

Miljøprojekt Nr. 742 2002

Reduktion af anvendelse af phthalater i tekstil- og beklædningsindustrien

John Hansen og Anne-Lise Høg Lejre
Teknologisk Institut

Miljøstyrelsen vil, når lejligheden gives, offentliggøre rapporter og indlæg vedrørende forsknings- og udviklingsprojekter inden for miljøsektoren, finansieret af Miljøstyrelsens undersøgelsesbevilling.

Det skal bemærkes, at en sådan offentliggørelse ikke nødvendigvis betyder, at det pågældende indlæg giver udtryk for Miljøstyrelsens synspunkter.

Offentliggørelsen betyder imidlertid, at Miljøstyrelsen finder, at indholdet udgør et væsentligt indlæg i debatten omkring den danske miljøpolitik.

Indhold

| | |
|--|----|
| FORORD | 5 |
| SAMMENFATNING OG KONKLUSIONER | 7 |
| SUMMARY AND CONCLUSIONS | 9 |
| 1 INDLEDNING | 11 |
| 1.1 BAGGRUND | 11 |
| 1.2 FORMÅL | 11 |
| 1.3 FREMGANGSMÅDE | 12 |
| 2 KRAVSPECIFIKATIONER | 13 |
| 2.1 KRAV TIL BEARBEJDELIGHED VED PASTAFREMSTILLING | 13 |
| 2.2 KRAV TIL BEARBEJDELIGHED VED VIDEREFORARBEJDNING | 13 |
| 2.3 KRAV TIL FÆRDIGVARENS BESKAFENHED | 15 |
| 2.3.1 <i>Udseende</i> | 15 |
| 2.3.2 <i>Vejrbestandighed</i> | 15 |
| 2.3.3 <i>Vandskyende egenskaber</i> | 17 |
| 2.3.4 <i>Kemikaliebestandighed</i> | 17 |
| 2.3.5 <i>Brandegenskaber</i> | 17 |
| 2.3.6 <i>Slidegenskaber</i> | 17 |
| 2.3.7 <i>Stivhed</i> | 17 |
| 2.3.8 <i>Skimmelresistens</i> | 18 |
| 2.3.9 <i>Styrkeegenskaber</i> | 18 |
| 2.3.10 <i>Formstabilitet</i> | 18 |
| 2.3.11 <i>Rengøringsvenlighed</i> | 18 |
| 2.3.12 <i>Holdbarhed</i> | 18 |
| 2.3.13 <i>Komfort</i> | 18 |
| 2.4 KRAV TIL ØKONOMIEN | 19 |
| 3 VURDERING AF ALTERNATIVE MATERIALER | 21 |
| 3.1 GENNEMGANG AF FORSKELLIGE BLØDGØRERTYPER | 22 |
| 3.1.1 <i>Phthalater</i> | 22 |
| 3.1.2 <i>Adipater</i> | 22 |
| 3.1.3 <i>Trimellitat estre</i> | 23 |
| 3.1.4 <i>Citrater</i> | 23 |
| 3.1.5 <i>Benzoater</i> | 24 |
| 3.1.6 <i>Sulfonater</i> | 24 |
| 3.1.7 <i>Phosphatestre</i> | 25 |
| 3.1.8 <i>Epoxier, ESO og ELO</i> | 25 |
| 3.1.9 <i>Sebacater og Azelater</i> | 25 |
| 3.1.10 <i>Polyestre</i> | 26 |
| 3.1.11 <i>Chlorinerede paraffiner</i> | 26 |
| 3.1.12 <i>Cyclohexanon-1,2-dicarboxylater</i> | 26 |
| 3.2 ALTERNATIVE POLYMERE SAMMEN MED PVC | 27 |
| 3.2.1 <i>Adipat polymer blødgører</i> | 27 |
| 3.2.2 <i>PVC/NBR komponent</i> | 27 |
| 3.2.3 <i>PVC/PU komponent</i> | 28 |

