

## Antimikrobielle Pulverbeschichtungen

# Pulverlack-Modifizierung beim Beschichter

In einem Forschungsprojekt wurde ein Zuschlagstoff entwickelt, mit dem Beschichter handelsübliche Pulverlacke im eigenen Betrieb antimikrobiell einstellen können.

Der Wirkstoff ist langzeitstabil und soll andere Pulvereigenschaften nicht negativ beeinflussen.

Die Ansprüche der modernen Gesellschaft in Bezug auf Hygiene steigen. Nicht nur in Operationsälen oder Reinräumen in Produktionsanlagen, sondern auch in privaten Sanitär-, Küchen- oder Wohnbereichen wird ein hohes Maß an Keimfreiheit gefordert — seien es Duschkabinen, Heizradiatoren oder Waschbecken. Ähnliche Forderungen kommen aus dem Baubereich. Ein Beispiel ist die Reduzierung von Algenbewuchs und Pilzbefall an Fassaden oder Zaunanlagen. Hier sind antimikrobielle Beschichtungen unter dem Stichwort funktionalisierte Oberflächenfilme schon seit geraumer Zeit ein geläufiger Begriff.

Mikroorganismen, umgangssprachlich auch als Mikroben bezeichnet, sind definitionsgemäß Einzeller oder mehrzellige Kleinstlebewesen wie Bakterien, Algen und Pilze. Obwohl mit bloßem Auge kaum sichtbar, erscheinen sie doch in der Natur allgegenwärtig und spielen eine grundlegende Rolle in der ständigen Kreislaufführung der Materie.

Problematisch werden Mikroorganismen, wenn sie in Lackfilme eindringen und Schäden oder Mangelzustände hervorrufen, indem sie beispielsweise den Betrieb einer Anlage durch Verschmutzung oder Korrosion signifikant verschlechtern. Aber auch der negative Einfluss auf das optische Erscheinungsbild, ist ein Grund, weshalb seit geraumer Zeit Forschungs- und Entwick-



Unschön und schädlich für die Lackschicht: Mikroben-Befall auf einem pulverbeschichteten Gartenzaun

lungsanstrengungen unternommen werden. Deren Ziel ist es, das Wachstum und die Verbreitung von Mikroorganismen auf oder in Lackfilmen einzuschränken beziehungsweise vollkommen zu verhindern.

Bisher werden zum Schutz beziehungsweise zur Reinigung von Lackfilmen vorrangig bedarfsweise oder vorbeugend Desinfektionsmittel eingesetzt. Bei diesen antimikrobiellen Wirksubstanzen handelt es sich aber um unspezifisch wirkende Modifikatoren und gegenüber Menschen und

Tieren häufig toxische Chemikalien. So sind diese Stoffe oder deren Abbauprodukte über die Haut resorbierbar, sind meist reizend, gesundheitsschädlich oder aus Umweltsicht bedenklich. Sie können unter Umständen auch die Oberflächeneigenschaften eines beschichteten Produktes hinsichtlich der Lackfilmbildung negativ beeinflussen, zum Beispiel in Form einer Effekt- oder Glanzänderung.

Im Bereich der Oberflächenfunktionalisierung kommen derzeit hauptsächlich Systeme auf Basis von Silber-(Nano-)Partikeln zum Einsatz. Jedoch sind hier die Toxizität und die fehlende Langzeitwirkung zu bedenken.

### Pulverlack-Modifizierung im Dry-Blend-Verfahren

Ziel eines Forschungsprojekts war daher die Entwicklung eines antimikrobiell wirksamen Zuschlagstoffes beziehungsweise Compounds, mit dem handelsübliche Pulverlacke im Dry-Blend-Verfahren modifiziert werden können. Die Modifizierung soll eigens beim Beschichter nach den individuellen Wünschen und Anforderungen des Kunden möglich sein. Das Forschungsprojekt wurde vom Institut für Kunststofftechnologie und -recycling e.V. (IKTR e.V.) und der Dr. Herrmann GmbH Co.KG durchgeführt und durch das BMWi im Rahmen des Zentralen Innovationsprogramms Mittelstand gefördert.

