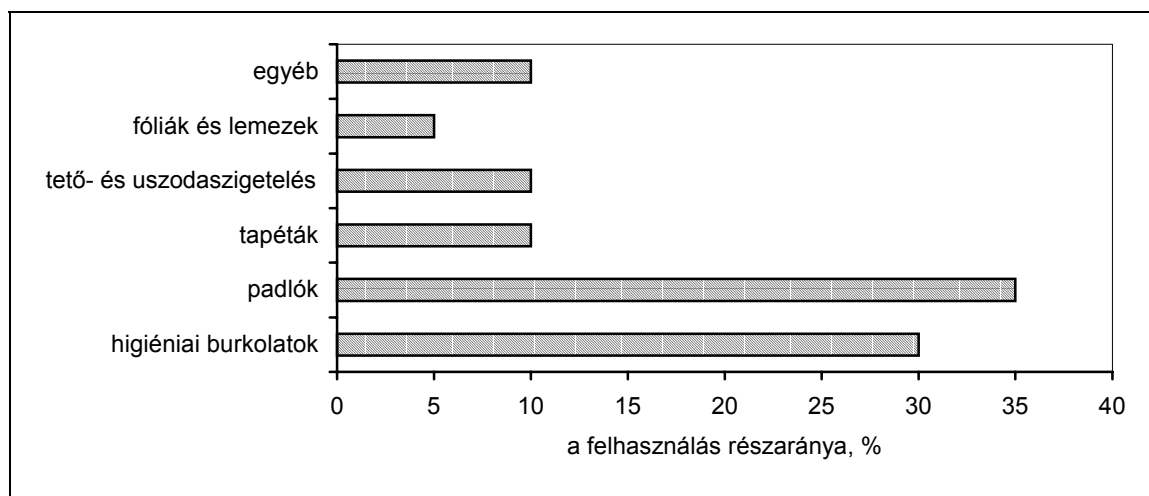


## 1.1 Baktériumölő adalékanyagok műanyagokban

*Tárgyszavak: adalékanyag; baktériumölő; csíraölő; gyártók; forgalmazás.*

### Piaci áttekintés

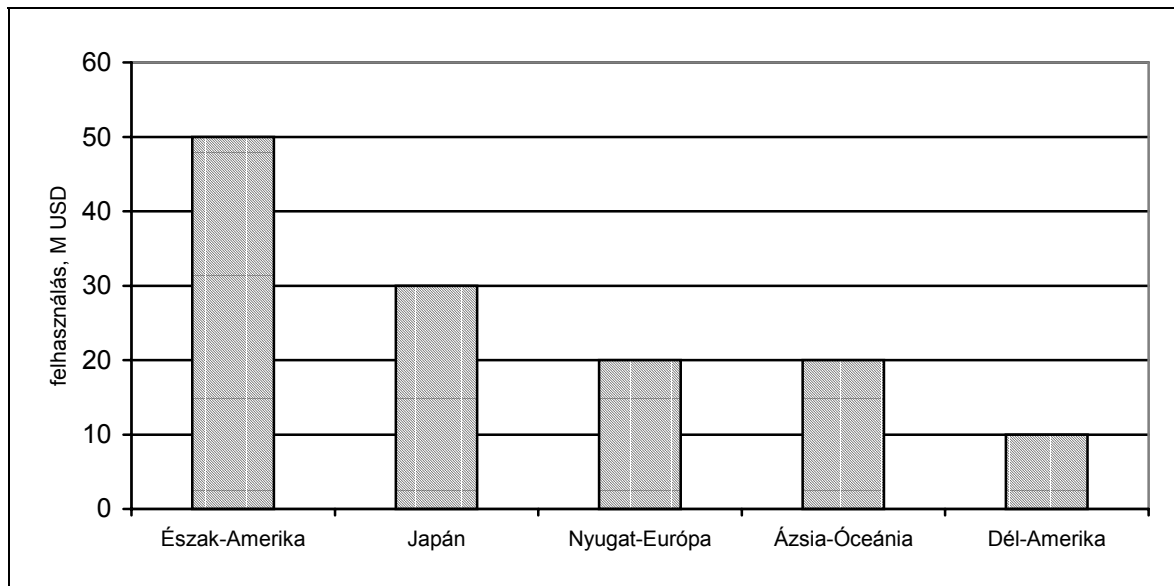
Baktériumölő vagy más néven csíraölő (biocid) adalékanyagokat széles körben használnak műanyagokban a mikroorganizmusok elszaporodásának megakadályozására. E speciális adalékanyagokból 2001-ben 130 M USD értékben gyártottak, a felhasznált mennyiség értéke 231 M USD volt. Az iparág átlagos növekedési üteme 3,5–4%/év. Az 1. ábra a felhasználás szerinti megoszlást mutatja.



