Antimicrobiële bescherming verhoogt houdbaarheid watergebaseerde verfsystemen

14 januari 2022, 01:00

Pieter Samyn
Patrick Cosemans

Strengere reglementeringen beperken het gebruik van klassieke biocides en de toegelaten concentraties. De verfindustrie kent daardoor grote uitdagingen om de houdbaarheid en levensduur van watergebaseerde verfsystemen te blijven garanderen. Dit artikel geeft een overzicht van inzetbare technologische mogelijkheden voor conservering. Op korte termijn door het mengen van bestaande biocides of het toevoegen van nanodeeltjes, waardoor industrieel beschikbare materialen een synergetisch effect verkrijgen en efficiënt beschermen bij lagere concentraties. Op langere termijn vanuit de ontwikkeling van nieuwe biogebaseerde materialen met antibacteriële eigenschappen en hun implementatie in verfsystemen.

Watergebaseerde verfsystemen komen tegemoet aan de nood aan meer duurzame verfsamenstellingen door bij te dragen aan een verminderd verbruik van chemicaliën en reductie in het gehalte vluchtige organische componenten (VOC). De waterige omgeving verhoogt echter de kans op de aanwezigheid en groei van micro-organismen zoals bacteriën en schimmels. Deze contaminanten kunnen afkomstig zijn uit de grondstoffen voor verfproductie of van verschillende locaties tijdens de productie (bijv. vorming van biofilms in pompen en transportpijpen). De verminderde verfkwaliteit door microbiële afbraak wordt waargenomen als een verandering in kleur, een sterke geur, instabiliteit van de gemengde componenten, pH-schommelingen en een verlaging in viscositeit. Verhoogde antimicrobiële bescherming van verfsystemen is dus nodig, zowel in de natte fase (PT-6: 'in-can'-conservering), als in de gedroogde film (PT-7: 'dry-film'-conservering).

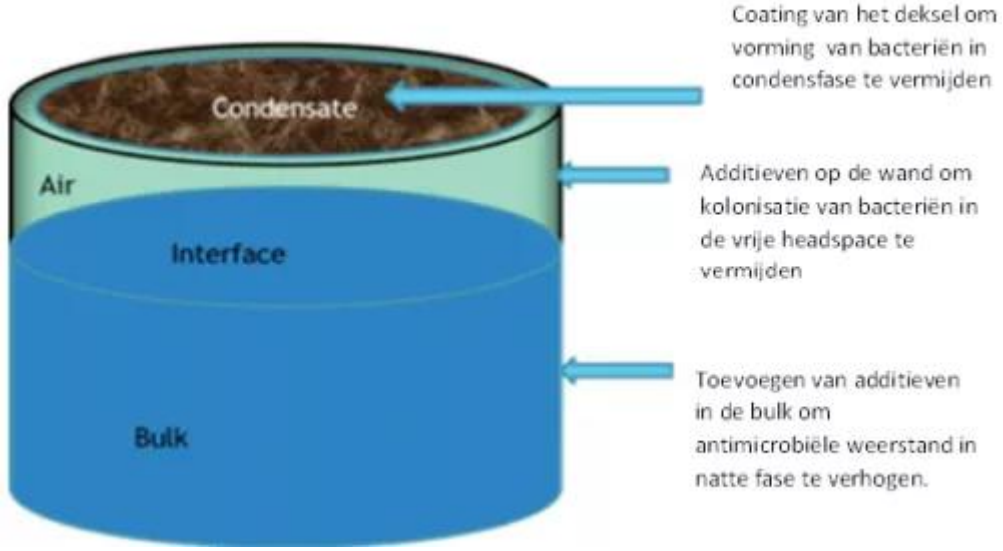
Beperkingen in gebruik van klassieke biocides

