

Wegen der Diskussion um die gesundheitliche Bewertung und endokrinen Eigenschaften von Bisphenol A (BPA) werden die seit Jahrzehnten eingesetzten Epoxidharze auf der Basis von Bisphenol-A-Diglycidylether (BADGE) derzeit zunehmend durch alternative Beschichtungen (BPA-non-intent bzw. BPA-NI-Beschichtungen) ersetzt. Gleichzeitig wird bis 2021 eine Umstellung in der Vorbehandlung der Weißblechsubstrate von klassischer chromhaltiger auf chromfreie Passivierung angestrebt. Die Ersatzsysteme für Lebensmittelkonservendosen müssen das Niveau der BPA-basierenden Innenbeschichtungen erreichen und halten können. In diesem Projekt sollten die Einflüsse der Polymernetzwerkstruktur auf die Endeigenschaften von BPA-NI-Beschichtungen am Beispiel von Polyester-Phenol-Lacken untersucht werden und deren Haftung auf klassisch und chromfrei passivierten Weißblechsubstraten. Hierzu werden die Formulierungsanteile von Richtrezepturen systematisch variiert. Ziel ist, die maßgeblichen Systemparameter zu ermitteln und Messroutinen zur frühzeitigen Vorhersage der Eignung und Stabilität der Beschichtungen zu etablieren. Ein weiterer Schwerpunkt des Projektes ist die Sicherstellung und Prüfung der lebensmittelrechtlichen Konformität durch geeignete Migrationstestmethoden.

Chromfrei passivierte Weißbleche aus einer Testproduktion wurden mit klassisch passivierten Weißblechsubstraten verglichen. Die chemische Oberflächenbeschaffenheit unterschied sich je nach Passivierungsart. Auf chromfrei passivierten Substraten ist sehr gute Lackhaftung der BPA-NI-Systeme möglich. Bei den Korrosionsschutzeigenschaften der betrachteten Doseninnenbeschichtungen wurde elektrochemisch kein negativer Einfluss durch die alternative Passivierung festgestellt.

Die Beschichtung muss hohe Anforderungen an die mechanischen Eigenschaften erfüllen – sehr hohe Flexibilität, die eine Dosenformung nach der Tafellackierung ermöglicht, ausreichende Härte und sehr gute Haftung auf dem Weißblechsubstrat. Durch systematische Veränderungen der Lackrezeptur wurde gezeigt, dass die Polyester-Komponente für hohe Flexibilität sowie sehr gute Haftung und die Phenolharz-Komponente für eine ausreichende Härte sorgt. Daraus können eindeutige Trends abgeleitet werden, die für eine gezielte Lackentwicklung verwendet werden können. Die Untersuchung der Modellsysteme erlaubte ein tiefgehendes Verständnis der Polymernetzwerkstruktur. Mit ^{13}C -CP/MAS-Festkörper-NMR-Spektroskopie wurde eines der BPA-NI-Systeme bezüglich seiner Struktur im ausgehärteten Zustand im Detail untersucht. Daraus wurde gefolgert, dass die beiden Komponenten Polyester- und Polyphenolharz bei geeigneten Mischungsverhältnissen auf molekularer Ebene homogen verteilt sind ohne Ausbildung von Domänen einer Spezies. Ergänzende Extraktionsuntersuchungen mit Infrarotspektroskopie zeigten, dass ausschließlich niedermolekulare oder oligomere Bestandteile des Polyesters aus der Polymermatrix extrahierbar sind. Die anteiligen oligomeren Strukturen fungieren als interne Weichmacher und ermöglichen die erforderliche Flexibilität der Doseninnenbeschichtung. Durch ein ausbalanciertes Mischungsverhältnis der beiden Komponenten kann so ein Optimum der komplementären Eigenschaften von Polyester und Phenolharz erreicht werden.

Zusätzlich muss die Doseninnenbeschichtung den Korrosionsschutz nach Sterilisation bei Kontakt mit aggressiven Füllgütern über die gesamte Lagerungszeit gewährleisten. In dieser

Studie wurde die Impedanzspektroskopie, kombiniert mit einer Gleichstrombelastung, zur Korrosionsschutzprüfung verwendet. Für die Betrachtung der Korrosionsschutzwirkung wurden geeignete Messparameter ausgewählt und Bewertungskriterien für eine konservative Beurteilung der Messergebnisse definiert. Auf dieser Grundlage können geeignete Qualitätsprüfungen für ein konkretes System aus Beschichtung, Substrat und Füllgut entwickelt werden. Die Ergebnisse liefern frühzeitige Informationen zu Mikroschäden. Die Korrosionsschutzwirkung kann damit direkt nach der Sterilisation und in Lagerungstests geprüft werden. Die Bewertungskriterien unterschieden sich nicht zwischen chromhaltig und chromfrei passivierten Substraten. Daher kann die Produktionsumstellung auf chromfrei passivierte Weißbleche analog mit diesen elektrochemischen Tests begleitet werden.