1. ábra Baktériumölő műanyag adalékanyagok felhasználásának megoszlása a világon 2001-ben

Csíraölőket elsősorban PVC-ben alkalmaznak, de adagolhatók poliamidokhoz, poliolefinekhez, poliszulfidokhoz, poliuretánokhoz, polisztirolokhoz és más rendszerekhez.

A legnagyobb piac Észak-Amerika, a felhasználás közel 40%-ával (2. ábra). Az egy főre jutó felhasználást tekintve Japán vezet, megelőzve Észak-Amerikát és Nyugat-Európát. Ez a különbség három tényezőnek köszönhető:



2. ábra Baktériumölő műanyag adalékanyagok felhasználása térségenként

- Azokat a termékeket, amelyek biocideket tartalmaznak, Észak-Amerikában regisztráltatni kell. Ez csökkenti a műanyagokban való alkalmazásukat.
- Az 1990-es években Japánban nagy volt az aggodalom az ételmérgezők miatt, ezért az emberek fogékonyá váltak a baktériummentes termékek iránt.
- Japánban a csíraölők használata az összes műanyag esetében elterjedt, míg máshol főleg a lágy PVC-hez használják. Japánban a csíraölők 30%-át konyhai és fürdőszobai berendezésekhez, 25%-át élelmiszer-csomagolásokhoz, 20%-át készülékekhez, berendezésekhez, 14%-át építőipari, 12%-át egyéb termékekhez használják.

### Baktériumölő vegyületek

A piacvezető baktériumölő adalékanyag a 10,10'-oxi-bisfenox-arzin (OBPA). A műanyagokban ez az anyag bizonyult a leghatékonyabbnak, a leg gazdaságosabbnak, és környezetvédelmi szempontból is biztonságosnak minősítették. A felhasználók mégis ez utóbbi miatt aggódnak. Az arzénalapú termékek a piac 50%-át teszik ki, de az előrejelzések jelentős változásról

számolnak be. Eszerint, a jövőben előtérbe kerülnek a nem arzénalapú anyagok, évi 10–20%-os keresletnövekedéssel.

A baktériumölő rendszerek aktív komponense szerves vagy szervetlen anyag. A szerves anyagok általában fémiontartalmú kismolekulák. Mivel a polimermátrixszal nem férnek össze, a felületre diffundálnak, ahol kölcsönhatásba kerülnek a mikroorganizmusokkal. A felületen és a mátrix belsejében lévő csíraölő anyagok között egyensúlyi állapot áll be. Ha a felületet letörlik vagy lemossák, akkor az eltávolított adalékanyag diffúzióval pótlódik, ezért a csíraölő hatás fennmarad. A legismertebb, műanyagokban használt szerves baktériumölők az OBPA, az OIT (2-n-oktil-4-izotiazolin-3-on), a 2,4,4'-trikloro-2'-hidroxi-difenil-éter, a cink-pirition, a BBIT (N-butil-1,2-benz-izotiazolin-3-on) és az N-(trikloro-metil-tio)-ftálamid.

A szervetlen rendszerek fémionok, amelyeket hatásuk megkezdéséig stabilizálnak, hogy más anyagokkal, pl. nedvességgel ne reagáljanak. Leginkább ezüstiont alkalmaznak, amelynek baktériumölő képességét régen ismerik. A fémionok a mikrobák sejtaktivitására hatnak, elsősorban az enzimes reakciókat zavarják. A fémionok a polimerben tárolódnak, a felületre fokozatosan vándorolnak ki, így hatásuk folyamatosan és hosszú időn keresztül megmarad.