Het gebruik van biocides is recent bijkomend gelimiteerd omwille van hun inherente toxiciteit en schadelijkheid voor de menselijke gezondheid. De oorspronkelijke systemen met organische kwikverbindingen en formaldehyde zijn reeds langer verbannen omwille van carcinogene (kankerverwekkende) effecten. In risicoanalyses dient er echter onderscheid gemaakt te worden tussen de aanwezigheid van formaldehyde als condensaat of in gasvormige toestand. Hierbij wordt de afgifte van vrij formaldehydegas ofwel volledig ofwel beperkt verbannen tot concentraties beneden 100 ppm. De traditionele biocides die vandaag gebruikt worden, omvatten een reeks van isothiazolinederivaten, zoals 1,2-benzisothiazoline (BIT), 2-methylisothiazoline-3(2H)-one (MIT), 2-octyl-2H-isothiazoline-3-one (OIT), 5-chloro-2-methyl-4-isotiazoline-3-one (CMIT), en 4,5-dichloro-2-n-octyl-3(2H)-isothiazoline (DCOIT). Enkele van deze producten, MIT in het bijzonder, geven aanleiding tot allergische huidreacties en zijn daarom bijkomend geclassificeerd als potentieel carcinogeen. De recente wetgeving (Biocidal Products Regulation) werd bijgestuurd in maart 2020,

met een verlaging in toelaatbare concentraties van MIT beneden 15 ppm volgens aanbevelingen van het Risk Assessment Comité van de European Chemicals Agency. Men verwacht echter dat, desondanks de intrinsieke toxiciteit van andere isothiazolines lager ligt dan MIT, de maximaal toelaatbare concentraties ook voor andere types van isothiazolines in de nabije toekomst verder gereduceerd zullen worden. Bij deze lage concentraties verliezen isothiazolines echter hun efficiëntie om te fungeren als antimicrobiële bescherming van verven. Bovendien is het aantal alternatieve biocides sterk beperkt, want uit een lijst van 52 toelaatbare actieve antimicrobiële ingrediënten zijn er slechts een 15-tal compatibel met toepassingen in verven en coatings.

Acties om de houdbaarheid van verven te verbeteren kunnen focussen op een verhoogde screening van de grondstoffen, pasteurisatie, thermische behandelingen, algemene hygiëne van de productiesite of antiseptische verpakkingen. Anderzijds werden er alternatieve verfsystemen ontwikkeld, zoals bijvoorbeeld silicaatverven met een verhoogde pH waarin bacteriën niet overleven, of werden verven met herdispergeerbare poeders ontwikkeld die kunnen bewaard worden onder droge omstandigheden. De bescherming van watergebaseerde verfsystemen kan gebeuren op verschillende vlakken, bijvoorbeeld (i) door gebruik van een beschermende coating op het deksel tegen vorming van bacteriële kolonies in het condensaat, (ii) additieven in de pot ter bescherming van de luchtlaag (headspace), (iii) inmengen van additieven in de bulk (Figuur 1).

Op korte termijn is het industrieel enkel mogelijk om drop-in oplossingen te voorzien die de werkzaamheid van klassieke biocides versterken. De ontwikkeling van nieuwe en meer duurzame conserveringssystemen vergt echter een aanpak op langere termijn. In dit artikel wordt verder een overzicht gegeven van de technische mogelijkheden van traditionele biocides en alternatieve



Figuur 1: Mogelijkheden voor antimicrobiële bescherming van verfsysteem in de pot door aanpassingen op verschillende plaatsen

Technologische oplossingen op korte termijn

Op korte termijn wordt getracht om met behulp van bestaande chemicaliën de efficiëntie van klassieke biocides te boosten, zodat hun antimicrobiële werking gestimuleerd wordt bij lagere concentraties. Mogelijke oplossingen omvatten het mengen van bestaande biocides of toevoeging van nanodeeltjes, waardoor ze een synergetisch effect verkrijgen en efficiënt worden voor

bescherming bij lagere concentraties. Hierbij enkele voorbeelden.

