

COATINGS-UA

«Тарне та плівкове консервування ЛФМ за нормами ЄС: класифікація та маркування готової продукції. Проблематика консервування, пов'язана з переходом на норми ЄС»

Олександр Мацука

технічний спеціаліст
відділу хімічної сировини
ТОВ «ЛІКА ГРУП»

Київ – 2024

СИРОВИННІ КОМПОНЕНТИ

- Консерванти для зберігання в тарі рідких продуктів і матеріалів побутового та промислового призначення (фарби, лаки, клеї, герметики та ін.);
- Консерванти для зберігання плівки лакофарбових покриттів і матеріалів будівельно-конструкційного призначення від поверхневого росту цвілі та водоростей;
- Активні речовини для деревозахисних складів;
- Неокислювальні біоциди для дезінфікуючих та антипліснявих засобів;
- Водопідготовка на виробництві ЛФМ та відновлення біо-ураженої продукції, сировинних компонентів і кінцевої продукції.

- Поліефірні та алкідні смоли;
- Поліізоціанатні преполімери для 1К і 2К систем, та поліізоціанатні затверджувачі для 2К систем на органічних розчинниках і без розчинників;
- Блоквані поліізоціанатні затверджувачі для 1К та 2К систем;
- Акрилові емульсії для 1К і 2К рецептур;
- Поліуретанові та акрилові дисперсії полімерів для 1К і 2К систем на воді;
- Аліфатичні поліізоціанатні затверджувачі для 2К рецептур покриттів на воді.

- Силікони та їх емульсії;
- Силіконові гідрофобізатори у рідкому та сухому станах;
- Піногасники у рідкому та порошкоподібному станах на основі силікону і без силікону;
- Піногасники для рецептур на основі розчинників;
- Модифіковані силікони для рецептур на основі розчинників;
- Воскові емульсії.

- Фторвмісні полімери для покриття різного роду матеріалів захисним бар'єром від води та бруду;
- Фторвмісні ПАР для зниження поверхневого натягу та ПАР зі спеціальними властивостями (DPR, Anti-blocking, Anti-Fog та ін.);
- Мікропорошки полімерні-PTFE;
- ПУ модифікатори реології;
- Зшиваючі агенти - полікарбодіміди.

НАШІ ПАРТНЕРИ



Німецький виробник біоцидів і провідний розробник консервантів на основі активних речовин власного виробництва, таких як ізотіазолінони, IPBC, ряд з'єднань четвертинного амонію, донорів формальдегіду, та інші, які випускаються під торговою маркою ACTICIDE. Компанія стала першою у розробці технології захисту активних речовин, що надає ряд переваг плівковим консервантам.



Італійський глобальний розробник і виробник передових та високоефективних сировинних компонентів для отримання поліуретанів, що застосовуються для створення покриттів, гнучкої упаковки, промислових клеїв, чорнил тощо. Поряд із традиційним асортиментом продуктів і технологій, портфель SAPICI включає рішення за індивідуальним замовленням з дуже гнучкими можливостями, що відповідають будь-якому запиту.



Італійська промислова організація з передовою дослідницькою лабораторією та з виробничими потужностями з випуску емульсій на основі силіконів, олій синтетичного та природнього походження, восків тощо.