A fémionok hordozója lehet üveg vagy inert anyag. Az oldható üvegmátrix kapszulaként foglalja magába az ezüstionokat. Nedvesség jelenlétében a mátrixanyag külső rétege lassan feloldódik, és a fémionok kivándorolnak a felületre. Az üveg nemcsak védi a feldolgozás alatt az ezüstionokat, de oldhatósága kémiai folyamatok révén változik, így az ionkibocsátás sebessége is módosul. Az üveget nagy hőstabilitása és szabályozott ionkibocsátása ideális adalékká teszi műszaki műanyagokban. Felhasználják poliészterszálakban, polisztirol és poliolefinok fröccsöntésekor.

Inert anyag esetében kémiai eljárással stabilizálják az ezüstöt, amely nedvesség jelenlétében disszociál és kivándorol a felületre.

Ha egy új hatóanyagot fejlesztenek ki, annak piaci bevezetése igen költséges. A molekula világszintű regisztrálásának költsége 5 M USD. Két évig tartanak a toxikológiai vizsgálatok és újabb 2–3 évig az engedélyeztetési eljárások. A fenti tényezők és a viszonylag kisméretű piac miatt a gyártók termék-skálájukat inkább a meglévő hatóanyagok átalakításával bővítik, mint új molekulák kifejlesztésével.

## **A forgalmazási rendszer**

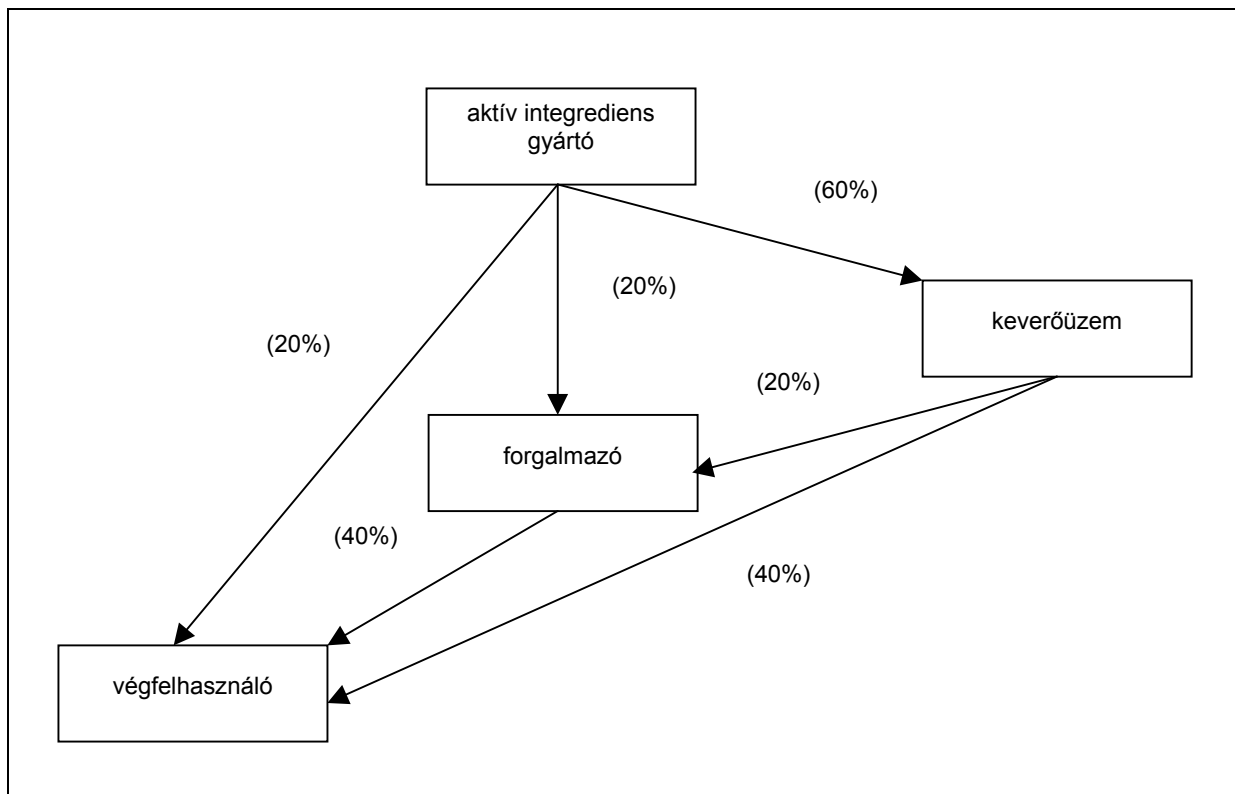
A baktériumölő adalékanyagokat gyártó ipar három különböző részterületre osztható: az aktív alkotórészeket gyártókra, a keverőüzemekre és a forgalmazókra.

