

Zastosowanie warstw bioaktywnych w wyrobach poligraficznych

Słowa kluczowe: poligrafia, materiały bioaktywne, opakowania

Streszczenie

W artykule zaprezentowano wymagania i możliwości zastosowania materiałów bioaktywnych do wytworzenia powłok funkcjonalnych na wyrobach poligraficznych. Przedstawiono znane obecnie rozwiązania i potencjalne możliwości zastosowania znanych materiałów bioaktywnych w przemyśle poligraficznym. Wskazano również na ograniczenia prawne w stosowaniu tych substancji, związane z bezpieczeństwem użytkowania wyrobów.

Wstęp

W rozstrzygniętych konkursach o dofinansowanie krajowych projektów ze środków UE w obecnej perspektywie finansowej zgłoszono cztery projekty związane z produkcją opakowań zawierających funkcje bioaktywne, bez ujawniania szczegółów technologii nanoszenia odpowiednich warstw ani też rodzaju czynników bioaktywnych zastosowanych w tych rozwiązaniach. W konkursach regionalnych tego typu projekty pojawiają się równie często. Dowodzi to faktu, że powłoki bioaktywne na opakowaniach mają nadal duży potencjał innowacyjny.

Rozpowszechnienie technologii poligraficznych w zastosowaniach produkcyjnych (np. drukowanie 3D) sprawia, że rozważane są możliwości drukowania nie tylko warstw bioaktywnych, ale wręcz zastosowania technik drukowania do produkcji wyrobów medycznych, hodowli tkanek i wytwarzania indywidualnie zaprojektowanych protez (Narayan i in., 2010). W niniejszym artykule skoncentrowano się jednak na nadawaniu właściwości bioaktywnych typowym wyrobom poligraficznym, w szczególności opakowaniom.

Wymagania wobec warstwy bioaktywnej nakładanej w procesie poligraficznym można podzielić na wymagania użytkowe oraz procesowe. Do wymagań użytkowych zalicza się:

- wykazywanie wystarczającej bioaktywności względem wskazanych czynników chorobotwórczych, w tym rozpowszechnionych bakterii;
- względną stałość bioaktywności w czasie;
- nietoksyczność dla ludzi i zwierząt;
- niewrażliwość na czynniki środowiskowe (tlen, wilgoć, promieniowanie UV obecne w świetle dziennym);

- odporność na ścieranie porównywalna z typowymi warstwami zabezpieczającymi (lakierami) stosowanymi w poligrafii;
- przezroczystość zapewniająca pomijalny wpływ na kolorystykę nadruku znajdującego się pod warstwą bioaktywną (jeśli warstwa nakładana jest na nadruk).

Do wymagań procesowych należy zaliczyć:

- łatwość nakładania;
- reologię dostosowaną do wymagań techniki drukowania;
- brak negatywnego wpływu na elementy maszyn drukujących oraz narzędzia (np. formy lakierujące) stosowane w poligrafii;
- trwałość w okresie przechowywania;
- brak reakcji z podłożem;
- brak reakcji z innymi warstwami nadruku.

Technologia nanoszenia warstwy aktywnej powinna zapewnić jej ciągłość oraz odporność na pozostałe procesy wykończeniowe wymagane do nadania odpowiedniej postaci oraz funkcji wyrobu poligraficznego. Nanoszenie warstwy na zadrukowany arkusz lub wstęgę musi dotyczyć całej powierzchni zadruku (za wyjątkiem odpowiednich marginesów technologicznych) tak, aby wyeliminować możliwość miejscowego zaniku właściwości bakteriostatycznych poprzez nałożenie warstwy w niewłaściwym miejscu, nieprawidłowe rozkrawanie i okrawanie poszczególnych użytków itp. Należy mieć na uwadze, że znane materiały bioaktywne działają wyłącznie przez kontakt z mikroorganizmami, a tym samym naniesione warstwy bioaktywne muszą zapewnić, że na ich powierzchni znajdzie się wystarczająco dużo środków aktywnych, aby faktycznie zahamować wzrost szkodliwych mikroorganizmów.