- Ondanks richtlijnen voor limietconcentraties op **isothiazolines**, liggen voor de meeste isothiazolines als MIT en BIT de actieve concentraties boven de 15 ppm-limiet ten opzichte van verschillende types van enkelvoudige bacteriën, terwijl ze nog hoger kunnen zijn in effectieve systemen met gemengde bacteriën. Het gebruik van isothiazolinemengsels laat toe de activiteit van een enkelvoudig biocide te verhogen en het daarmee werkzaam te maken als antibacterieel product bij toegelaten concentraties onder 15 ppm. Door een **synergetisch effect** van verschillende werkzame bestanddelen in het biocidemengsel, kan de zogenaamde minimale inhibitie concentratie (MIC) verlaagd worden beneden reglementair toegelaten limieten. Het gebruik van mengsels is eveneens efficiënter om bepaalde onvolmaaktheden van biocides tegenover specifieke beperkingen in hun antimicrobiële werking te ondervangen. Enkele mengsels zijn bijvoorbeeld MIT/BIT, CMIT/MIT, waarvan de werkzame zijn in tabel 1.

Organisme	Minimale inhibitieconcentratie (MIC) (ppm)				
	BIT	MIT	CMIT	MIT/BIT	CMIT/MIT
Escherichia coli (b)	25	17.5		10	9.0
Klebsiella pneumoniae (b)	25	20		15	9.0
Pseudomonas aeruginosa (b)	150	30	0.6	20	11.2
Pseudomonas putida (b)	60	12.5	0.2	10	
Pseudomonas stutzeri (b)	20	12.5		10	
Aspergillus niger (s)	100	750		50	9.0
Candida albicans (g)	200	75			9.0

b = bacterie, s = schimmel, g = gist

Tabel 1: Minimale inhibitieconcentratie van isothiazolinebiocides en mengsels tegenover verschillende organismen

- De **mengsels van isothiazoline met broomhoudende componenten** zoals bronopol (2-bromo-2-nitro-1,3-propanediol) in combinatie met CMIT/MIT laten toe om de werkzame concentratie van CMIT/MIT te verlagen van 20 à 30 ppm naar 7,5 tot 15 ppm. Het bronopol wordt meestal ingezet als biocide in situaties waar bacteriën reeds een bepaalde mate aan tolerantie ontwikkeld hebben tegen traditionele biocides, terwijl het bronopol ook veelvuldig ingezet wordt voor headspace-bescherming.

- **Pyrithione** (zinkpyrithione, ZPT of natriumpyrithione, NPT) werkt als een co-biocide en kan toegevoegd worden aan BIT in concentraties van 0,25 % voor toelaatbare BIT-concentraties beneden 15 ppm. De antimicrobiële werking van pyrithione berust op een interactie met het bacteriële celmembraan en een verstoring van het ionische evenwicht door de vorming van bepaalde ioncomplexen. Een mengsel van BIT/ZPT is vooral werkzaam tegen pseudomonas-bacteriën, die verhoogde weerstand vertonen tegenover andere biocides.

- De **toevoegingen van metallische ionen** (bijv. zilverionen) of **nanodeeltjes** (bijv. ZnO, TiO2, SiO2, MgO) geven aanleiding tot de gekende antimicrobiële werking in andere sectoren zoals textiel, verpakking, cosmetica of biomedische toepassingen. De bescherming in natte fase (PT-6 in-can preservation) met zilverionen is echter niet efficiënt omwille van de

hoge concentraties aan zilverionen die zou vereist zijn, terwijl ze eerder kunnen toegepast worden voor antibacteriële bescherming van een gedroogde filmlaag (PT-7 dry-film preservation). Het gebruik van nanodeeltjes in acrylaatverven is samengevat in tabel 2. In het bijzonder kan de antibacteriële activiteit van metallische nanodeeltjes gekatalyseerd worden door fotochemische reacties onder invloed van uv of zonlicht.