Az aktív alkotórészeket (ingredienseket) gyártók közvetlenül adják el termékeiket. Vezető gyártónak számít az Akzo Nobel, az Arch, az Avecia, a

Bayer, a Ciba Specialty Chemicals, az Ishizuka, a Johnson Matthey, a Rohm and Haas, a Toagosei és a Shinagawa cég.

A keverőüzemek készítik el a baktériumölő adalékanyagokat. Meghatározó szereplő az Agion, az Akcros (Akzo Nobel), a Microban, a Morton (Rohm and Haas), a Ferro, a Sanitized és a Thompson cég.

A forgalmazók az ingrediensgyártókkal és a keverőüzemekkel állnak kapcsolatban. A kis felhasználók általában rajtuk keresztül vásárolnak. A forgalmazók többféle műanyag adalékanyagot kínálnak, ezért versenyképességük megőrzése érdekében a csíraölő adalékokat más adalékokkal kombinálva adják el. A végfelhasználókhoz 80%-ban a keverékgyártók és a forgalmazók juttatják el terméküket (3. ábra).



3. ábra. A baktériumölő adalékanyagok elosztása

Az aktív ingrediensekkel szemben támasztott követelmények a következők: mikroorganizmusokkal szembeni hatékonyság, költségtakarékos gyártás, kompatibilitás, színtartás, hőstabilitás magas feldolgozási hőmérsékleten, hatékonyság széles pH tartományban, ne legyen mérgező, nagy biodegradáció.

2005-ig a baktériumölő adalékanyagok felhasználásának növekedése várhatóan évi 4% lesz. A növekedést számos tényező befolyásolja, ezek:

- a vásárlói igényeket kielégítő, értéknövelt antibakteriális termékek piaci előnyei,
- a hagyományos baktériumölő anyagokra nehezedő törvénykezési nyomás,
- a végfelhasználó ipar jelentős fejlődése,
- a baktériumölők higiéniai felhasználásának emelkedése,
- a műanyagok új területeken való alkalmazásának növekedése.

## **A baktériumölő készítmények**

Az amerikai Morton cég megvásárlásával a Rohm and Haas lett a vezető műanyagipari baktériumölő adalékanyag-gyártó 1999-ben. Termékei az OBPA és az OIT. A legrégebbi vállalat ezen a területen az Akcros Chemicals, amely számos biocidet hoz forgalomba Intercide néven. Az adalékanyagok közül jelenleg igen népszerű a Ciba Specialty Chemicals triklozán anyaga, amit szabadalmaztatott technológiával kevernek a műanyagba. A Ciba forgalmazza a japán Kanebo Chemical Industries szervesen (ezüst) baktériumölőit is.

Az ezüstalapú baktériumölő adalékok használata egyre nő. Gyártásukban öt cég a meghatározó, az Ishizuka (szervesen ezüst üvegmátrixban), a Johnson Matthey, a Kanebo, a Shinanen (Zeomic néven) és a Toagosei (Novaron néven). Az Avecia cég Vanquish adalékanyaga BBIT alapú. Speciálisan a műanyagipar számára fejlesztették ki PVC-hez, poliuretánokhoz, poliolefinokhoz, szilikonokhoz és egyéb anyagokhoz.

Az Agion Technologies szervesen kerámiakompaundja lassan bocsátja ki magából az ezüstionokat, ezzel tartós és biztonságos védelmet nyújt a szerves szennyeződésekkel szemben. A Ferro cég Micro-Chek anyagát ipari penészölőként regisztrálták PVC, poliuretán és más polimerek számára, főleg kültéri alkalmazásokhoz (pl. tetőfedés). A Microban cég triklozán anyaga komplett megoldásnak bizonyult műanyagokban.