Neben den technischen Eigenschaften müssen die Lacke auch die gesundheitlichen Anforderungen bezüglich der Stoffe, die in Lebensmittel übergehen können, einhalten. Dazu gilt insbesondere Art. 3 der EU-Rahmenverordnung Nr. 1935/2004. Die migrierfähigen Stoffe in Polyester-Phenol-Beschichtungen sind hauptsächlich die Oligomere der Polyester. Migrierfähige Komponenten aus dem Phenolharz wurden nicht gefunden. Zwei im Projekt entwickelte und im Labor auf chromhaltig und chromfrei passivierte Weißbleche aufgetragene Testbeschichtungen sowie ein im Markt befindliches kommerzielles System auf fertig hergestellten Dosen wurden betrachtet. Die Oligomere wurden mittels hochauflösenden LC-MS identifiziert und über das cyclische PET-Trimer als Kalibriersubstanz halbquantitativ abgeschätzt. In die Migrationsstudie wurden insgesamt 28 verschiedene Oligomere (13 Dimere, 9 Trimere) einbezogen. Dabei wurden sowohl Extraktionen als auch Migrationsprüfungen unter Sterilisationsbedingungen (30 min / 121 °C) mit den Simulantien 3 % Essigsäure, 10 % Ethanol, 50 % Ethanol, 95 % Ethanol, Isooctan und Öl sowie als zusätzliche Option Methyl-*tert*-butylether durchgeführt. Weiterhin wurden die Simulantien mit den Lebensmitteln Ravioli in Tomatensauce und Gulasch verglichen. Unterschiede zwischen den Passivierungsarten wurden nicht festgestellt. Die einzelnen Oligomere variierten in ihren Migrationseigenschaften in wässrigen und unpolaren Medien. 10 % Ethanol und 3 % Essigsäure lieferten ähnliche Migrationswerte, 10 % Ethanol tendenziell etwas höhere. Die alternativen Fettsimulantien führten in vielen Fällen zu kompletter oder nahezu vollständiger Extraktion bereits während der Sterilisation. 50 % und 95 % Ethanol waren sehr ähnlich. Isooctan erwies sich für die drei Lacksysteme auch als geeignetes Fettsimulanz mit ausreichender Löslichkeit. Sterilisation mit Methyl-*tert*-butylether führte zu kompletter Extraktion. Daher ist dieses eher ein Extraktionsmittel als ein Simulanz. Öl war in den Testsystemen nahezu extraktiv nach Sterilisationskontakt. Mit der kommerziellen Dosenbeschichtung wurde nur ein geringer Anteil der Oligomere in Öl gefunden, der die Migration in die Lebensmittel Ravioli und Gulasch unterschätzte. Bei anschließender Lagerung für 10 Tage bei 60 °C nahm die Migration sowohl bei den wässrigen Simulantien als auch bei Öl wieder ab. Ursachen könnten partielle Hydrolyse der Oligomere bzw. chemische Bindung an Ölkomponenten sein. Bei 95 % Ethanol führte die zusätzliche Lagerung teilweise zu einer Erhöhung, vermutlich durch Nachbildung aus dem Polymer. Daher sollte die Migrationsmessung direkt nach der Sterilisation erfolgen. Eine nachgeschaltete Lagerung kann zu Verlusten führen. Bei sauren Lebensmitteln sollte zusätzlich geprüft werden, ob die Lackierung hydrolysestabil ist oder die Oligomeren bei Lagerung nachgebildet werden. Die Extraktion mit einem chemisch inerten Lösemittel (z. B. Acetonitril oder Methyl-*tert*-Butylether) ist vergleichbar mit den Fettsimulantien. Extraktion und alternative Fettsimulantien überschätzen die Migration in Lebensmittel z. T. stark. Die Messung direkt in den Lebensmitteln ist eine Alternative oder die Rückextraktion der Beschichtung der befüllten Dose im Vergleich zur Leerdose. Hinweise zur Bewertung der Migration der Oligomeren werden gegeben.

Förderhinweis

Das IGF-Vorhaben 18454N der Forschungsvereinigungen

Forschungsgesellschaft für Pigmente und Lacke e.V. (FPL)

Allmandring 37, 70569 Stuttgart

und

Industrievereinigung für Lebensmitteltechnologie und Verpackung e.V. (IVLV)

Giggenhauser Str. 35, 85354 Freising

wurde über die AiF im Rahmen des Programms zur Förderung der industriellen
Gemeinschaftsforschung und -entwicklung (IGF)

vom Bundesministerium für Wirtschaft und Energie

aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert.

Gefördert durch:



Bundesministerium
für Wirtschaft
und Energie

aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages