

ВНУТРИТАРНЫЕ КОНСЕРВАНТЫ ДЛЯ ВОДНЫХ СИСТЕМ

От соединений ртути к экологически безопасным продуктам

Уве Зеemann,

менеджер по техническим продажам в Центральной и Восточной Европе и странах СНГ, Трой Хими ГмБХ

Люди начали консервировать наиболее важные продукты – еду – уже в первобытную эпоху, когда обнаружили, что некоторые продукты более подвержены гниению, чем другие. Но человечество защищало не только продукты питания. Очень давно (Египет, ок. 5000 г. до н.э.) обугливание использовалось для защиты деревянных конструкций от гниения. Продукты переработки древесины (смола, деготь) использовались уже ок. 3000 г. до н.э. для укрепления судов. Позднее (Египет, ок. 2900 г. до н.э.) растительные масла, такие как оливковое, использовались для защиты деревянных мостов. Документально подтверждены первые случаи применения соединений ртути и мышьяка для защиты древесины в Китае (ок. 800 г. до н.э.).

Сначала водные краски для декоративной отделки стен делали только из мела и других природных минералов.

Другие натуральные связующие, такие как костный и мездровый клей, вводились в рецептуру для повышения механической прочности сухой пленки, но из-за обратимой растворимости натуральных клеев в воде сухая пленка краски была очень чувствительна к воде.

Введение натурального латекса (сок гевеи), а позднее синтетических эмульсий различных полимеров привело к значительному улучшению влагостойкости сухой пленки. Введение жидких компонентов, таких как полимерные эмульсии, и других ингредиентов означало,

что такие продукты изготавливались в жидком виде, а не в виде порошка. Так родились готовые малярные краски.

РЕЦЕПТУРА КРАСКИ

Водные краски состоят из многих компонентов, которые различаются по степени подверженности микробиологическому разложению. Плотность компонентов сильно различается, что приводит к значительному различию между объемными и весовыми соотношениями.

На рис. 1 представлены массовые и объемные соотношения компонентов в высококачественной краске для внутренних работ:

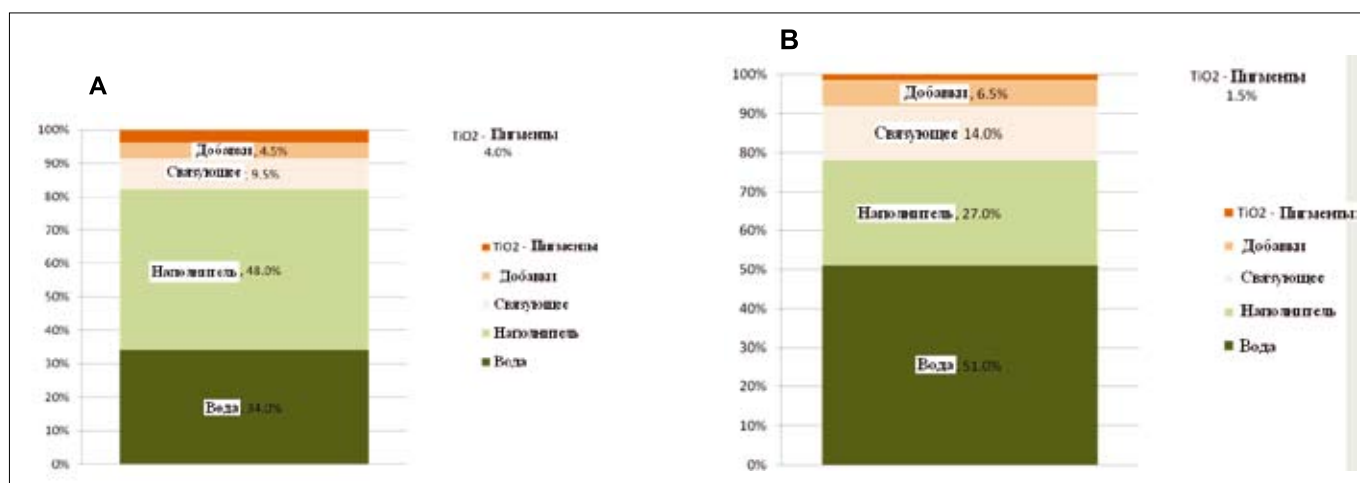


Рис. 1. Типичная рецептура малярной краски для внутренних работ: Хорошее качество, сод-е А – в % масс., В – в % объемн.