### *A Wells Plastics cég baktériumölő adalékai*

Baktériumok, mikroorganizmusok sok olyan tárgyon (pl. telefon, toll, pénzürmék, karosszék stb.) megtalálhatók, amellyel az emberi kéz érintkezik, és ezáltal könnyen az arcra, szájra kerülhetnek, amely megfertőződhet. A mikroorganizmusok mindenhol jelen vannak, és bizonyos környezeti körülmények között az emberre veszélyesek.

A Wells Plastics cég szervesen (főleg ezüstion-alapú) antibakteriális anyagokat fejlesztett ki. A gyártás során az ezüstionokat oldható mátrixba kapszulázzák. A mátrix egyrészt védi az ionokat a feldolgozás során, másrészt szabályozza azok kibocsátását. Az ezüstion mindaddig bezáródik a mátrixba, míg az nedvességgel érintkezve el nem hidrolizál. A mátrix stabilitása bizto

sítja az ezüstion-rendszerek sikeres és széles körű alkalmazását műanyagokban.

Az ezüstion-alapú rendszerek csak kissé mérgezők, amint azt az élelmiszeripari vizsgálatok is bizonyítják. A mátrix kémiai rugalmassága biztosítja, hogy speciális alkalmazásokban is használható legyen, mert a fémionok, a részecskeméret, a vegyszerállóság, az oldhatóság és az ionkibocsátás sebessége egyaránt változtatható.

Jó példa erre a sebkötöző pólya, ahol a poliészterszálak olyan ezüstionos rendszert tartalmaznak, amely hidrolízis hatására löki ki magából ezeket az ionokat. Sebkötözőknél lényeges a baktériumölő anyag gyors kilökődése, mert a seb és környezete nagyszámú baktériummal lehet fertőzve. Mivel az ezüstionok gyorsan eltávoznak, a kötöző csak néhány napig használható.

Kórházi telefonkészülékekben szintén alkalmaznak baktériumölőket. A fröccsöntött készülék alapanyaga PC/ABS ötvözet, de fontos kritérium, hogy az adalék ne befolyásolja a termék fényességét. Az *S. aureus* és *E. coli* baktériumokra vizsgált minták 0,5, 1 és 1,5%-ban tartalmaztak ezüstion mesterkeveréket. Az eredmények azt mutatták, hogy már 0,5% mesterkeveréssel is jelentős antibakteriális hatást lehet elérni, ami a rendszer hatékonyságát és költségkímélő gyártását támasztja alá. A fröccsöntött felületek nem veszítették el fényességüket az adalék hatására. A Wells Plastics cég sikeresen alkalmazza az ezüstionokat a TPE fröccsöntésénél is.