| | | |
|----------|---|-----------|
| 3.2.4 | <i>Elvaloy, ethylenacrylcarbonmonoxid terpolymer/ethylen-vinylacetatcarbonmonoxid</i> | 28 |
| 3.2.5 | <i>Ethylen-vinylacetat copolymer</i> | 28 |
| 3.3 | ALTERNATIVE POLYMERE | 29 |
| 3.3.1 | <i>Termoplastiske polyurethaner</i> | 29 |
| 3.3.2 | <i>Olefinbaserede termoplastiske elastomerer</i> | 29 |
| 3.3.3 | <i>Styren-baserede termoplastiske elastomerer</i> | 29 |
| 3.4 | SAMMENFATNING | 30 |
| 4 | VURDERING AF ALTERNATIVE MATERIALER OPDELT PÅ PROCESUDSTYR | 32 |
| 4.1 | ANVENDELSE AF EKSISTERENDE PROCESUDSTYR | 32 |
| 4.2 | ANVENDELSE AF EKSISTERENDE PROCESUDSTYR MED MODIFIKATIONER | 32 |
| 4.3 | ANVENDELSE AF ANDET PROCESUDSTYR | 33 |
| 4.3.1 | <i>Termoplastiske polyurethaner</i> | 33 |
| 4.3.2 | <i>Polyester termoplastisk elastomer</i> | 33 |
| 4.3.3 | <i>Olefinbaserede termoplastiske elastomerer</i> | 33 |
| 4.3.4 | <i>Styren-baserede termoplastiske elastomerer</i> | 34 |
| 4.3.5 | <i>Elvaloy NH-1 teknologi (Elvaloy/PVC)</i> | 34 |
| 4.4 | SAMMENFATNING | 34 |
| 5 | FORSØG MED ALTERNATIVE BLØDGØRERE | 36 |
| 5.1 | INDLEDNING | 36 |
| 5.2 | FORSØGSBETINGELSER | 36 |
| 5.3 | RESULTATER | 36 |
| 5.4 | PRISER | 38 |
| 6 | MILJØ- OG SUNDHEDSVURDERING | 41 |
| 6.1 | PHOSFLEX 31-L (PHOSPHAT) | 41 |
| 6.2 | BENZOFLEX 2088 (BENZOAT) | 42 |
| 6.3 | MESAMOLL (SULFONAT) | 43 |
| 7 | LITTERATURFORTEGNELSE | 45 |

Forord

Nærværende rapport sammenfatter resultaterne af projektet ”Reduktion af anvendelse af phthalater i textil- og beklædningsindustrien” (M 126-0011).

Projektet er finansieret af Miljøstyrelsen gennem Udviklingsordningen under Program for renere produkter m.v. og er gennemført af Teknologisk Institut, Beklædning og Textil i samarbejde med følgende virksomheder og institutter:

Duratex A/S
Ocean Rainwear A/S
Dansk Textil og Beklædning
Teknologisk Institut, Plastteknologi.

Til projektet har været knyttet en følgegruppe, der har afholdt 2 møder. Gruppen bestod af:

| | |
|---------------------|---|
| Lea Frimann Hansen | Miljøstyrelsen |
| Shima Dobel | Miljøstyrelsen |
| Aage K. Feddersen | Dansk Textil og Beklædning |
| Anne-Lise Høg Lejre | Teknologisk Institut, Plastteknologi |
| John Hansen | Teknologisk Institut, Beklædning og Textil. |

Der skal her rettes en tak til de deltagende virksomheder samt medlemmer af følgegruppen for samarbejde og engagement i projektet. En særlig tak til Jette Østergaard og hendes medarbejdere på Duratex A/S for gennemførelsen af substitutionsforsøgene.

Sammenfatning og konklusioner

Baggrunden for projektet var den, at der har været stigende fokus på anvendelsen af phthalater til blødgøring af PVC på grund af denne stofgruppes mulige skadelige virkning på sundhed og miljø. Substitution af PVC og phthalater er højt prioriteret i Miljøstyrelsens Program for renere produkter m.v.

Inden for tekstil- og beklædningsindustrien anvendes PVC (med phthalater som blødgørere) i forbindelse med PVC-belagte tekstilvarer såsom telte, presenninger samt regn- og arbejdstøj.

Formålet med projektet var derfor at afdække mulighederne for at undlade brugen af phthalater som blødgørere i telte og presenninger, enten ved at erstatte phthalater i PVC med andre blødgørere eller ved at anvende en anden form for plast end PVC.

En række mulige erstatninger for phthalater og PVC er gennemgået og vurderet i forhold til de konkrete anvendelser.

Tre lovende blødgørere (Phosflex 31-L (phosphat), Benzoflex 2088 (benzoat) og Mesamoll (sulfonat)) blev afprøvet i fuldskala produktion. De fremstillede produkter blev vurderet visuelt, ligesom en række undersøgelser af deres mekaniske ydeevne blev gennemført.

Det kan konkluderes,

- at de 3 blødgørere alle kunne anvendes som erstatning for den gængse phthalatblødgører
- at et af produkterne (Mesamoll) var fuldt på højde med den gængse phthalatblødgører
- at prisen på Mesamoll er den dobbelte af prisen på den gængse blødgørere; men den var trods alt den billigste af de alternative blødgørere.

Der er således i projektet fundet en teknisk set fuldt brugbar phthalatfri blødgørere. Hvorvidt prisforskellen gør det prohibitivt at anvende den, må tiden vise.

Summary and conclusions

The basis for the project was the increasing focus on the use of phthalates as plasticisers for PVC due to the possible harmful effect on health and environment from this group of substances. Substitution of PVC and phthalates is highly prioritised in the programme for Cleaner Products etc. from the Danish Environmental Protection Agency.

Within the textile and clothing industry PVC (with phthalates as plasticisers) is used in connection with PVC coated textile fabrics such as tents, tarpaulins, rainwear and workwear.

Therefore, the objective of the project has been to survey the possibility for refraining from the use of phthalates as plasticisers in tents and tarpaulins, either by substituting phthalates in PVC by other plasticisers, or by using another kind of plastic material than PVC.

A series of possible substitutes for phthalates and PVC have been examined and evaluated in relation to the exact usage.

Three promising plasticisers (Phosflex 31-L (phosphate), Benzoflex 2088 (benzoate) and Mesamoll (sulphonate)) have been tried in full-scale production. The manufactured products have been assessed visually, and a number of tests on their mechanical performance has been conducted.

It can be concluded

- that the 3 plasticisers all could be used as substitutes for the normal phthalate plasticiser
- that one of the products (Mesamoll) was fully up to the standard of the normal phthalate plasticiser
- that the price of Mesamoll is double the price of the normal phthalate plasticiser, but it was after all the cheapest of the alternative plasticisers.

The project has thus revealed a technically fully usable phthalate free plasticiser. Time will show whether the price difference makes the use prohibitive.

1 Indledning

1.1 Baggrund

Der rettes i stadig stigende grad fokus mod brugen af phthalater på grund af denne stofgruppes mulige skadelige virkninger på sundhed og miljø. Phthalater er således mistænkt for at kunne medføre fosterskader. For rotter kan nogle phthalater være kræftfremkaldende, men ved en mekanisme som ikke er relevant for mennesker. Ved frigivelse til vandmiljøet er phthalater endvidere mistænkt for at kunne have skadelige virkninger på vandlevende organismer.

Substitution af PVC og phthalater er højt prioriteret i Miljøstyrelsens Program for renere produkter m.v. /1/

Inden for tekstil- og beklædningsindustrien anvendes PVC (med phthalater som blødgørere) i forbindelse med PVC-belagte tekstilvarer såsom telte, presenninger samt regn- og arbejdstøj. PVC anvendes endvidere i forbindelse med tekstiltryk (såkaldt PVC-tryk) og som bagsider på tæppefliser.

I den danske tekstil- og beklædningsproduktion forekommer een af de største anvendelser i forbindelse med fremstilling af telte og presenninger, hvor der årligt anvendes ca. 200 tons phthalater. Dansk Textil & Beklædning oplyste dog ved projektets start, at de seneste tal viste, at den årlige anvendelse var på 350 tons phthalater, og at der importeredes varer med et indhold på 500 tons phthalater årligt.

Den PVC, der anvendes til fremstilling af telte og presenninger, indeholder betydelige mængder blødgørere. Det skønnes endvidere, at inden for gruppen af textile produkter er telte og presenninger en af de største kilder til afgivelse af phthalater til vandmiljøet.

Den til vandmiljøet afgivne mængde skønnes at udgøre 1,2 - 3 tons pr. år. Ifølge Miljøstyrelsens opgørelser er der således god grund til at rette fokus specielt mod telte og presenninger, både på grund af mængden og på grund af afgivelsen til vandmiljøet. Anvendelse af phthalater medfører tillige phthalatholdigt affald, både i form af produktionsaffald fra virksomheder, der anvender phthalater, samt i forbindelse med bortskaffelse af udtjente produkter.

1.2 Formål

Projektets formål var derfor at afdække mulighederne for at undlade brugen af phthalater som blødgørere i telte og presenninger, enten ved at erstatte phthalater i PVC med andre blødgørere eller ved at anvende en anden form for plast end PVC.