ВОДА

Вода является самым важным источником загрязнения, поскольку обеспечивает среду для роста микробов. Более того, она является основным (по объему) компонентом рецептуры.

Качество воды на производстве краски варьируется от «стерильной» до «сильно загрязненной», в зависимости от источника (обычная вода из-под крана, техническая вода или вода из скважины), протяженности и чистоты трубопровода и наличия и чистоты промежуточных резервуаров.

Даже небольшое число бактерий в воде может перегрузить систему консервирования и привести к значительной порче готовой краски.

НАПОЛНИТЕЛИ

Высококачественные наполнители (высокой чистоты, очищенные) не несут значительной угрозы загрязнения, пока они хранятся в должных условиях.

Дешевые наполнители из карьеров часто имеют гораздо более низкую степень чистоты и содержат органические примеси растительного происхождения.

При определенной концентрации этот FАктор также может перегрузить консервант и привести к порче готового продукта.

СВЯЗУЮЩИЕ**Старые синтетические связующие**

В 1980-х гг. синтетические полимерные эмульсии содержали достаточно большое количество (более 3000 м.д.) остаточных мономеров. Эти мономеры обладали некоторой антимикробной активностью и помогали защищать краску.

Кроме того, эти связующие изготавливали из полимеров с высокой температурой пленкообразования, что означало необходимость использования значительных количеств коалесцентов (растворителей). Эти растворители также помогали обеспечивать защиту.

Обычно используемые эмульгаторы содержали алкилфенолэтоксилаты, которые достаточно биостабильны, и микроорганизмам трудно их разрушить.

И еще один немаловажный момент: внутритарные консерванты были намного более эффективны, чем сегодня. В результате полимерные эмульсии были намного устойчивее.

Современные синтетические связующие

В настоящее время содержание остаточных мономеров в полимерных эмульсиях для внутренних работ составляет менее 50 м.д. Значение температуры пленкообразования большинства полимеров ниже комнатной температуры, поэтому коалесцент не требуется.

Сейчас эмульгирующие системы не содержат алкилфенолэтоксилатов, а это значит, что они менее устойчивы к микробиологическому разрушению. И, наконец, использование внутритарных консервантов очень сильно ограничено в отношении разрешенных

активных компонентов и дозировок. Современные полимерные эмульсии намного восприимчивее к микробиологическому воздействию, чем 25 лет назад.

ДОБАВКИ (ЖИДКИЕ)

Хорошо известно, что жидкие добавки, такие как противопенные эмульсии, могут портиться, особенно в случае их неправильного хранения и/или обращению с ними, но благодаря очень низкому содержанию в рецептуре, они не представляют большой опасности для ЛКМ.

ПИГМЕНТЫ

Ситуация с пигментами такая же, как с синтетическими наполнителями, значительного риска для ЛКМ нет.

ВНУТРИТАРНЫЕ КОНСЕРВАНТЫ

За последние 20–30 лет в отношении этих продуктов были введены очень серьезные ограничения, что привело к значительному повышению уязвимости водных красок. Все согласны, что водные краски необходимо консервировать. Вопрос – как?

