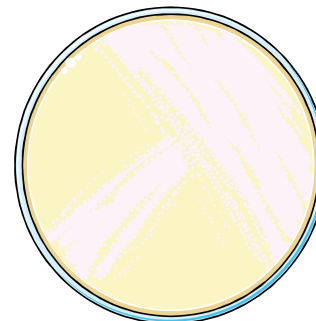
Probe



Plattenaufstrich auf Selektiv-nährböden



Inkubation:
Bakterien 30°C (48 h)
Hefen 25°C (72 h)
Pilze 25°C (72 h)

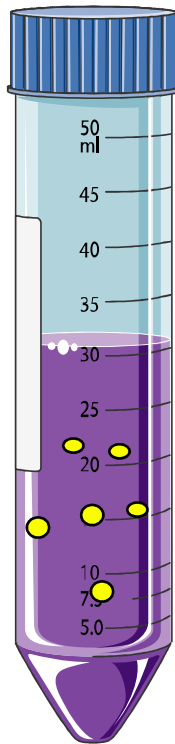


company confidential

Kontamination durch Biofilme - Labor & Praxis

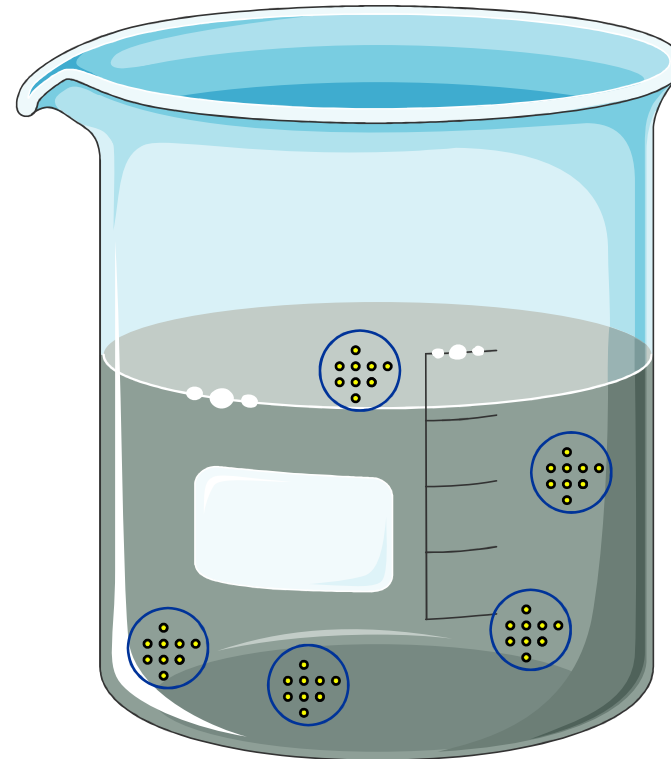
THOR

Labor: Tests mit
suspendierten Einzelzellen



Zellen sehr gut zugänglich,
vollständiger Kontakt mit
Biozid !

Praxis mit Biofilm: Biofilmfragmente
und Zellagglomerate im Produkt:



Zellen im Inneren der Fragmente nicht zugänglich.
Biozid erreicht das „Ziel“ nicht komplett!

company confidential

*„Die Gebindekonservierung
funktioniert dauerhaft nur so gut, wie
es die hygienischen
Randbedingungen zulassen....“*

Mikrobiell saubere Produkte beruhen
nicht auf der Konservierung allein....