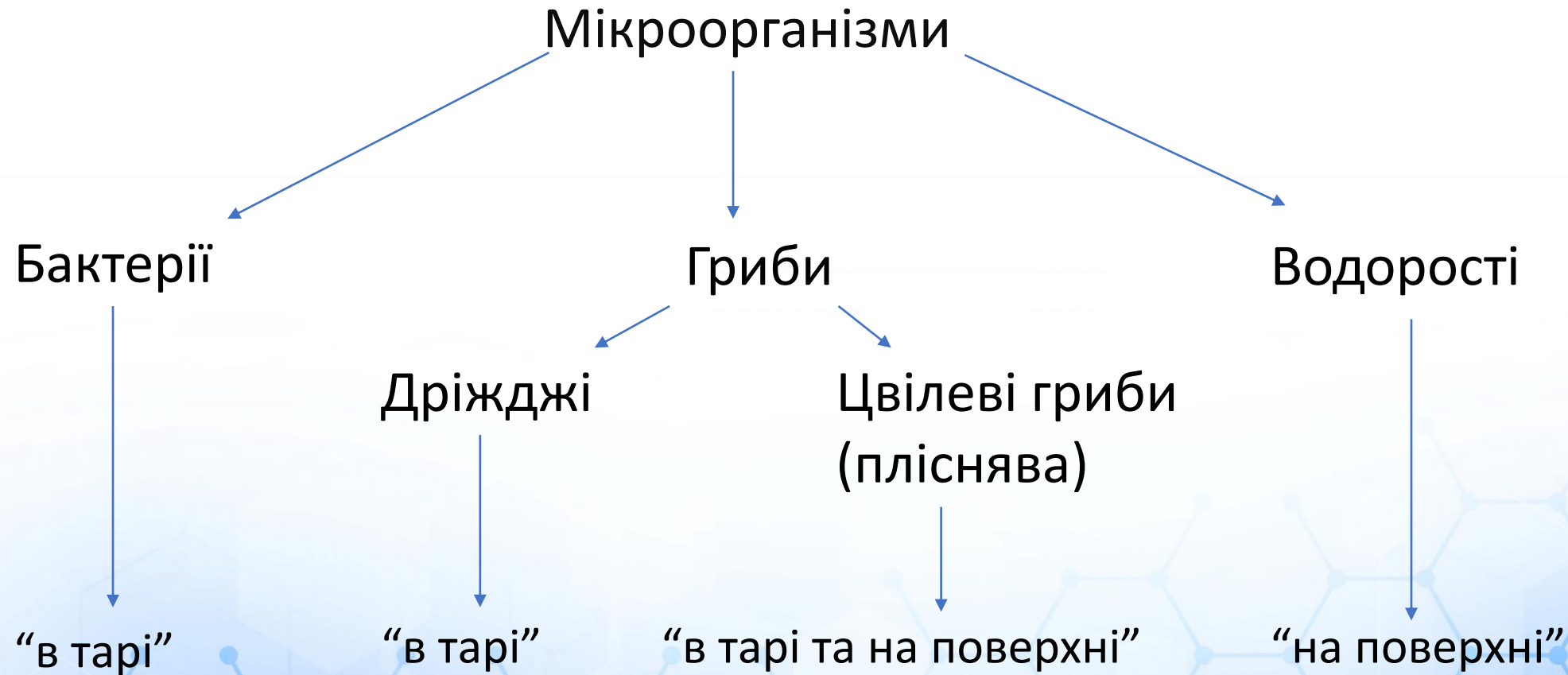


Італійський виробник реологічних добавок, фторвмісних ПАР, які забезпечують чудові змочувальні, вирівнюючі властивості покриттів. MAFLON пропонує полімери для обробки таких поверхонь, як шкіра, текстиль, камінь, дерево, які здатні створювати високоефективний захисний бар'єр проти води та різних типів забруднень.

Зміст:

- Загальна інформація про бактерії, дріжджі, гриби плісніви у виробництві ЛФМ на водній основі
- Основні діючі речовини, що використовуються у тарних консервантах для виробництва ЛФМ
- Порівняння МІК основних діючих речовин та їх сумішей, що використовуються як тарні консерванти при виробництві ЛФМ
- Небезпечний фактор консервантів - сенсibilізація шкіри. Маркування ЛФМ згідно нормам ЕС
- Рекомендації щодо зниження ризику біоураження при виробництві ЛФМ
- Плівкове консервування ЛФМ. Основні діючі речовини, їх недоліки
- Допустимі концентрації діючих речовин у ЛФМ для DIY сектору згідно нормам ЕС
- Інкапсульовані діючі речовини, їх переваги у плівковому консервуванні ЛФМ