Требования, предъявляемые к консервантам

Составляя перечень современных требований к идеальному внутритарному консерванту, я получил следующий список (возможно, неполный):

Идеальный кандидат: свойства

- + Широкий спектр эффективности
- + Высокая водорастворимость (наличие в водной фазе)
- + Хорошая совместимость с компонентами краски
- + Химическая стабильность в среде краски:
- + рН 5 – 10 (долговременно)
- + Температура до 50°C (кратковременно, при производстве)
- + Низкая стоимость при использовании
- + Высокая летучесть во влажном состоянии (для защиты газовой фазы)
- + Отсутствие тяжелых металлов
- + Низкое содержание или отсутствие адсорбируемых органических галогенпроизводных
- + Быстрое разложение в окружающей среде
- + Низкая экотоксичность
- + Низкая токсичность для человека
- + Низкий потенциал сенсибилизации
- + Низкое содержание растворителей или отсутствие растворителей
- + Большое количество одобрений (FDA, BfR, Eco-Label, и др.)
- + Отсутствие эмиссии (низкая испаряемость из пленки краски)

АКТИВНЫЕ КОМПОНЕНТЫ

В обзор, приведенный ниже, я включил только те активные компоненты, которые подходят по технологическим параметрам, наибольшее внимание уделено активным компонентам из ассортимента компании Трой. Например, я не упоминаю Бронопол, поскольку

ку это вещество имеет очень ограниченную химическую стабильность и в случае разложения в краске приводит к более или менее сильному пожелтению. Существует также несколько других аддуктов формальдегида, которые используются, но не обладают какими-либо значительными преимуществами. Как станет ясно очень скоро, ни один из активных компонентов не отвечает всем требованиям. Искусство составления рецептуры состоит в комбинировании активных компонентов, компенсирующих недостатки друг друга.

Внутриклеточные консерванты должны обладать некоторой «токсичностью», чтобы выполнять свое предназначение: контролировать рост микробов. Они необходимы для защиты материала, окружающей среды и человека. Когда краска портится, не всегда растущие микробы неопасны для человека. Многие бактерии, особенно из семейства *Pseudomonas* – типичные водные бактерии, являются факультативными патогенами, т.е. могут быть вредны для человека. Таким образом, испорченный материал является потенциальным источником инфекции. И еще один важный момент: внутриклеточные консерванты должны быть активны, но не должны оказывать влияния на человека или окружающую среду.

Цель создателей современных внутриклеточных консервантов – найти сбалансированный компромисс между их воздействием на человека/окружающую среду и хорошей защитой АКМ. При этом активные компоненты должны оцениваться по степени соответствия перечисленным выше требованиям.

Первые решения: Тяжелые металлы и фенольные соединения

Первыми активными компонентами биоцидов, использованными для этой цели, были органические соединения металлов (ртути, олова) и фенола (пентахлорфенол, РСР). Эффективные дозировки были очень низкими (0,01 – 0,05% для соединений металлов, 0,05 – 0,15% для фенольных соединений). Некоторые из этих старых активных компонентов также обеспечивали защиту сухой пленки, что делало их очень привлекательными для отрасли.

Оба класса консервантов, и металлические, и фенольные, очень токсичны, с трудом разлагаются в природе и накапливаются в пищевой цепочке, включая организм человека. В результате повсеместного признания общественностью этих аспектов в 1980-х гг. большинство из этих соединений было запрещено, или их использование было серьезно ограничено, и они были заменены менее опасными веществами.

Формальдегид

В те дни наиболее распространенным бактерицидом для технической консервации был формальдегид (ФА), поставляемый на рынок в виде формалина, 37 % раствора формальдегида (газа) в воде. ФА обеспечивает очень хорошую защиту против бактерий, но практически не эффективен против грибков.

ФА имеет очень сильный запах, и порог восприятия его запаха составляет 0,06 – 0,15 мг/м³. Очень

низкие концентрации 0,01 – 1,8 мг/м³ уже вызывают раздражение глаз и/или кожи, что, естественно, приводит к проблемам как с защитой персонала на производстве, так и с готовой продукцией (запах во время и/или после нанесения). В конце восьмидесятых, когда были зафиксированы случаи очень высокой эмиссии формальдегида в мебели, изготовленной из ДСП («BILLY-скандал», IKEA), опасность применения формальдегида широко обсуждалась. В то же время в одном американском исследовании по токсикологии было показано, что ФА вызывает рак носа у крыс, подвергавшихся долговременному воздействию эмиссий ФА. В ходе этого обсуждения ФА был практически «запрещен» к использованию, не официально, но из-за широкого обсуждения во всех средствах массовой информации.