Nanopartikel type	Opmerking	Referentie
ZnO	verbeterde stabiliteit, fysico-chemische eigenschappen, mechanische eigenschappen, anti-corrosieve werking en antibacteriële bescherming, eventueel te gebruiken in combinatie met amine-gefunctionaliseerde nanodeeltjes die een verhoogde reactiviteit en efficiëntie vertonen	[8, 9, 10]
MgO	antimicrobiële werking	[11]
SiO_2	bescherming tegen algengroei en uitloging	[12]

Tabel 2: Effect van metallische nanodeeltjes toegevoegd aan watergebaseerde acrylaatverven

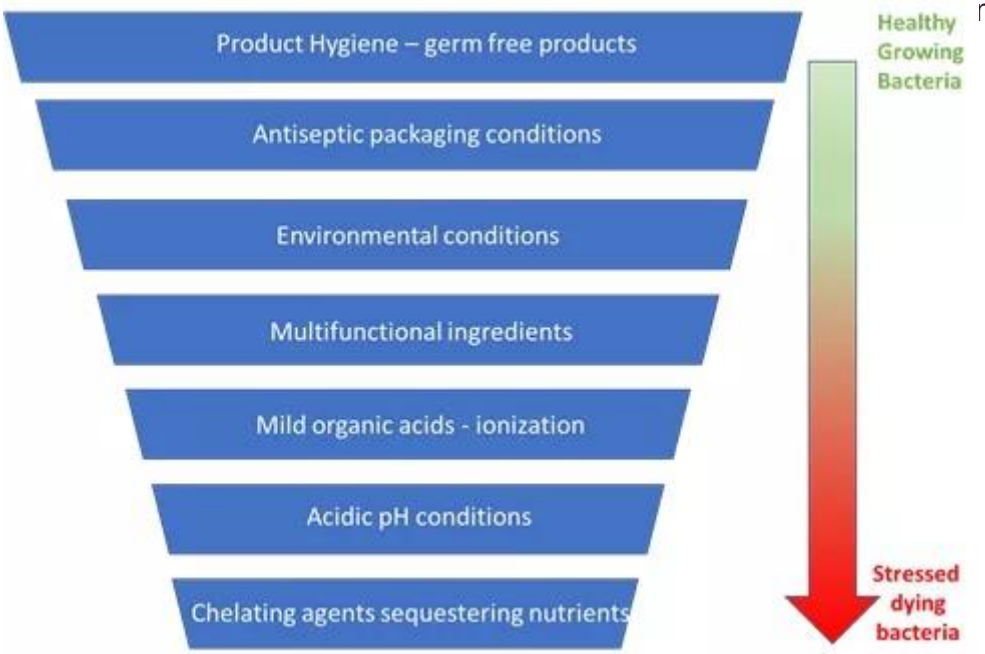
Ontwikkeling van alternatieven op lange termijn

Oplossingen op langere termijn focussen op het uitschakelen van traditionele biocides en de overstap op andere, liefst biogebaseerde systemen. Nieuwe methodes voor preservatie van verven kunnen gebaseerd zijn op ervaringen in andere domeinen, zoals antimicrobiële bescherming van textiel, voedingsmiddelen of cosmetica, waar natuurlijke producten zoals plantenextracten, chitosan en oligosaccharides, bioactieve peptides en essentiële oliën toegepast worden.

De nood om alternatieve concepten te ontwikkelen voor bescherming van watergebaseerde systemen is niet enkel ingegeven door de gevreesde ban op isothiazolines, maar ook door de schaarste in isothiazolines en de toenemende tolerantie van micro-organismen tegenover deze klassieke biocides. De huidige situatie is tevens een aanzet om meer duurzame en biologisch geïnspireerde mechanismen te exploreren. Duurzame ontwikkeling op langere termijn benutten biogebaseerde materialen met antibacteriële eigenschappen. De implementatie van dergelijke materialen in verfsystemen is technologisch mogelijk maar vergt bijkomende aanpassingen aan de compatibiliteit en werkzame concentraties. Enkele van deze mogelijkheden bespreken we hier.