Мікроорганізми та типові форми їх присутності у технічних продуктах



Умови для росту	Бактерії	Пліснява та дріжджі	Водорості
Світло	-	-	+
Оптимальний показник рН	7-9	3-6	7
Оптимальна температура	25-40 °C	20-30 °C	20 °C
Поживні речовини	Джерела: C, H, N, S	Джерела: C, H, N, S	CO ₂
Мікроелементи	+	+	+
Кисень	O ₂ ; SO ₄ ; NO ₃	O ₂ ; у дріжджів можливе бродіння	O ₂
Вода	+	+	+

Основні макро- та мікроелемент, їх джерела у ЛФМ

Макро- і мікроелемент	Основні джерела у фарбах на водній основі
Вуглець (C) Водень (H) Кисень (O)	Органічні молекули таких продуктів як полімери, біоциди, ПАР та інш.
Азот (N)	Органічні полімери, залишки від тех. процесу
Фосфор (P)	Хелатор, залишок технологічного процесу полімеризації полімеру
Сірка (S)	Біоциди, залишок технологічного процесу полімеризації полімеру
Селен (Se)	Вода

Потрапляння мікроорганізмів у ЛФМ

Етапи

- Постачання сировини
- Виробництво ЛФМ
- Фасування ЛФМ
- Використання ЛФМ

Джерела

- Повітря
- Сировинні компоненти
- Навколишнє середовище
- Виробниче спорядження
- Оператори
- Пакувальний матеріал

Найбільш небезпечні мікроорганізми в архітектурних фарбах*

- **Actinomycetes**

- **Bacteria:**

- ✓ Alcaligenes species
- ✓ Achromobacter species
- ✓ Bacillus species
- ✓ Escherichia coli
- ✓ Micrococcus luteus
- ✓ Proteus vulgaris
- ✓ Pseudomonas species
- ✓ Serratia marcescens

- **Yeast:**

- ✓ Candida albicans
- ✓ Rhodotorula rubra
- ✓ Saccharomyces cerevisiae

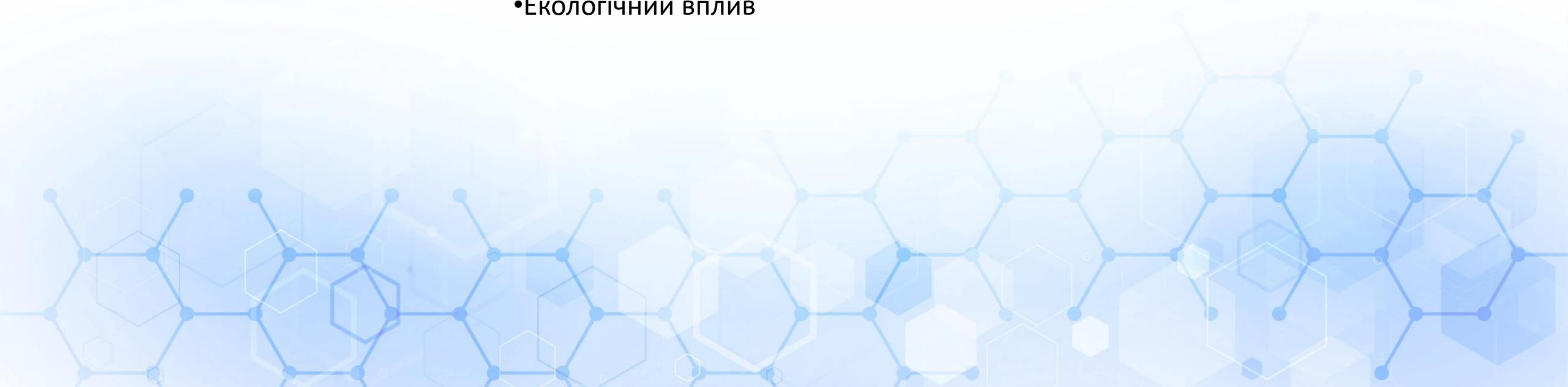
- **Fungi:**

- ✓ Aspergillus species
- ✓ Fusarium species
- ✓ Geotrichum species
- ✓ Penicillium species
- ✓ Geotrichum species
- ✓ Penicillium species