Przegląd materiałów bioaktywnych stosowanych w poligrafii

Nieorganiczne (tj. nie zawierające antybiotyków) powłoki antybakteryjne (wykazujące aktywność mikrobiologiczną wobec organizmów chorobotwórczych) są znane od ok. 20 lat, przy czym najczęściej stosowanym środkiem aktywnym w tej roli jest nanosrebro (por. Rai i in., 2009). Zarówno srebro metaliczne, jak i związki srebra są w tej roli szeroko stosowane, także w poligrafii. Powłoki antybakteryjne z wykorzystaniem srebra lub jego związków są przedmiotem wielu publikacji oraz patentów. Podobne do srebra właściwości antybakteryjne mają również niektóre inne metale, w szczególności miedź, jak też niektóre tlenki metali (np. tlenek cynku, ditlenek tytanu). Praktyczne wykorzystanie powłok antybakteryjnych w rzeczywistych wyrobach jest jednak utrudnione z uwagi na fakt, że działanie antybakteryjne ma miejsce wyłącznie po kontakcie czynnika chorobotwórczego z cząsteczkami materiału aktywnego, tj. zachodzi jedynie na powierzchni powłoki zawierającej nanosrebro.

Stosowane w praktyce związki bioaktywne, zawierające obok (lub zamiast) srebra miedź, cynk lub ditlenek tytanu, mają zróżnicowane działanie na typowe bakterie i grzyby. Np. tlenek cynku wykazuje działanie bakteriostatyczne względem bakterii *Aspergillus* i *Staphylococcus*, natomiast praktycznie nie hamuje

wzrostu szeroko rozpowszechnionej bakterii *E.coli* (Karwowska i in., 2015). Najsilniejsze działanie bakteriostatyczne występuje w przypadku nanocząstek zawierających srebro i cynk, przy czym zahamowaniu ulega w tym przypadku także rozwój grzybów pleśniowych i drożdży z rodzaju *Candida* (Karwowska i in., 2015). Efektywność ta zależy także od rozmiaru nanocząstek i ich stężenia w warstwie bioaktywnej (Karwowska i in., 2015, Łopacka i Półtorak, 2013).

Sun (2016) twierdzi, że możliwe jest wyprodukowanie płótna itp. wyrobów tekstylnych o właściwościach antybakteryjnych, które można zastosować w roli ochronnej do różnorodnych wyrobów. Z opisu jednak wynika, że warunki takiej produkcji wykluczają nadawanie tej właściwości w warunkach drukarni, tj. płótno o właściwościach antybakteryjnych musiałyby być zamawiane u odpowiedniego producenta. Ponadto zastosowanie wyrobów tekstylnych w poligrafii jest generalnie ograniczone do elementów opraw książkowych.

Muñoz-Bonilla i in. (2014) opisują możliwości wykorzystania przemysłowego polimerów o właściwościach antybakteryjnych, potwierdzające tezę, że możliwe jest nadanie właściwości antybakteryjnych wyrobom poligraficznym poprzez laminowanie odpowiednim rodzajem folii posiadającej takie cechy. Na rynku obecne są polimerowe osłony dla telefonów komórkowych wykonane z materiałów antybakteryjnych. Podobne osłony są dostępne na klawiatury komputerowe. Dostępne są również komercyjne folie pozwalające skonstruować taką osłonę (por. informacje firmy LimbTex, 2015).

Patent japoński JPH09255898 (A) opisuje nadawanie właściwości antybakteryjnych okładkom lub innym wyrobom papierowym poprzez lakierowanie akrylowym lakierem dyspersyjnym zawierającym związki bakteriobójcze (0,1 do 10% wagowo, np. kompozyt silikonowo-tiosulfonowy zawierający srebro, ew. tlenek cynkowo – 2-pirydynotiolowy). Okładki wykonane tą drogą mają się nadawać do tłoczenia na gorąco bez utraty właściwości antybakteryjnych. Zastosowanie tego rozwiązania jest ograniczone do książek nie przeznaczonych dla dzieci, z uwagi na potencjalną niezgodność z normą PN-EN 71. Są to ponadto związki organiczne, które mogą zmieniać reologię gotowego lakieru.

Hinz i Hinc (2014) opisują zastosowanie nanosrebra koloidalnego jako dodatku do lakieru nakładanego (natryskowo) na powierzchnię etykiety IML, co pozwala na zahamowanie rozwoju bakterii Gram-dodatnich i Gram-ujemnych (tj. bakteriostatyczność) przy stężeniu nanosrebra w granicach 10–50 ppm. Praktyczne zastosowanie tej metody w lakierowaniu dyspersyjnym wymaga mieszania lakieru tuż przed użyciem (z uwagi na wysoką gęstość nanosrebra, przekraczającą 6 g/cm^3 , istnieje duże prawdopodobieństwo sedymentacji) oraz zachowania stężeń w górnych granicach przedstawionego zakresu, ponieważ działanie nanosrebra jest ograniczone do kontaktu powierzchniowego.

