

Verkapselte synthetische Fungizide zur Wirkoptimierung und Allergiepotezialminimierung in Farben und Lasuren

Encapsulated Synthetic Fungicides for Optimising Efficacy and Minimising Allergy Potential in Paints and Varnishes

Projektleiter
Project leader:
Dr. Florian Kettner

Projektbearbeiter
Person in-charge:
Katharina Plaschkies,
Bernd Brendler,
Simone Wenk

Fördermittelgeber
Co-funded by:
BMW i (INNO-KOM-Ost)

EINLEITUNG

Wasserbasierte Beschichtungssysteme benötigen zur Topfkonservierung Biozide, um deren Stabilität nach der Produktion sowie bis zur Verarbeitung zu gewährleisten. Diese Notwendigkeit besteht, da die in der Beschichtungsformulierung eingesetzten Bindemittel von Bakterien, Hefen und Schimmelpilzen als Nahrungsquelle genutzt werden und das wässrige Medium ideale Bedingungen für deren Vermehrung bietet. Ein mikrobieller Befall muss unbedingt verhindert werden, da er zur Veränderung der Produkteigenschaften, z. B. Änderung der Viskosität durch enzymatischen Abbau von Bindemitteln, Änderung der Farbe durch mikrobielle Stoffwechselprodukte, Phasentrennung und damit zum Verderb führt. Der Verderb geht häufig mit unangenehmen Gerüchen einher und kann zu gesundheitlichen Beeinträchtigungen führen. Daher enthalten handelsübliche, wasserbasierte Farbsysteme Topfkonservierer, die das Produkt während und nach Herstellung sowie im Laufe der Lagerung vor Verderb schützen. Zusätzlich dazu dienen Filmkonservierungsmittel, die in Produkten enthalten sind, die in Bereichen mit hohem Befallsrisiko verwendet werden (z. B. Feuchträumen und Fassaden), dem Schutz des getrockneten Films nach der Verarbeitung. Beide Klassen an Konservierungsmitteln enthalten synthetische Biozide mit einem hohen Wirkpotenzial gegenüber den relevanten Erregern. Da diese Konser-

INTRODUCTION

Water-based coating systems require biocides for in-can preservation in order to guarantee their storage stability after production and until processing. This is because the binders applied in the coating formulation are used by bacteria, yeasts and moulds as food sources, and the aqueous medium provides ideal conditions for their propagation. Microbial infestation must be prevented at all costs, as it leads to changes in product properties, e.g., changes in viscosity due to enzymatic degradation of binders, changes in colour due to microbial metabolites, phase separation and thus spoilage. Spoilage is often accompanied by unpleasant odours and can lead to health impairments. This is why commercially available, water-based paint systems contain in-can preservatives that protect the product from spoilage during and after manufacture as well as during storage. In addition, film preservatives contained in products that are used in areas with a high risk of infestation (e.g., damp rooms and façades) protect the dried film after processing. Both classes of preservatives contain synthetic biocides with a high potential for action against the relevant pathogens. However, since these preservatives are not only used in the coating sector, but also in almost all aqueous products of daily use such as cosmetics, shower or cleaning agents, humans are subjected to permanent exposure. Despite

verungsmittel jedoch nicht nur im Beschichtungsbereich sondern auch in nahezu allen wässrigen Produkten des täglichen Bedarfs wie Kosmetika, Dusch- oder Reinigungsmitteln eingesetzt werden, ist der Mensch einer Dauerexposition ausgesetzt. Daher kommt es trotz der insgesamt niedrigen Toxizität der in den jeweiligen Produkten eingesetzten Biozide zu Sensibilisierungen und allergischen Reaktionen einer zunehmenden Gruppe an Menschen.

the overall low toxicity of the biocides used in the respective products, an increasing number of people are therefore sensitised and allergic.

OBJECTIVE

The aim of the project was to chemically complex/encapsulate established biocides, which are increasingly regulated due to their allergenic potential and are under criticism, using cyclodextrins (Fig. 1).

ZIELSTELLUNG

Das Ziel des Vorhabens bestand darin, etablierte Biozide, die aufgrund ihres allergenen Potenzials verstärkt reglementiert werden und in der Kritik sind, chemisch mittels Cyclodextrinen zu komplexieren/verkapseln (Abb. 1).

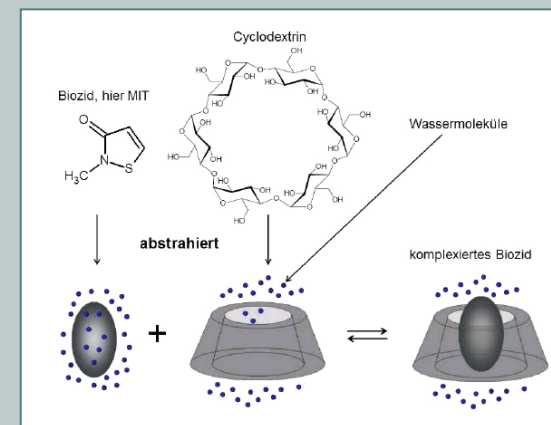


Abb. 1: Schematische Darstellung der Verkapselung von Bioziden in Cyclodextrinen
Fig. 1: Schematic diagram of the encapsulation of biocides in cyclodextrins

Es wurde untersucht, wie sich die Komplexierung auf die chemisch-physikalischen Eigenschaften, wie Schmelzpunkt und Emissionsverhalten und die biologische Wirksamkeit gegenüber relevanten Zielorganismen, wie Hefen, Pilzen, Bakterien sowie die Stabilität/Depotwirkung in Lasuren und Farben, auswirkt. Der zweite Schwerpunkt lag auf der Evaluierung der sich durch die Komplexierung ergebenden Veränderung im allergenen Potenzial, da zu erwarten war, dass die Komplexierung zu einer Herabsetzung des freien Anteils an Biozid führt, der maßgeblich für allergische Reaktionen verantwortlich ist.

ERGEBNISSE

Im Forschungsvorhaben wurde gezeigt, dass alle selektierten Biozide mit Cyclodextrinen verkapselt werden können. Durch den Einsatz komplexierter Biozide wurde darüber hinaus, bezogen auf die Einsatzkonzentration, eine vergleichbare topf- und filmkonservierende Wirkung sowohl gegenüber Bakterien, Schimmelpilzen als auch Hefen im Vergleich zum nicht komplexierten Pendant nachgewiesen. Durch die Komplexierung der sehr hydrophoben Biozide wurde eine deutlich bessere Wasserlöslichkeit erzielt, was die Formulierbarkeit der Biozide in wasserbasierten Produkten signifikant verbessert und somit einen reduzierten Additiveinsatz zum Emulgieren, in Bezug zu aktuellen Farbformulierungen, erfordert (Abb. 2). Außerdem erfolgte der Nachweis, dass auch eine nachträgliche Komplexierung von Bioziden in einem bestehenden Farbsystem möglich ist, was die Etablierung des Ansatzes in bestehenden Systemen erleichtert.

The effects of complexation on chemical-physical properties such as melting point and emission behaviour, biological efficacy against relevant target organisms, such as yeasts, fungi, bacteria, and stability/depot effect in glazes and paints were investigated. The second focus was on the evaluation of the change in allergenic potential resulting from complexation, as complexation was expected to lead to a reduction in the free amount of biocide responsible for allergic reactions.

RESULTS

The research project showed that all selected biocides can be encapsulated with cyclodextrins. By using complexed biocides, a comparable in-can and film preserving effect against bacteria, moulds and yeasts in comparison to the non-complexed counterpart was also demonstrated in relation to the application concentration. The complexation of the very hydrophobic biocides resulted in a strongly increased water solubility, which significantly improves the formability of the biocides in water-based products and thus requires a reduced use of additives for emulsification in relation to current colour formulations (Fig. 2). In addition, it was demonstrated that subsequent complexation of biocides in an existing colour system is also possible, which facilitates the establishment of the approach in existing systems. The complexation did not influence the overall very low emission values. After application it was shown that – depending on the complex – a significant amount of biocide (up to 70 %) is encapsulated. Based on the results,

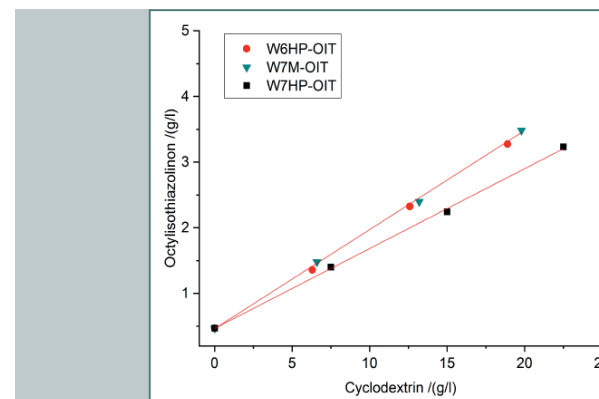


Abb. 2: Vergleich der Wasserlöslichkeit des Biozids Octylisothiazolinon bei 20 °C in Abhängigkeit von der Zugabemenge unterschiedlicher Cyclodextrine; x(Cyclodextrine) = 0 g/l entspricht der nativen Octylisothiazolinon-Löslichkeit in Wasser (=0,47 g/l bei 20 °C)

Fig. 2: Comparison of the water solubility of the biocide octylisothiazolinone at 20 °C depending on the amount of different cyclodextrins added; x(cyclodextrins) = 0 g/l corresponds to the native octylisothiazolinone solubility in water (=0,47 g/l at 20 °C)

Durch die Komplexierung wurden die insgesamt sehr niedrigen Emissionswerte nicht beeinflusst. Nach Applikation konnte gezeigt werden, dass – je nach Komplex – eine signifikante Menge an Biozid (bis 70 %) verkapselt vorliegt. Anhand der Ergebnisse kam der Verband Dermatologischer Kliniken zu dem Schluss, dass eine Abschwächung der direkten Biozid-Exposition vorliegt. Da die Schwelle der Allergieauslösung insbesondere bei Sensibilisierten jedoch deutlich unter den freien Anteilen an Biozid liegt, ist eine allergische Reaktion bei Hautkontakt weiterhin möglich. Eine Allergieauslösung über die Raumluft ist hingegen unwahrscheinlich.

the Association of Dermatological Clinics came to the conclusion that direct biocide exposure had decreased. However, since the threshold for triggering allergies, especially in sensitised patients, is significantly below the free biocide content, an allergic reaction on skin contact is still possible. On the other hand, it is unlikely that an allergic reaction can be triggered via the indoor air.