- Enkele gekende **biogebaseerde actieve ingrediënten met antibacteriële werking** omvatten onder andere milde organische zuren, zoals hydroxyoctanemidezuur, sorbinezuur, benzeen-carbonzuur. Deze zuren kunnen gecombineerd worden met biogebaseerde polyolen (bijv. glycerol, propyleen-glycol, propaan-diol) om meervoudige barrières tegen microbiële groei op te werpen. Melkzuur heeft een beschermende werking door de productie van antimicrobiële stoffen, zoals waterstofperoxide, met een affiniteit tegenover een 50-tal organismen bij aanvaardbare werkzame concentraties. Het melkzuur kan compatibel gemaakt worden met verfsystemen door de aanwezigheid van natuurlijke kationische surfactantia en veroorzaakt een verlaging in pH. Het creëren van een zure omgeving is schadelijk voor bacteriën door de directe afbraak van hun celmembranen, of de lage pH verstoort de beschikbaarheid van nutriënten door complexvorming. Daarom worden sommige verven ontwikkeld die stabiel zijn bij lage pH-waarden, als onderdeel van bescherming via de zogenaamde 'hurdle-technologie'. Dit wil zeggen dat verschillende types van milde zuren gecombineerde effecten veroorzaken in het bestrijden van bacteriën, zoals het verlagen van

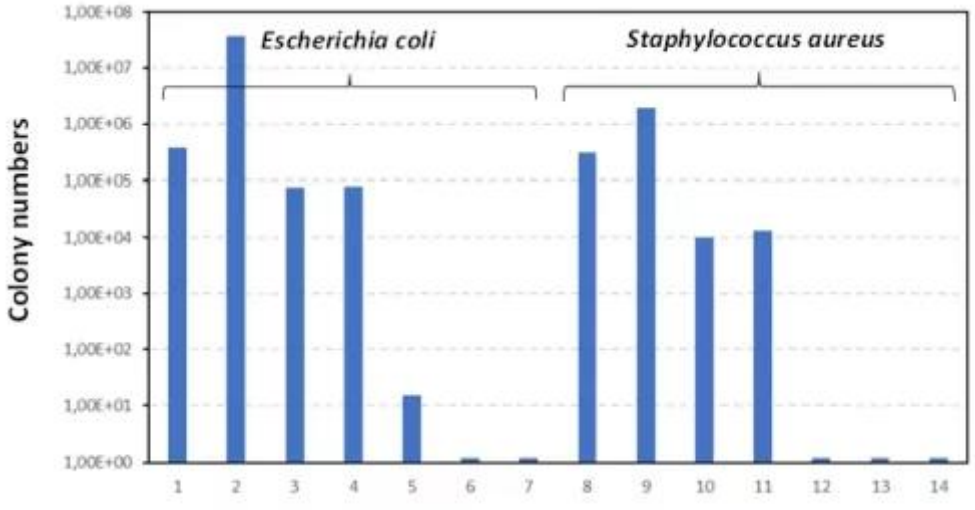
de pH, interactie met de bacteriële celmembranen of vermindering van aanwezige nutriënten door het vormen van chelaten en complexen (Figuur 2). De hurdle-technologie werd minderen van



Figuur 2: Combinatie van verschillende milde effecten die een barrière opwerpen tegen bacteriële groei ('hurdle-technology') - aangepast
(Bron: Preservative-Free and Self-Preserving Cosmetics and Drugs)