Замена формальдегида: изотиазолины СМІТ/МІТ

Все немедленно стали искать возможную замену формалину, и ее нашли – смесь 5-хлор-2-метилизотиазолинона (СМІТ) и 2-метилизотиазолинона (МІТ). СМІТ/МІТ обладает хорошей эффективностью как против бактерий, так и против грибков. Эта комбинация уже использовалась для защиты водосодержащей косметики, такой как гели для душа, шампуни, лосьоны и т.п. Главным лимитирующим фактором является химическая чувствительность (рН, щелочи, амины, и др...). Типичные дозировки для СМІТ/МІТ – в соотношении 3:1 – в краске составляли от 30 до 50 м.д. активного компонента, что обеспечивало достаточную защиту. Однако, производители краски, которые пытались использовать только СМІТ/МІТ, сталкивались с проблемами из-за отсутствия защиты газовой фазы.

Кроме того, дозировки в косметике составляли 50–100 м.д. активного компонента, и неудивительно, что такое высокое содержание вызвало все больше случаев сенсibilизации. Отчеты об этом в научных журналах вызвали еще одно широкое обсуждение в обществе, так называемую «дискуссию о Катоне». Теперь все случаи применения СМІТ/МІТ рассматривались с особой тщательностью. Были установлены добровольные ограничения для некоторых групп продуктов (запрет на использование в кремах и лосьонах, ограничение до низких дозировок в так называемых «смываемых» продуктах, таких как гели для душа), и наконец, для СМІТ/МІТ была введена новая маркировка в соответствии с Директивой ЕС об Опасных Продуктах в 2001 г. Сейчас готовые продукты с содержанием СМІТ/МІТ 15 м.д. или более маркируют обозначениями Xi, R43.

Бензизотиазолинон

Бензизотиазолинон (ВІТ) – еще один продукт из семейства изотиазолинонов. Его эффективность намного ниже СМІТ/МІТ, особенно против бактерий *Pseudomonas* и грибков. ВІТ – одна из производных изотиазолинона с наилучшей стабильностью (выдерживает рН до 13, нагревание >100°C). Химически он стабилен в присутствии (небольших количеств) вос-

Внутритарные
биоциды



Mergal

консерванты в пленке
и консерванты
для древесины:

Troysan Polyphase

Санкт-Петербург +7 812 703 103 5
Москва +7 495 660 20 68
Екатеринбург +7 343 21184 19
Новосибирск +7 383 215 38 03
Ростов-на-Дону +7 863 203 70 67
Киев +380 44 502 5000
Казахстан + 7 727 321 88 83

ETC

Группа компаний
«Единая Торговая Система»

www.utsrus.com

становителей, но разлагается в присутствии больших количеств окислителей. Типичные дозировки - от 200 до 300 м.д. активного компонента. ВІТ классифицируется как сенсibilизатор кожи (предел маркировки ≥ 500 м.д. активного компонента), но благодаря более низким дозировкам обычно это не является проблемой. По сравнению со СМІТ/МІТ, он более дорог в использовании. Как все производные изотиазолинона, он не обеспечивает защиты газовой фазы.

Смесь 2-метилизотиазолинона и бензизотиазолинона (МІТ/ВІТ)

После того, как СМІТ/МІТ попал под осуждение общественности из-за своего потенциала сенсibilизации и содержания адсорбируемых органических галогенпроизводных (АОХ), смесь МІТ/ВІТ запустили на рынок в качестве простой замены. Она широко использовалась, но практика показала, что установленные дозировки были слишком малы для обеспечения эффективной защиты. Кроме того, наблюдалось отсутствие защиты газовой фазы. По этой причине типичные дозировки были увеличены до 200 м.д. акт. компонента, а в некоторых случаях и выше. Также были выпущены на рынок комбинации с аддуктами формальдегида.

Сегодня лишь некоторые клиенты настаивают на полном отсутствии формальдегида и используют 200 м.д. активного компонента МІТ/ВІТ, но это при условии строго контроля гигиены на производстве.