In einer Reihe von Anwendungstests mit begleitenden Laboruntersuchungen wurden repräsentative schädigende Mikroorganismen analysiert, isoliert und kultiviert, die auch im Alltag als mikrobielle Schadsubstanzen gehäuft auftreten können. Bei der Auswahl dieser schädigenden Mikroorganismen spielten die forcierten Anwendungskriterien für Pulverlacke eine entscheidende Rolle. So wurde neben den typischen Innenanwendungen, zum Beispiel für Sanitärausrüstungen und medizinische Aggregate mit erhöhten Hygieneanforderungen, auch der Außenbereich berücksichtigt. Beispiele hierfür sind pulverbeschichtete Zaunelemente, Gartenmöbel, Fassadenverkleidungen sowie Fenster- und Türelemente.

Nachdem die jeweiligen schädigenden Zielorganismen gefunden wurden, folgte die Suche nach der eigentlichen, antimikrobiell wirksamen Substanz und einem geeigneten, inerten Trägermaterial, auf dem sie fixiert werden kann. Dafür wurden aussichtsreiche, in der Literatur teilweise bereits für andere Anwendungen beschriebene und am Markt verfügbare biozide Wirkstoffe ausgewählt, zum Beispiel auf der Basis von Zink und Molybdän. Zusätzlich wurden vom IKTR e.V. weitere Modellsubstanzen, basierend auf quartären Ammoniumverbindungen, synthetisiert. Diese sogenannten „Quats“ stellen sich wegen ihrer bakteriziden und fungiziden Wirkung als eine aussichtsreiche Substanzklasse heraus.

Sie besitzen kovalent gebundene, mit dem Pulverlack-Matrixmaterial gut vernetzbare funktionelle Gruppen. Die Prüfung der toxischen Eigenschaften der reinen Wirksubstanzen gegenüber den schädlichen Mikroorganismen, unter Berücksichtigung nicht gesundheitsschädigender Eigenschaften für den Menschen, wurde mittels verschiedener mikrobiologischer Bewertungsmethoden durch die Forschungseinrichtung Gesellschaft zur Förderung von Medizin- Bio- und Umwelttechnologien e.V. (GMBU e. V.), Halle/ Saale, mit verschiedenen Einsatzkonzentrationen durchgeführt.

Die Forschungspartner untersuchten die optimale Dosierungskonzentra-



tion in modifizierten Pulverlackfilmen sowie den Nachweis der thermischen Stabilität in Abhängigkeit der notwendigen Pulververnetzung mittels DSC (Differential Scanning Calorimetry) und TGA (Thermogravimetrische Analyse).

Durch die Ergebnisse dieser Entwicklungsarbeiten wurde sichergestellt, dass die Wirksubstanzen während des Einbrennprozesses beständig bleiben. Bei den Untersuchungen kristallisierten sich die speziell formulierten Quats als hervorragend geeignete antimikrobielle Wirksubstanzen in Pulverlackfilmen heraus.

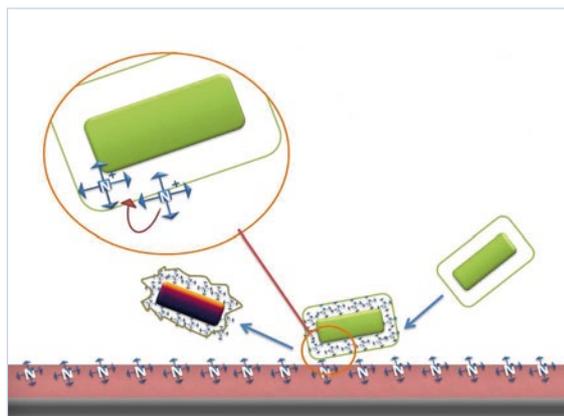
In einem anschließenden Screening möglicher Trägersubstanzen (Batches) mussten diese, bevor sie mit einem antimikrobiell wirksamen Zusatz versehen wurden, eine Reihe von Eignungsprüfungen durchlaufen. Dabei standen die Einarbeitbarkeit in den Pulverlack, die

Korngrößenverteilung, der Einfluss auf dessen Verarbeitungseigenschaften sowie etwaige Auswirkungen auf die Lackfilmparameter, wie Farb- und Glanzveränderungen, im Fokus.

Bei den Tests zeigte sich, dass viele der geprüften Varianten nachteilige Auswirkungen auf die Oberflächenqualität der Pulverbeschichtung hatten. Am Ende kristallisierte sich insbesondere ein nanoskaliges Mineral heraus, das sich als Trägersubstanz für den entwickelten Wirkstoff eignet.