* Ідентифіковані мікроорганізми Міжнародною групою з дослідження біоруйнувань (IBRG - International Biodeterioration Research Group)

Наслідки мікробіологічного забруднення

- Зміна в'язкості
- зміна рН
- Газоутворення
- Неприємний запах
- Зміна кольору
- Видиме поверхнєве зростання
- Зміни інших властивостей
- Виробництво ферментів
- Вплив на виробничі процеси підприємства, утворення біоплівки, корозія
- Екологічний вплив



Біоциди

Електрофіли

Активні мембрани

Окисники:

- Галогени
- Перекисні сполуки

Електрофіли:

- Формальдегід
- Донори формальдегіду
- Ізотіазолінони
- Бронопол
- Cu, Hg, Ag

Літичні:

- ЧАС
- Феноли
- Спирти

Протонофори:

- Парабени
- Слабкі кислоти
- Піритіони

Типи біоцидів у ЛФМ

- для консервації у тарі (антимікробний захист у вологому стані)
- для гігієни виробництв (дезінфікуючі та сануючі засоби)
- для зберігання плівки (захист від плісняви, водоростей)
- для дезінфекції поверхонь, матеріалів (фунгіцидні/альгіцидні мийки)



Основні вимоги до тарних консервантів для ЛФМ

- Широкий спектр дії, продукт повинен бути активним проти мікроорганізмів (бактерій, дріжджів, грибків), які псують фарби та відповідні сировини
- Економічна ефективність
- Стійкий за умов рН фарби (від 8 до 9.5, або навіть до 12 у силікатних системах)
- Досить висока швидкість знищення
- Без зміни кольору
- Немає впливу на в'язкість
- Слабкий запах
- Висока розчинність у воді
- Низький коефіцієнт розподілу між органічними матеріалами та водою
- Низька токсичність
- Легке обслуговування на заводі
- Обґрунтований екотоксикологічний профіль
- Відповідність нормативним вимогам

Основні діючі речовини у тарних консервантах для ЛФМ

Основні діючі речовини	Основні характеристики
CIT/MIT (3:1)	Широкий спектр дії проти бактерій, плісняви, дріжжів; ефективен при низьких концентраціях; висока реактивність;
MIT	Неповний спектр дії; володіє стабільністю при pH до 10;
MIT/BIT (1:1)	Збалансований і синергетичний спектр дії, довгострокова стабільність та дія.
BIT	Неповний спектр дії; володіє високою стабільністю у лужному середовищі та при високих температурах;
Bronopol	Діє в основному проти бактерій; не володіє довгостроковою стабільністю та дією; ризик забарвлення;
DBNPA	Швидка дія та короткий її термін, використовується для короткочасної обробки (наприклад, сировини), але не для довгострокового збереження продуктів у тарі.
Донори формальдегіду:	Висока реактивність, швидка дія, захист у паровій фазі;
O-формалі	Після розведення швидко вивільняє HCHO
N-формалі на базі амінів	Одразу вивільняє HCHO після розведення, володіє більшою стабільністю при лужному середовищі
N-формалі на базі амідів	В залежності від структури донору різна швидкість вивільнення HCHO

Мінімальні інгібувальні концентрації

Концентрації діючих речовин, (ppm)

Організм	тип	CIT/MIT (3:1)	MIT	BIT	MIT/BIT (1:1)	BNP	HCHO
Escherichia coli	b.	9	17.5	40	10	25	45
Klebsiella pneumoniae	b.	9	20		15	25	
Proteus vulgaris	b.	9	25	125	10	25	10
Pseudomonas aeruginosa	b.	9	30	250	20	25	60
Pseudomonas putida	b.		12.5	250	10		
Pseudomonas stutzeri	b.		12.5		10		
Aspergillus niger	f.	9	750	350	50	3200	300
Paecilomyces variotii	f.		100		20		
Penicillium funiculosum	f.	11.5	200		20	1600	
Saccharomyces cerevisiae	y.	9	150	250	10	3200	

Діючі речовини, що класифіковані як сенсibilізуючі шкіру та стандартні дозування діючих речовин для консервації ЛФМ

Діючі речовини	CAS-No.	Класифікація як сенсibilізатор шкіри* ¹ , ppm	Ліміт концентрації EUN208, ppm	Стандартно рекомендовані концентрації, ppm
BIT	2634-33-5	> 500 (360) * ³	> 50 (36)* ³	75 - 400
CIT/MIT	55965-84-9	> 15	> 1.5	15 - 30
DBNPA	10222-01-2	> 10,000	> 1,000	
DCOIT	64359-81-5	> 150	> 15	
Formaldehyde* ²	50-00-0	> 2,000	> 200	60 - 800
IPBC	55406-53-6	> 10,000	> 1,000	
MIT	2682-20-4	> 15	> 1.5	
OIT	26530-20-1	> 500	> 50	
Terbutryn	886-50-0	> 30,000	> 1,000	
TMAD	5395-50-6	> 320,000	> 1,000	

*1 - SCL or GCL for Skin Sens. 1 H317 "May cause an allergic skin reaction."

*2 Regulation (EC) no. 2019/521

*3 - очікується, що буде становити 36 ppm

Витрати на дослідження діючих речовин

Від винаходу до інновації (Querou , 2019)

Діяльність	Термін (роки)	Витрати (млн. євро)
Ідентифікація нового діючої речовини	3 - 5	5 - 100
Масштабування та підготовка заявки на затвердження	3 - 5	5 - 10
Затвердження, авторизація продукту та запуск	4 - 7	1 - 2

Висновки – заходи по зменшенню використання біоцидів

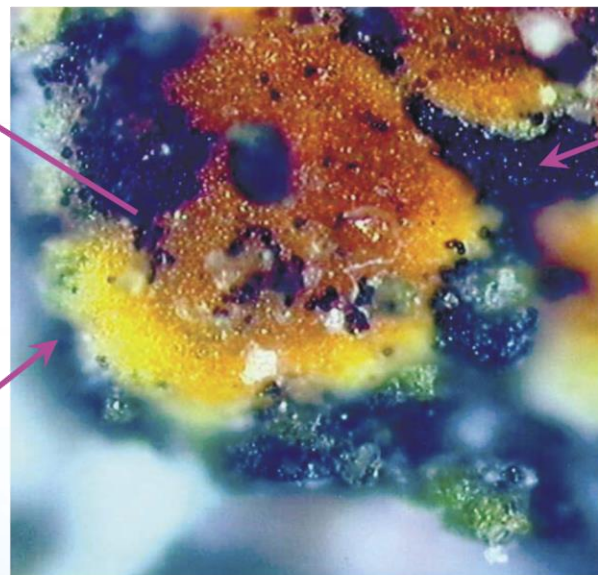
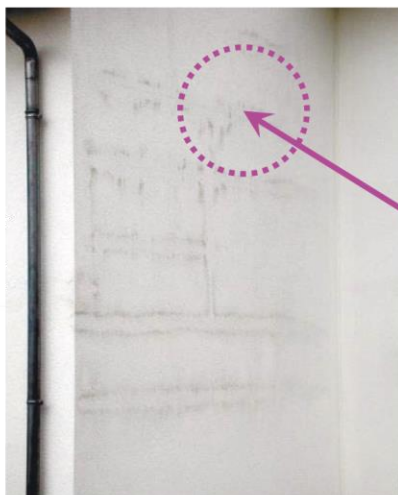
Рецептурні