Полное отсутствие формальдегида и/или СМІТ

Некоторые производители, особенно в Западной Европе, настаивают на отсутствии в своих продуктах обоих соединений, СМІТ и формальдегида, чтобы отличаться от конкурентов.

Это очень рискованно, потому что:

- Все комбинации, не содержащие СМІТ/ФА, имеют пробелы в эффективности консервации
- Обеспечивается более низкая степень защиты (заметно по значительно более высоким дозировкам активного компонента)
- Только формальдегид (аддукты формальдегида) обеспечивает защиту газовой фазы

Отсутствие формальдегида и СМІТ в итоге означает:

- Гигиена на производстве должна быть исключительной
- Отсутствие резервов для борьбы с небольшими загрязнениями от сырья!

Производитель краски должен решить, берет ли он на себя такой риск, или нет.

На рис. 2 приведены данные по эффективности защиты.

Общепризнано, что только формальдегид обеспечивает защиту газовой фазы над ЛКМ. Также принято считать, что использование простого формальдегида – не самое правильное решение. Самое практичное решение – скомбинировать один из активных компонентов, перечисленных выше, с аддуктами формальдегида, которые обеспечат необходимое количество формальдегида для защиты газовой фазы.

Аддукты формальдегида содержат (в состоянии равновесия) формальдегид в более или менее прочно связанной форме и обеспечивают лишь небольшое количество свободного формальдегида. Различают О-формали (ФА связан с кислородом) и N-формали (ФА связан с азотом).

О-формали

Имеют достаточно сильный запах формальдегида и обеспечивают большее количество свободного формальдегида. Поскольку формальдегид быстрее выделяется, О-формали более активны.

N-формали

Связывание с азотом прочнее, в связи с этим количество свободного формальдегида очень низкое, и запах ФА незначителен. Иногда N-формали имеют рыбный запах из-за аминов. N-формали менее активны из-за меньшего количества выделяемого формальдегида.

Компания Трой приложила много усилий, чтобы найти наиболее подходящие активные компоненты, принимая во внимание такие аспекты, как токсикология, эффективность, стоимость использования, а также вероятность того, что активные компоненты пройдут сертификацию в соответствии с Директивой ЕС по Бицидным Продуктам. Мы решили (для