Im nächsten Schritt wurde durch mechanisches Vermischen ausgewählter Wirkstoffe mit geeigneten Trägermaterialien in pulverförmiger sowie auch in flüssiger Konsistenz eine Reihe von pulverförmigen Wirkstoff-Trägermaterial-Additiven hergestellt. Die Modifikation handelsüblicher Pulverlacke erfolgte durch mechanisches Einmischen von maximal 5 % des Additiv-Masterbatches zum Beispiel unter Verwendung einer Topfsiebmaschine.

Mit den so modifizierten Pulverlacken wurden Beschichtungsmuster hergestellt. Anhand eines speziell konzipierten Testregimes konnte anschließend der Bewuchsgrad von antimikrobiell ausgerüsteten, pulverlackierten Oberflächen, die über einen bestimmten Zeitraum in einem definierten Milieu den ausgewählten Mikroorganismen ausgesetzt wurden, bestimmt werden. Die Auslagerung erfolgte, in einer Sprüheinrichtung, einem Tauchstand sowie in Submers-Schalen. Zur Überprüfung der Hemmwirkung wurden analytische Verfahren, wie Proteinbestimmung nach Bradford, Lebendkeimzahlbestimmung, Bestimmung der Trockenbiomasse herangezogen.



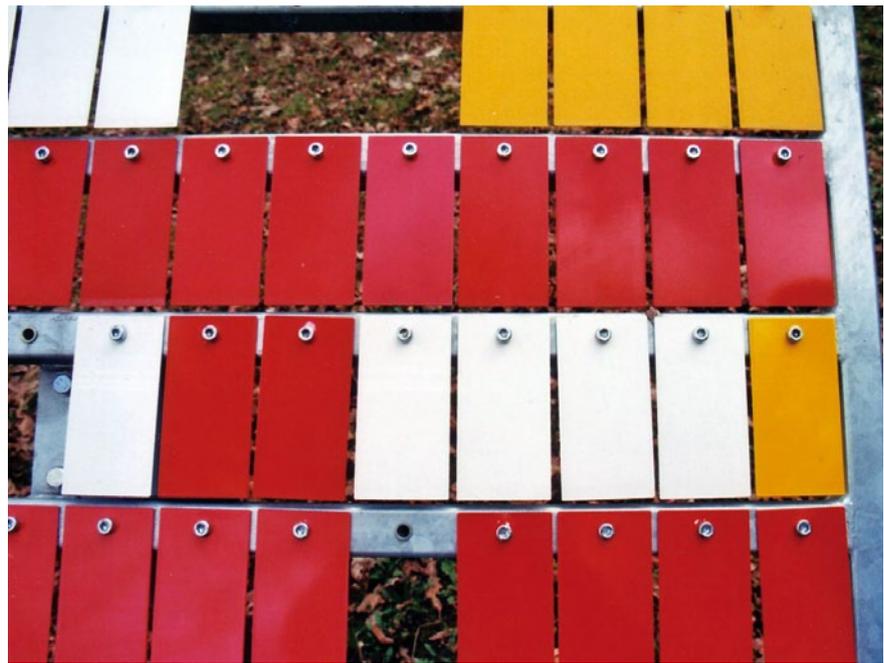
Quartäre Ammoniumverbindungen, sogenannte Quats, reichern sich in der Zellmembran der Kleinstlebewesen an, beeinträchtigen deren Funktion und schädigen damit den Mikroorganismus nachhaltig.

In einem zweiten Versuchskomplex wurden insgesamt 38 unterschiedlich modifizierte Pulverlackproben, die sich in ihrer Zusammensetzung hinsichtlich des Trägermaterials für das Biozid, des Biozids selbst und der Einsatzkonzentration des Biozids im Additiv unterscheiden, auf Aluminiumbleche appliziert und im Rahmen eines Langzeit-Freilandversuches in einem eigens für diese Versuchsreihe konzipierten Außenbewitterungs-Versuchsstand ausgelagert.