Polski patent nr 214152 z 28 czerwca 2013 roku opisuje fakturę o właściwościach biobójczych oraz sposób jej wytwarzania poprzez nasączenie materiału celulozowego mikroemulsją zawierającą biobójcze jony metali (srebro, miedź, cynk lub tytan). Ten półprodukt może następnie posłużyć do wykonania faktury falistej ew. opakowania.

Dodatek nanosrebra do lakierów dyspersyjnych stosowanych w technice offsetowej jest wykorzystywany w celu nadania warstwie lakieru właściwości bakteriostatycznych, jednak praktyczne wykorzystanie tej metody jest ograniczone z powodów wykazanych wyżej. Do lata 2017 roku znane jest jego zastosowanie w pojedynczych drukarniach w Polsce, przy czym domieszkowanie lakieru nanosrebrem odbywa się bezpośrednio przed jego użyciem (tj. w drukarni). Nie są znane żadne standardowe materiały poligraficzne o właściwościach antybakteryjnych nadawanych bezpośrednio przez ich producenta.

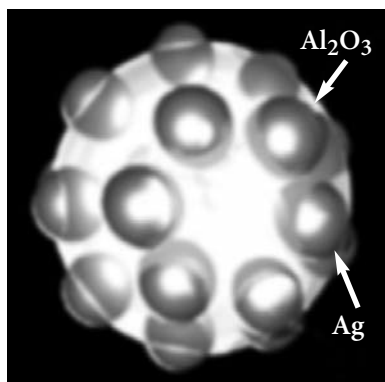
Z uwagi na problemy z zawieszaniem proszków metalicznych i kompozytów w farbách wodorozcieńczalnych i lakierach dyspersyjnych prowadzone są prace nad wytwarzaniem związków bioaktywnych *in situ* w farbie czy lakierze poprzez dodanie do wodnego roztworu spoiwa prekursorów jonów metali bioaktywnych (srebro, cynk) oraz reduktorów, przez co wytworzone cząstki aktywne mogą być dobrze zdyspergowane i połączone z farbą bądź lakierem (patent PL 220522).

Ceramiczne materiały kompozytowe są stosunkowo nowym rozwiązaniem w zakresie powłok antybakteryjnych. Ich opracowanie wiąże się z faktem, że w niektórych zastosowaniach wykluczone jest użycie metali, zwłaszcza metali ciężkich, także w postaci nanoform. Powłoki ceramiczne zawierające tlenki metali (np. tytanu) mogą wykazywać właściwości bakteriobójcze (por. np. Graniti Flandre, 2016), tym niemniej nanoszenie takiej powłoki na powierzchnię wyrobów poligraficznych jest niemożliwe z uwagi na ograniczenia technologiczne.

Kurtycz i in. (2013) opisuje możliwość zastosowania warstwy bioaktywnej w postaci ceramicznego materiału kompozytowego zawierającego atomy srebra naniesione na powierzchnię innego związku, w szczególności tlenku glinu Al_2O_3 . Tlenek glinu jako nośnik o dużej powierzchni właściwej i właściwościach adsorpcyjnych, a przy tym nieszkodliwy dla organizmu ludzkiego, ułatwia bakteriostatyczne funkcjonowanie nanosrebra. Kompozyt o gęstości $3,42 \text{ g/cm}^3$ sedymentuje znacznie wolniej niż nanosrebro koloidalne, przez co łatwiej można go wykorzystać w mieszaninach i zawiesinach. Możliwe jest także zastosowanie innych rodzajów nośników, np. krzemionki (SiO_2), stanowiącej częsty dodatek do matowych lakierów poligraficznych. Dzięki rozwinięciu powierzchni za pomocą nośnika ceramicznego znacznie więcej cząstek bioaktywnych może mieć kontakt z otoczeniem.

W badaniach laboratoryjnych przeprowadzonych na Wydziale Inżynierii Materiałowej PW otrzymano ziarna kompozytowe o średniej wielkości cząstek ok. 28 nm przy zawartości wagowej srebra poniżej 3%. Badania mikrobiologiczne potwierdziły skuteczność kompozytu tak jako dodatku do warstw powierzchniowych, jak też dodanego do włókien i folii w stosunku do bakterii Gram-dodatnich i Gram-

Schemat budowy kompozytu ceramicznego $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ag}$ (Kurtycz i in.)



-ujemnych, w tym do szeroko spotykanej bakterii *E.coli* – pałeczki okrężnicy, będącej źródłem większości infekcji związanych z brakiem higieny (Kurtycz i in., 2013). Z uwagi na mechanizm działania nanosrebra jako materiału bioaktywnego należy się także spodziewać aktywności względem form przetrwalnikowych oraz niektórych grzybów. Wskazano możliwość zastosowania opracowanego materiału kompozytowego m.in. do produkcji farb i lakierów oraz w przemyśle papierniczym.