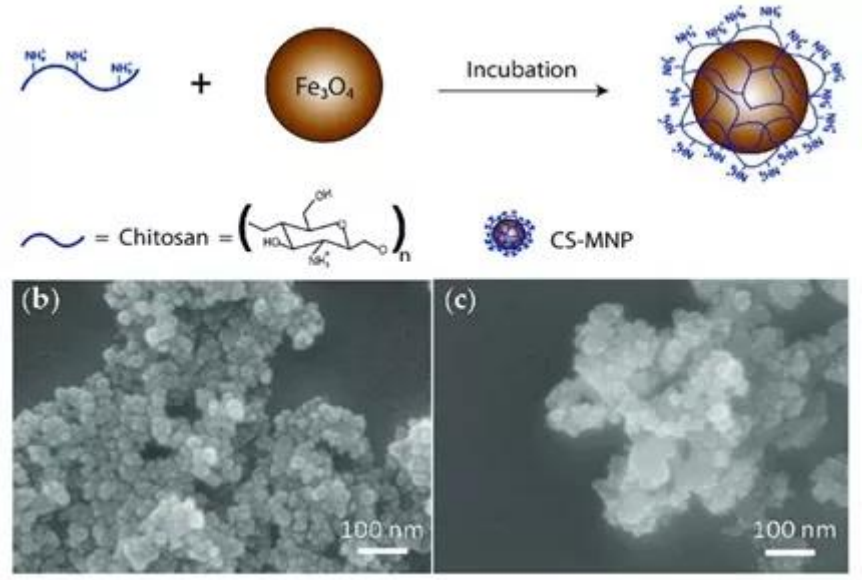
- De **antimicrobiële polymeren** zijn gekenmerkt door de aanwezigheid van kationische ladingen in hun structuur, zoals quaternaire ammoniumverbindingen, halogenen, fosfor, sulfonaten of fenolen. De kationische amines zijn beschikbaar als industriële producten met antibacteriële eigenschappen, maar van nature uit niet compatibel met verfsystemen die vaak anionisch gestabiliseerd zijn. Verdere ontwikkelingen vereisen hier bijkomende chemische modificaties aan de actieve ingrediënten, zoals bijvoorbeeld aangetoond voor de ontwikkeling van een watergebaseerde polyurethaanverf als emulsie in combinatie met quaternaire ammoniumzouten. Chitine is een bijzonder biopolymeer met inherente antimicrobiële eigenschappen door aanwezigheid van kationische ladingen rondom de aminogroep in zijn structuur, maar geeft aanleiding tot inhomogene menging als het toegevoegd wordt aan watergebaseerde verven. Er wordt inderdaad een neerslag gevormd van het kationische gestabiliseerde polymeer in een anionische waterige omgeving. Daarom moeten vernieuwde methodes voor emulsificatie ontwikkeld worden of chemische modificaties uitgevoerd worden aan het polymeer. Een gemodificeerde acrylaatemulsie werd ontworpen uitgaande van een acryl-monomeer (acrylaat 1: acrylzuur) en een functioneel acrylaat-monomeer (acrylaat 2: acrylamide), in combinatie met een chitosan of een quaternair ammoniumderivaat van chitosan: de resultaten van bacteriële groei voor beide pure acrylaatverven in combinatie met de verschillende hybride chitosan/acrylaatverven vertonen betere antimicrobiële eigenschappen, een hogere absorptie van formaldehyde en minder uitloging door bijkomende chemische vernetting (Figuur 3). Een geselecteerd type hybride emulsie van quaternaire chitine-acrylaatpolymeren werd op laboschaal getest als decoratieve binnenhuisverf . Anderzijds werd een combinatie van chitosan/kleideeltjes toegevoegd in

polyurethaancoatings, of worden de antimicrobiële eigenschappen van chitosan verder



Figuur 3: Antibacteriële eigenschappen van hybride chitosan/acrylaatverfssysteem voor verschillende samenstellingen.