Alle 28 Tage wurde die auf der Pulverlackoberfläche befindliche Gesamtkeimzahl [KBE/cm<sup>2</sup>] und die Pilzkeimzahl [KBE/cm<sup>2</sup>] quantifiziert und mögliche Glanzänderungen gemessen, um Aussagen über die Witterungsbeständigkeit des Beschichtungssystems treffen zu können. Die Versuchsdauer betrug 162 Tage.

Die Tests zeigten, dass die Verwendung von Zinkoxid ohne Trägermaterial als Zuschlagstoff eine Verminderung des Oberflächenbewuchses bewirkt. Dies trifft auf die Gesamtkeimzahl sowie in noch stärkerem Maße auf die Pilzkeimzahl zu. Eine Mischung aus Molybdänoxid und Zinkoxid zeigt den niedrigsten Bewuchs. Und auch Molybdänoxid als alleiniges Additiv kann eine Verminderung des Pilzwachstums bewirken.

Allerdings zeigten die Glanzmessungen der Prüfkörper mit Zinkoxid eine erhebliche Abnahme des Glanzgrades. Bereits nach sieben Wochen Bewitterungsdauer ist der Glanz dieser Pro-



Freibewitterungsstand mit pulverlackierten Proben zur Untersuchung des Langzeitverhaltens der antimikrobiellen Wirkung und Bewitterungsstabilität

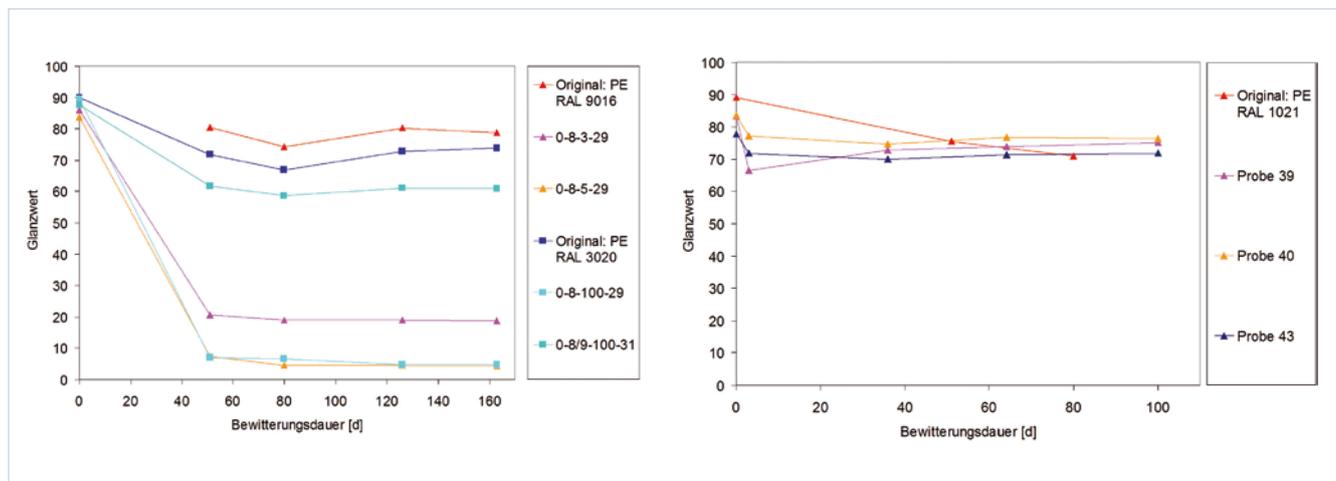
bekörper um mehr als 75 %, teilweise sogar über 90 % gegenüber dem Ausgangswert reduziert. Eine derartige ungewollte Mattierung eines glänzenden Pulverlackfilmes ist nicht akzeptabel.

Das Einbringen von speziellen Bioziden durch Interkalation in geeignete, inerte Trägersubstanzen ergab dagegen über den getesteten Zeitraum eine ausreichende Glanzbeständigkeit sowie gute Reduzierungsraten von Umweltkeimen. Diese Einarbeitungsmethode gewährleistet eine definierte Freisetzung der Wirkstoffe und somit einen anti-

krobiellen Effekt. Eine Auswaschung der Wirksubstanzen durch (Regen-) Wasser ist nicht gegeben. Die Probekörper wiesen zudem keine nennenswerte Minderung des Oberflächenglanzes oder sonstige Beeinträchtigungen optischer Filmeigenschaften auf.