Ograniczenia w stosowaniu materiałów bioaktywnych

Produkty poligraficzne muszą spełniać szereg wymagań prawnych, jednak w szczególnych przypadkach wymagania te mogą ograniczać możliwości zastosowania warstw bioaktywnych.

Europejska norma EN 71 i jej poszczególne części, zwłaszcza EN 71-1 i EN 71-3, określają wymagania, jakie muszą spełnić zabawki i produkty przeznaczone dla dzieci poniżej 14 roku życia. Z uwagi na zawarte w nich definicje normy te dotyczą także książek dla dzieci. W normie EN 71-3:2013 ograniczono m.in. dopuszczalną zawartość cynku w produkcie, co jest istotne z uwagi na fakt, że cynk obok miedzi i srebra jest potencjalnym czynnikiem bioaktywnym, możliwym do zastosowania w wyrobach przemysłowych (Tetrycz i in., 2014).

Zasadniczym ograniczeniem wobec substancji bioaktywnych jest możliwość ich migracji z naniesionej warstwy do podłoża drukowego i (w przypadku opakowań) do wnętrza opakowania, co może zmieniać charakterystykę tych materiałów, a przy opakowaniach spożywczych, kosmetycznych czy farmaceutycznych prowadzić do potencjalnie niebezpiecznej zmiany składu opakowanych wyrobów. Szczególnie istotne jest to przy zastosowaniu nanomateriałów (Leśkiewicz, 2013). Istnieją badania wskazujące na to, że nanocząstki popularnych nieorganicznych substancji biobójczych, jak ditlenek tytanu, srebro czy tlenek cynku powodują wymierne efekty toksyczne dla organizmu ludzkiego (Łopacka i Półtorak, 2013). Badania dotyczące migracji tych cząstek są względnie nieliczne, choć jak dotąd nie potwierdzono, aby rozmiar cząsteczek znacząco wpłynął na migrację w przypadku większości materiałów opakowaniowych (Łopacka i Półtorak, 2013). Nanomateriały zawierające srebro mogą także uwalniać cząstki bioaktywne z matrycy materiału opakowaniowego, co jest niedopuszczalne w opakowaniach do żywności (Karwowska i in., 2015). Z tego między innymi względu Europejska Komisja ds. Bezpieczeństwa Żywności (EFSA) modyfikuje przepisy dotyczące zastosowania bioaktywnych metali w opakowaniach spożywczych tak, aby nanosrebro nie mogło być tam zastosowane.

Ditlenek tytanu i tlenek cynku są także typowymi składnikami farb graficznych o barwie białej (Eldred, 2007 oraz Leach i Pierce, 1993), a także często stosowanymi pigmentami do nadawania podłożom drukowym białej barwy (Jakuciewicz, 2010). Z uwagi na formę tych pigmentów oraz praktyczny brak kontaktu z narażeniem nie wykazują one działania bioaktywnego, tym niemniej ich zawartość w opakowaniach dla przemysłu spożywczego musi być kontrolowana z przyczyn podanych wcześniej. Uwalnianie tych substancji do wnętrza opakowania mo-

głoby też powodować zmianę składu produktu, który może już zawierać identyczne składniki (dیتlenek tytanu: niektóre produkty spożywcze i kosmetyczne, tlenek cynku: produkty kosmetyczne). Stąd też należy przyjąć, że warstwy bioaktywne nie powinny być nanoszone na wewnętrzne powierzchnie opakowań, aby nie występowała interakcja pomiędzy związkiem bioaktywnym a zapakowanym produktem.

Podsumowanie

Technologie bioaktywne znajdują coraz większe zastosowanie w różnych wyrobach konsumenckich, począwszy od tekstyliów i kosmetyków aż do urządzeń gospodarstwa domowego. Jest więc zrozumiałe, że próbuje się wykorzystać je także w przemyśle poligraficznym do nadania nowych cech użytkowych oferowanym produktom. Warstwy bioaktywne zastosowane np. w opakowaniach spożywczych mogą chronić przed rozwojem drobnoustrojów chorobotwórczych po otwarciu opakowania, ale również zapewniać ochronę przed przeniesieniem zakażeń poprzez kontakt wielu osób z opakowaniem jednostkowym lub zbiorczym, co ma często miejsce w sieci dystrybucji. Bioaktywne powłoki zastosowane do książek użytkowanych w warunkach sprzyjających rozwojowi drobnoustrojów mogą spełnić identyczną rolę, a w przypadku bibliotek chronić także przed namnażaniem pleśni i grzybów zagrażających trwałości książki. Jednak zapewnienie bioaktywności bez wpływu na inne funkcje produktu – w szczególności czytelność i zgodność nadruku z oczekiwaniami zamawiającego – wymaga spełnienia wielu kryteriów i odpowiedniego wyboru nie tylko rodzaju, ale i formy środka bioaktywnego. Należy zwrócić uwagę, że na rynku nie ma dotąd gotowych materiałów pozwalających na powtarzalne nanoszenie warstw bioaktywnych w procesach poligraficznych. Konieczne jest zatem eksperymentalne opracowywanie odpowiednich rozwiązań i ich testowanie w warunkach przemysłowych.