1=8: referentie; 2=9: referentie na 24u incubatie 35 °C; 3=10: acylaatemulsie 1 (acrylzuur); 4=11: acrylaatemulsie 2 (acrylamide); 5=12: hybride emulsie chitosan/acrylaat 1; 6=13: hybride emulsie quaternair chitosan/acrylaat 1; 7=14: hybride emulsie quaternair chitosan/acrylaat 2 (resultaten aangepast - bron: Preparation and Characterization of Hybrid Quaternized Chitosan/Acrylic Resin



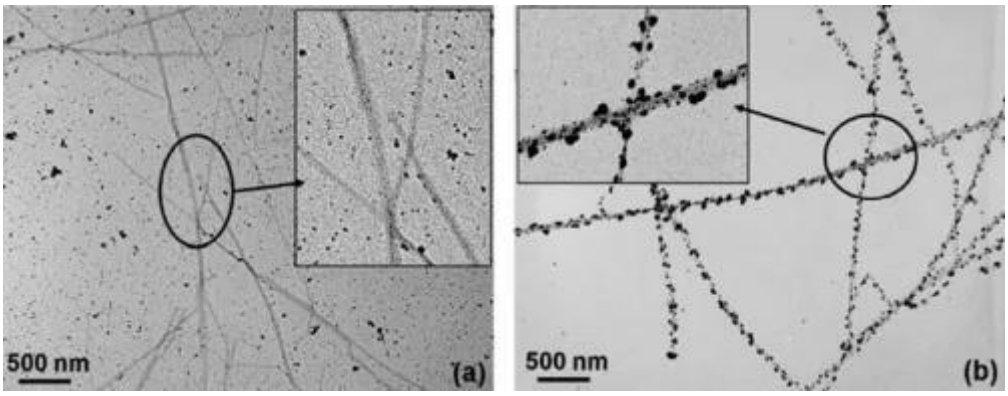
Figuur 4: Combinatie van de antimicrobiële eigenschappen van chitosan met ijzerhoudende nanodeeltjes ter bevordering van de antimicrobiële eigenschappen, (a) schematische structuur, (b) ijzerhoudende nanodeeltjes, (c) ijzerhoudende nanodeeltjes met chitosancoating
(Bron: 'A convenient colorimetric bacteria detection method utilizing chitosan-coated magnetic nanoparticles')

- De **antimicrobiële peptiden** (AMP) zijn opgebouwd uit een serie van 6 tot 7 aminozuren met inherente weerstand tegen bacteriën en schimmels afhankelijk van de keuze van hun sequentie. De kationische peptiden (bijv. arginine, lysine, histidine) kunnen hiervoor gebruikt worden in combinatie met meer hydrofobe aminozuren (bijv. leucine, penylamine). Het toevoegen van AMP aan een styreen-gebaseerde latex vertoonde synergetische effecten in combinatie met MIT bij concentraties onder de 15 ppm. Het uitbreiden van de database aan beschikbare AMP en de industriële opschaling van productie kan een oplossing bieden op lange termijn. De combinatie van AMP met specifieke enzymes (bijv. glucose oxidase, lysozyme) wordt aangewend om de specificiteit te verhogen. Het gebruik van glucose oxidase in combinatie met MIT laat toe de efficiëntie met 60 procent te verhogen bij lage



Figuur 5: Effect van biogebaseerde antimicrobiële additieven toegevoegd aan acrylaatverf met vergelijking in groei van bacteriële kolonies na 7 dagen, (a) referentie acrylaatlatexverf, (b) acrylaatlatexverf + 0,05 mg/ml glucose-oxidase + 2 mg/ml dextrose
(Bron: Coatingtech Magazine)

- Het toevoegen van nanocellulose aan watergedragen verf heeft verschillende voordelen aangetoond zoals bijvoorbeeld een betere dispergeerbaarheid, minder syneresiseffecten en strikte controle van de reologische eigenschappen. De antimicrobiële eigenschappen van nanocellulose kunnen aangepast worden door chemische modificatie van het vezeloppervlak met functionele groepen zoals aldehyden, ammoniumverbindingen, metallische oxidedeeltjes (Figuur 6), of in combinatie met chitosan. Het vermengen van de nanocellulose in een verf met een homogene verdeling blijft echter een uitdaging. Het toevoegen van nanocellulose aan een acrylaatverf verhoogt de viscositeit bij lage mengsnelheden, maar het mengsel wordt dun vloeibaar onder hogere vervormingssnelheden, waardoor de verf beter geschikt wordt voor spuittoepassingen. Verschillende grades van nanocellulose zijn industrieel beschikbaar gekomen sinds laatste twee jaren en in volle exploratie voor industriële toepassingen in de verfindustrie.



Figuur 6: Vorming van antimicrobiële nanocellulosevezels door afzetting van zilvernanodeeltjes op het vezeloppervlak, (a) behandeling van de vezels zonder bindmiddel, (b) behandeling van de vezels met bindmiddel
(Bron: 'Natural biopolymers: novel templates for the synthesis of nanostructures')

Onderzoek naar biogebaseerde coatings

Dit artikel kwam tot stand in het kader van het VLAIO COOCK-project BioCoat, waarin Sirris op basis van industrieel beschikbare bio-bouwstenen de transitie naar biogebaseerde coatings wil versnellen door coatingbedrijven kennis aan te reiken rond de formulatie, het aanbrengen, de performantie en toepassingen van biogebaseerde coatings. Een bijzonder doel van het project is gemeenschappelijke uitdagingen te bundelen en oplossingen aanreiken ten dienste van de ganse valorisatieketen. Hierbij wordt ook de mogelijkheid geboden om verkennend onderzoek uit te voeren naar de implementatie van nieuwe verfsystemen in samenwerking met verschillende partners.

Bronnen

- The Danish Environmental Protection Agency - 'Eco-friendly production of waterborne paint'
- Coatings World - 'Biotechnology Meets Coatings Preservation'
- 'The microbial resistance of polymer dispersions and the efficacy of polymer dispersion biocides - A statistically validated method'
- Directory of microbiocides for the protection of materials - 'Relationship between chemical structure and activity or mode of action of microbiocides'
- BASF - 'Industrial product preservation'
- Coatings World - 'Past, present, and future options for preservative in coatings'
- Progress in Organic Coatings - 'Nanoparticles as antifungal additives for indoor water borne paints'
- Journal of Coatings Technology and Research - 'Waterborne coatings based on acrylic latex containing nanostructured ZnO as an active additive'
- Materials Science Forum - 'Zinc oxide nanoparticles as antimicrobial additive for acrylic paint'
- Egyptian Journal of Petroleum - 'Nano ZnO/amine composites anti-microbial additives to acrylic paints'
- Coatings - Environmentally friendly water-based self-crosslinking acrylate dispersion containing magnesium nanoparticles and their films exhibiting antimicrobial properties
- Progress in Organic Coatings - Functionalized nanosilica as an antimicrobial additive for waterborne paints
- Porcine Health Management - Antimicrobial activity of a selection of organic acids, their salts and essential oils against swine enteropathogenic bacteria.

- Food Processing and Preservation - Antimicrobial activity of lactic acid against pathogen and spoilage microorganisms
- Preservative-free and self-preserving cosmetics and drugs: principles and practice
- Macromolecular Materials and Engineering - Preparation and characterization of hybrid quaternized chitosan/acrylic resin emulsions and their films
- Journal of Coatings Technology and Reasearch - Chitosan-hybridized acrylic resins prepared in emulsion polymerizations and their ap-plication as interior finishing coatings
- AIP Conference Proceedings 2049 - Influence of coating polyurethane with mixture of bentonite and chitosan nano-composites
- Nanomaterials - A convenient colorimetric bacteria detection method utilizing chitosan-coated magnetic nanoparticles
- Coating World - Biotechnology meets coatings preservation
- American Coatings Association - Proteins and Peptides as Replacements for Traditional Organic Preservatives: Part I
- Langmuir - Natural biopolymers: novel templates for the synthesis of nanostructures
- Materials Advances - Emerging development of nanocellulose as an antimicrobial material: an overview
- Journal of Nanomaterials - Acrylate/nanofibrillated cellulose nanocomposites and their use for paper coating

Auteurs



Pieter Samyn



Patrick Cosemans