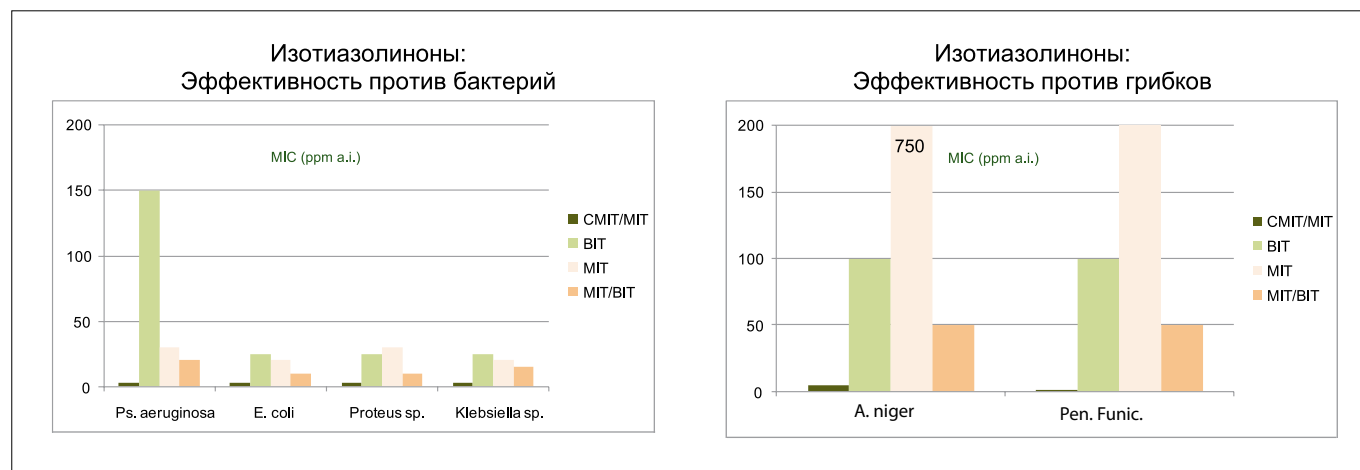


Рис. 2. Замена формалина: аддукты формальдегида

Таблица. Соответствие продуктов Трой требованиям к идеальному кандидату

	Mergal 759	Mergal 731	Mergal K14	Mergal 723K
+ Широкий спектр эффективности	0	+	+	0
+ Хорошая водорастворимость	+	+	+	+
+ Хорошая совместимость с компонентами краски	+	+	+	+
+ Стабильность при pH 5 – 10	+	+	+	+
+ Стабильность до 50°C	+	+	+	+
+ Низкая стоимость при использовании	-	0	+	0
+ Защита газовой фазы	+	+	+	+
+ Отсутствие тяжелых металлов	+	+	+	+
+ Низкое содержание АОХ или отсутствие АОХ	+	+	+	+
+ Быстрое разложение в окружающей среде	0	+	+	0
+ Низкая экотоксичность	0	+	+	0
+ Низкая токсичность для человека	0	+	+	0
+ Низкий потенциал сенсибилизации	0	0	0	0
+ Низкое содержание растворителей или их отсутствие	+	+	0	+
+ Большое количество одобрений	+	+	0	+
+ Отсутствие эмиссии	0	0	0	+
+ Отсутствие формальдегида	-	-	-	+
+ Отсутствие СМІТ	+	-	-	+

защиты краски и подобных систем) использовать два активных компонента. Первый – абсолютно благоприятный с точки зрения токсикологии и маркировки, а второй исключительно выгоден с экономической точки зрения, а также обладает приемлемыми токсикологическими свойствами.

1,3-бис(гидроксиметил)-5,5-диметилгидантоин (DMDMH)

DMDMH – это прозрачная бесцветная жидкость. Содержание свободного формальдегида составляет <0,2%, благодаря чему продукт не требует маркировки.

DMDMH широко используется в косметической продукции. Его легко комбинировать, но такое высокое качество достаточно дорого стоит. Если не принимать во внимание этот пункт, данное соединение почти идеально подходит по всем параметрам идеального кандидата.

1,6-дигидрокси-2,5-диоксагексан (EGF)

EGF является самым экономически выгодным среди О-формалей. Формальдегид быстро выделяется, и это активное вещество хорошо известно и используется многие годы. Благодаря его высокой активности, для обеспечения достаточной защиты газовой фазы требуется небольшое количество общего формальдегида (70 – 100 ppm). Этот активный компонент имеет приемлемую маркировку, и его легко комбинировать с СМІТ/МІТ. По сравнению с другими активными компонентами этот продукт также достаточно хоро-

шо соответствует заданным требованиям (см. выше описание идеального кандидата).

УМНЫЕ КОМБИНАЦИИ: ЛУЧШЕЕ ОТ КАЖДОГО

Практически все заданные требования к идеальному тарному консерванту можно выполнить, комбинируя производные изотиазолинона с формальдегидными аддуктами:

Комбинация ВІТ и DMDMH:	Mergal® 759
Комбинация СМІТ/МІТ и DMDMH:	Mergal® 731
Комбинация СМІТ/МІТ и EGF:	Mergal® K14
ВІТ с модификаторами:	Mergal 723K

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

- Необходимость внутритарного консервирования очевидна
- Выбор подходящих активных компонентов ограничен
- Ни один из этих активных компонентов не отвечает всем базовым требованиям (эффективность, химическая/физическая стабильность, воздействие на человека и окружающую среду)
- Дополнительные требования еще более усложняют задачу (отсутствие формальдегида и/или СМІТ)
- Стоимость использования также различается
- Компания Трой предлагает продукты, близкие к «идеальному кандидату», во всех ценовых сегментах. ■