#### *JMAC baktériumölő mesterkeverékek*

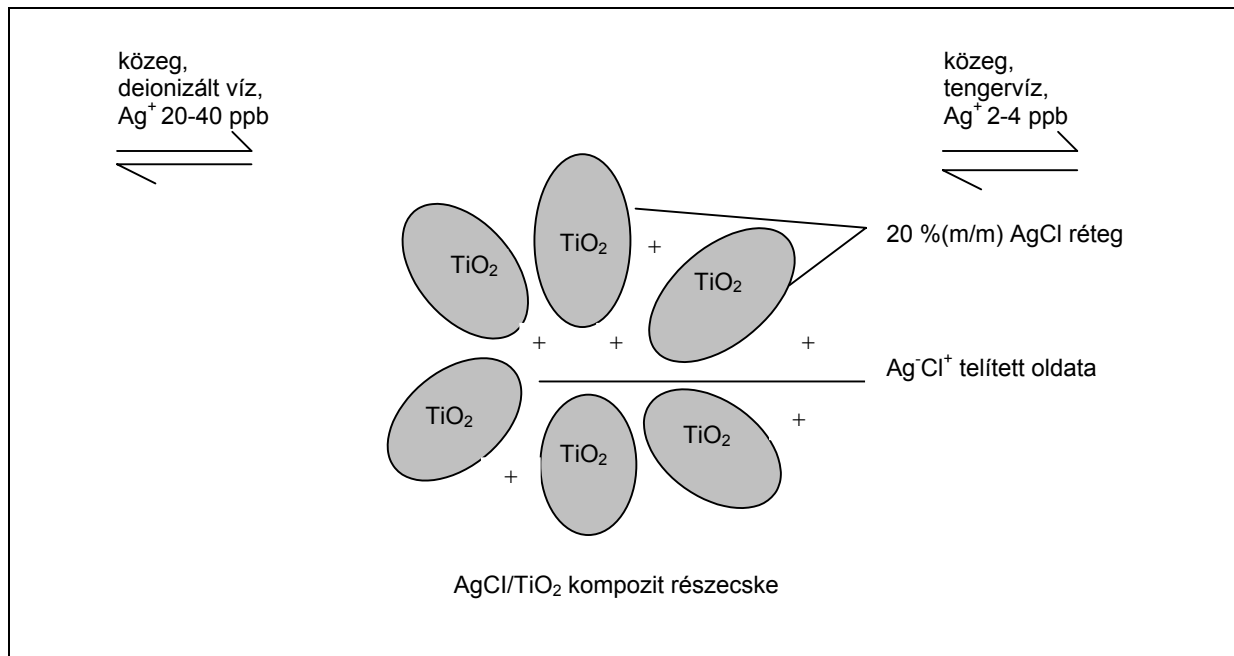
Az újrafeldolgozható PP és PE raklapokat gyártó Cookson Plastic Mouldings cég az angol AddMaster cég JMAC nevű szervesetlen baktériumölő mesterkeverékét használja új, HyRack elnevezésű termékében. Az adalékot a gyártás során keverik a polimerhez. A raklapot az élelmiszeriparban használják, ahol a higiénia és a tisztíthatóság elsődleges szempontok.

A JMAC anyagot eredetileg a Microbial Systems International és a Johnson Matthey cég fejlesztette ki kézmosókhoz, szilikonokhoz, kerámiákhoz, kozmetikumokhoz, valamint polimerekhez. A JMAC teljesítménye attól függ, hogy a stabilitás érdekében ionos kötéssel kötött ezüstionokat miként bocsátja ki. Az AddMaster szerint az ionkibocsátás ilyen módja nyújtja a mosással szembeni ellenállást.

A 4. ábra mutatja a baktériumölő ezüstionok szabályozott kibocsátását. Az ezüst már milliárd résznyi (ppb) koncentrációban is hatékony a mikrobákkal szemben. Az  $\text{AgCl/TiO}_2$  kompozitrészecske vízzel érintkezve „engedi el” az ezüstionokat, majd egyensúlyi koncentrációt alakít ki az oldatban. Ez a technológia biztonságos és hatékony alternatívát jelent a jelenleg használt szerves keverékekkel szemben. A JMAC-nek kicsi a mérgező hatása, felhasználható az élelmiszeriparban, rendelkezik EU engedéllyel, nagy a hőstabilitása, ellenáll

az 500 °C-os feldolgozási hőmérsékletnek is (a hagyományos szerves adalékok csak 220 °C-ig dolgozhatók fel).

A JMAC mesterkeveréket PE-hez, PP-hez, polisztirolhoz, ABS-hez, PET-hez és poliamidhoz használják, jellemző adagolási arányuk 1%.



4. ábra Baktériumölő ezüstionok szabályozott kibocsátása

(Dr. Lehoczki László)

D'Arcy, N.: Antimicrobials in plastics: global review. = Plastics Additives and Compounding, 3. k. 12. sz. 2001. p. 12–15.

Simmons, J.: Antimicrobial additive systems see increased use in polymer. = Plastics Additives and Compounding, 3. k. 12. sz. 2001. p. 16–18.

JMAC masterbatches provide long term antimicrobial protection. = Plastics Additives and Compounding, 3. k. 12. sz. 2001. p. 20–21.

## EGYÉB IRODALOM

Oil stored in plastic. (Olaj tárolása műanyag kannában.) = European Plastics News, 29. k. 2. sz. 2002. p. 33.

Barrier tray for fresh meat. (Hús csomagolása záróréteget tartalmazó tálcába.) = European Plastics News, 29. k. 2. sz. 2002. p. 33.