- ✓ Заміна компонентів, схильних підтримувати зростання мікробів
- ✓ Посилити біоцидний ефект за рахунок комбінування різних типів біоцидів
- ✓ Оптимізація біоцидного ефекту шляхом додавання небіоцидних речовин, що обмежують зростання мікробів
- ✓ Водопідготовка (фізичними методами)
- ✓ Обробка сировинних компонентів (фізичними методами)

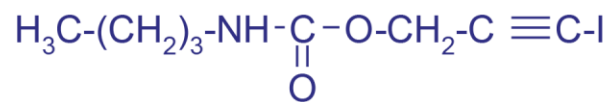
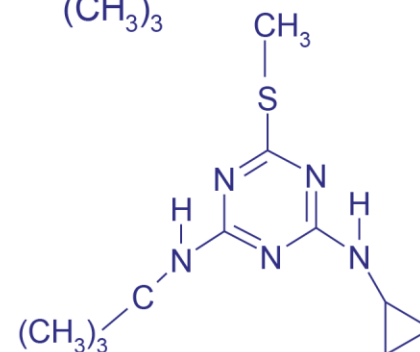
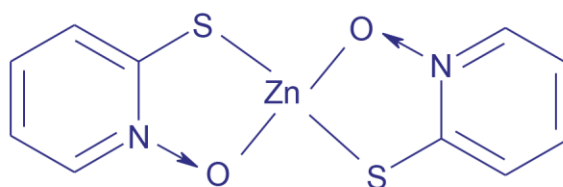
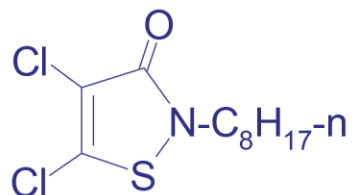
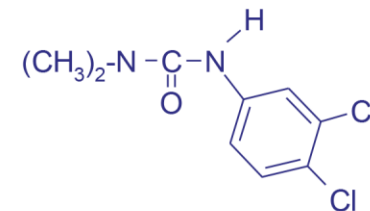
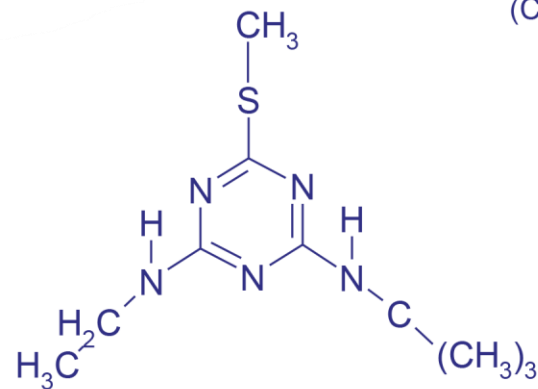
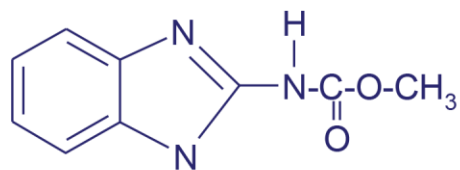
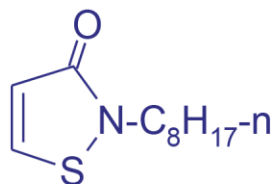
Нерецептурні

- ✓ Гігієна підприємства
- ✓ Оптимізація виробничого процесу, що забезпечить зниження кількості мікроорганізмів у виробничому середовищі