Die insgesamt besten Ergebnisse wurden mit in spezielle Tonminerale interkaliertem Quat erzielt. Dieses Komposit stellt daher die Grundlage aller weiteren Untersuchungen dar.

An beschichteten Musterblechen wurden Untersuchungen zur Witte-



Glanzabnahme an Probekörpern mit Zinkoxid und Molybdänoxid (links) und mit interkalierten Bioziden (rechts) im Freilandversuch

rungsbeständigkeit, zum Beispiel mittels QUV-Test, Kondenswasser-Konstantklimatetest nach DIN EN ISO 6270, laborinterner Korrosionsprüfung sowie Korrosionsbeständigkeitsermittlungen im neutralen Salzsprühnebeltest in Anlehnung an DIN EN ISO 9227 durchgeführt. Alle Tests zeigten unauffällige Ergebnisse, das heißt es konnte keine Verschlechterung der Parameter im Vergleich zu unmodifizierten, handelsüblichen Pulverlacken festgestellt werden.

Abschließend erfolgte ein umfassender Feldversuch mit Realproben aus dem Outdoor-Bereich (Zaun-Elemente), der Medizintechnik (Behandlungsstuhl einer HNO-Praxis) und der Sanitärtechnik (Duschkabine). In den Langversuchen zeigten sich bis dato keine Beeinträchtigungen oder Veränderungen in der Beschaffenheit des Pulverlackes und der Lackfilmeigenschaften.

### Zusammenfassung und Ausblick

In dem Forschungsprojekt wurde das Additiv auf Basis eines inerten, nicht humantoxischen Trägermaterials hergestellt und der entwickelte Wirkstoff durch Interkalation fixiert. Dieser Zuschlagstoff gewährleistet neben seiner

antimikrobiellen Wirksamkeit außerdem folgende Kriterien:

- Keine Beeinträchtigung der Pulververnetzung
- Keine Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften
- Erhalt von Farbe, Glanz und anderen optischen Eigenschaften
- Thermische Stabilität der einzuarbeitenden Wirkstoffe bis 220 °C
- Beständigkeit gegen Auswaschung und Einwirkung von Reinigungsmitteln
- Homogene und oberflächenwirksame Einarbeitbarkeit des Additivs

Der antimikrobielle Zuschlagstoff verteilt sich homogen und oberflächenwirksam im Pulver. Die Zudosiermenge ist aufgrund der hohen Wirksamkeit mit einem Anteil von 3 bis 5 % im Fertigprodukt gering. Andere Pulvereigenschaften werden nicht negativ beeinflusst. In einem Langzeit-Freilandversuch konnte nachgewiesen werden, dass die antimikrobielle Wirkung auch langfristig nicht durch Witterungseinflüsse wie Regen und Schnee oder Reinigungschemikalien aufgehoben wird.

Somit kann dem Pulverbeschichter ein antimikrobielles Compound zur Verfügung gestellt werden, mit dem er

handelsübliche Pulverlacke unabhängig von Farbe, Glanzgrad und Struktur gezielt in eigener Regie modifizieren kann.

Die erfolgreiche Bearbeitung dieser Forschungs- und Entwicklungsarbeiten macht weitere Untersuchungen notwendig. Diese sollen einen Abgleich mit der EU-Richtlinie 98/8/EG über das Inverkehrbringen von Bioziden, gegebenenfalls unter Berücksichtigung einer Konzentrationsober- und -untergrenze in Verbindung mit einem möglichen niedrigen Risikopotenzial gewährleisten. Dabei handelt es sich um einen notwendigen Verwaltungsakt, da ein antimikrobiell wirkendes Produkt im EU-Raum erst in Verkehr gebracht werden darf, wenn es nach den Bestimmungen dieser Richtlinie zugelassen ist, es sei denn, ein niedriges Risikopotenzial wurde bestätigt. ■



**Dr. rer. nat. Thomas Herrmann,**  
**Dipl.-Ing. (FH) Chemie Anita Ringling**  
Dr. Herrmann GmbH & Co. KG – Gutachterlabor Dresden

**Oberflächentechnik – Innovationen im Anlagenbau**








info@rippert.de | www.rippert.de | Fon +49 (0) 52 45 | 9 01-0

**Oberflächentechnik**    **Luftreinhaltung**    **Ventilatoren**