Bibliografia

1. *Antibacterial Top Covers for Mobile Phones*, LimbTex 2015, „<http://www.limbtex.com/featured-products/carbon-fibre-effect-antibacterial-top-covers>.
2. *Bacteria and Diseases*, Graniti Flandre 2016, <http://www.active-ceramic.com/antibacterial-tiles/>.
3. Eldred N., *What The Printer Should Know About Ink*, PIA/GATF Press, Sewickley, PA 2003.
4. Hinz Y., Hinc P., *Antibacterial labels: How nano-technology can save your life*, „Acta Poligraphica” 5/2015, s. 14–18.
5. Jakucewicz S., *Papier do drukowania – właściwości i rodzaje*, Michael Huber Polska, Wrocław 2010.
6. Karwowska E., Miaśkiewicz-Pęska E., Załęska-Radziwiłł M., *Wpływ nanoproductów na wybrane organizmy – ocena ekotoksykologiczna*, Inżynieria i Ochrona Środowiska, t. 18, nr 1/2015, s. 109–118.
7. Kurtycz Z., Jastrzębska A., Olszyna A., *Wytwarzanie, charakteryzacja oraz potencjalne możliwości zastosowania nanosrebra*, Wydział Inżynierii Materiałowej PW, Warszawa 2013.

8. Leach R. H., Pierce R. J. (red.), *The Printing Ink Manual, 5th Edition*, Springer, Berlin 1993.
9. Leśkiewicz K., *Prawne aspekty nanotechnologii w produkcji żywności i materiałów przeznaczonych do kontaktu z żywnością*, „Przegląd Prawa Rolnego” nr 2/2013, s. 87–105.
10. Łopacka J., Półtorak A., *Zagrożenia związane z wykorzystaniem nanotechnologii w produkcji opakowań do żywności w świetle badań naukowych i w opinii konsumentów*, „Problemy Higieny i Epidemiologii”, 94(2)/2013, s. 172–178.
11. Muñoz-Bonilla A., Cerrada M., Fernández-García M. (red.), *Polymeric Materials with Antimicrobial Activity : From Synthesis to Applications*, RSC Publishing, Cambridge 2014.
12. Narayan R., Boland T., Lee Y-S., *Printed Biomaterials. Novel Processing and Modeling Techniques for Medicine and Surgery*, Springer, New York 2010.
13. Norma EN 71-3:2013+A1:2014: *Safety of toys – Part 3: Migration of certain elements*, CEN, Bruksela 2015.
14. Patent JPH09255898 (A) 30.09.1997, *Antimicrobial Material for press Coating and Book Coated With the Same and Press Coated*.
15. Patent nr 214152 z 28.06.2013, *Tektura o właściwościach biobójczych i sposób otrzymywania tektury o właściwościach biobójczych*, Urząd Patentowy RP.
16. Patent nr 220522 z 30.11.2015, *Sposób wytwarzania zmodyfikowanych włókien poliakrylonitrylowych*, Urząd Patentowy RP.
17. Rai M. i in., *Silver nanoparticles as a new generation of antimicrobials*, „Biotechnology Advances” 27/2009, s. 76–83.
18. Sun G. (red.), *Antimicrobial Textiles*, Elsevier, Amsterdam 2016.
19. Teterycz H., Suchorska-Woźniak P., Fiedot M., Karbownik I., *Deposition of Zinc Oxide on the Materials Used in Medicine. Preliminary Results*, „Fibres & Textiles in Eastern Europe” 22, 3(105)/2014, s. 126–132.

Abstract

Implementation of bioactive layers in printed products

This paper presents requirements and possibilities for bioactive materials used to create a functional film for printed products. A presentation of currently known solutions and potential developments of bioactive substances in printing industry is carried out, followed by discussion of legal restrictions in their use resulting from safety requirements.