Плівкове консервування



Основні діючі речовини



Фунгіциди

- Carbendazim
- OIT
- DCOIT
- Zink pyrithion (ZPT)
- IPBC

Альгіциди

- Diuron
- Terbutryn
- Cybutryn

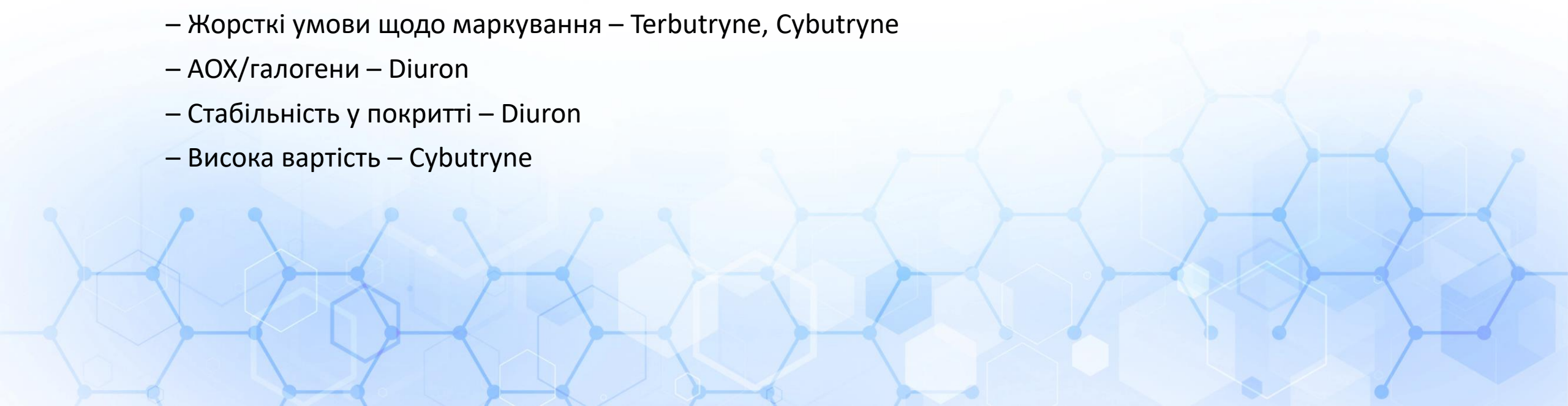
Основні проблеми

- **Фунгіциди:**

- Забарвлення – IPBC, Zinc pyrithione
- Розчинність у воді – Zinc pyrithione, OIT,
- Нестабільність до УФ – Zinc pyrithione, DCOIT, IPBC
- Обмежений спектр активності – Carbendazim
- Дермальна токсичність – OIT, DCOIT
- Жорсткі умови до маркування – Carbendazim

- **Альгіциди:**

- Жорсткі умови щодо маркування – Terbutryne, Cybutryne
- АОХ/галогени – Diuron
- Стабільність у покритті – Diuron
- Висока вартість – Cybutryne



Обмеження, що стосуються концентрації діючих речовин у ЛФМ за нормами ЕС

- ✓ Загальна концентрація діючих речовин < 0,060% мас;
- ✓ Загальна концентрація діючих речовин у фарбі для приміщень із високою вологістю < 0,160% мас;
- ✓ Загальна концентрація діючих речовин для фасадних фарб < 0,360% мас;
- ✓ Загальна концентрація діючих речовин для фасадних фарб (при використанні IPBC) < 0,710% мас;
- ✓ Загальна сума ізотіазолінонових сполук для зовнішніх фарб і лаків для деревини < 0,20%
- ✓ Загальна сума ізотіазолінонових сполук для всіх інших фарб < 0,050% (500 ppm)

Як вирішення – інкапсуляція діючих речовин плівкових консервантів

Інкапсульовані діючі речовини дозволяють створити продукти:

- ✓ З високим фунгіцидним та альгіцидним захистом
- ✓ З нижчою сумарною кількістю діючих речовин
- ✓ Уповільнити дифузію діючих речовин
- ✓ Зменшити вимиваність діючих речовин
- ✓ Покращити стабільність у лужному середовищі/на лужній поверхні
- ✓ Покращити стабільність до УФ
- ✓ Зменшити ризик забарвлення
- ✓ Зменшити екотоксичність
- ✓ Зменшити токсичність для ссавців