1.3 Fremgangsmåde

Projektet er gennemført efter følgende fremgangsmåde:

- Kravspecifikationer for materialer til telte og presenninger er blevet opstillet i samarbejde med de deltagende producenter.
- Alternative blødgørere til PVC er blevet vurderet med hensyn til brugsegenskaber og økonomi.
- Alternative plastmaterialer er blevet vurderet med hensyn til brugsegenskaber og økonomi.
- Forsøg med alternative blødgørere er gennemført og produktkvaliteten er blevet undersøgt og vurderet.

2 Kravspecifikationer

I samarbejde med projektets 2 virksomhedsdeltagere er der udarbejdet et sæt kravspecifikationer for presenningdug og regntøj, fritidstøj m.m.. Kravene, der stilles til varerne i de to produktgrupper, er stort set enslydende og vil i det efterfølgende blive behandlet under et.

Kravspecifikationerne deles op i krav stillet i forbindelse med produktionen, krav til videreforarbejdning og til færdigvarens beskaffenhed. Sidst men ikke mindst er der det økonomiske aspekt.

I det efterfølgende beskrives de konkrete krav, uanset om valget af blødgører har betydning for det færdige produkt.

2.1 Krav til bearbejdelse ved pastaframstilling

Pastaen fremstilles ved sammenblanding af PVC pulver, blødgører og stabilisatorer, brandhæmmer, farvepigmenter og fyldstoffer under omrøring i store kar. Det er derfor nødvendigt, at blødgøreren er blandbar med de øvrige tilsætningsstoffer, således at det bliver en homogen pasta.

Blødgøreren må også være af en sådan beskaffenhed, at pastaen får en passende viskositet, så pastaen kan anvendes i de eksisterende produktionsanlæg.

Viskositeten af den brugsklare pasta skal således ligge mellem 40 og 45 poise (Haake VT02, spindel 1). Er viskositeten for høj, kan pastaen ikke bearbejdes på det eksisterende anlæg, mens en for lav viskositet vil bevirke, at pastaen vil løbe igennem vævet.

2.2 Krav til bearbejdelse ved videreforarbejdning

Det er vigtigt at dugen kan videreforarbejdes til presenninger og regntøj m.v. Denne del af produktionsprocessen omfatter svejsning, limning og syning, hvor svejsningen er den sammenføringsteknik, der oftest anvendes i industrien i dag.

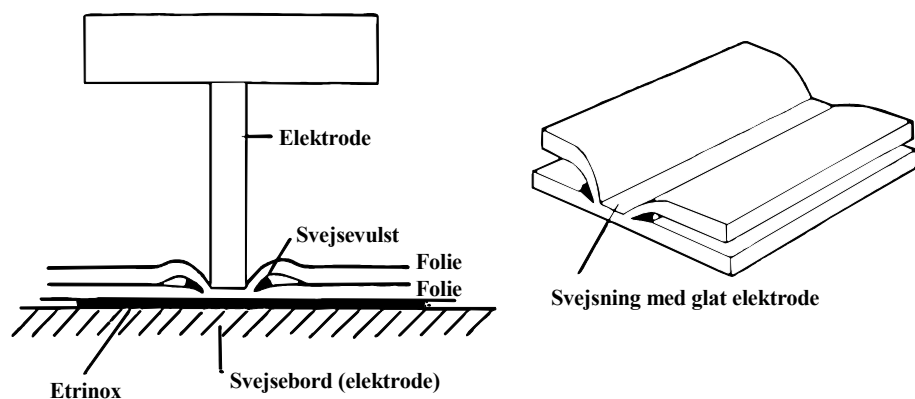
Dugen skæres i den ønskede størrelse og form, hvorefter stykkerne samles til det færdige produkt. Det er derfor vigtigt, at dugen kan glide forholdsvis let hen over skærebord eller gulv, idet der ellers vil forekomme en u hensigtsmæssig stor belastning af de medarbejdere, der skal håndtere varen i forbindelse med bearbejdningen. Jo større friktion, der er mellem varen og underlaget, jo større kraft skal der bruges ved håndteringen. I praksis betyder dette, at dugen ikke må have et fedtet greb, så den klæber fast til overfladen.

Sammenføringen foregår som regel ved hjælp af højfrekvenssvejsning eller varmluftsvejsning. I det efterfølgende vil disse to teknikker blive beskrevet nærmere.

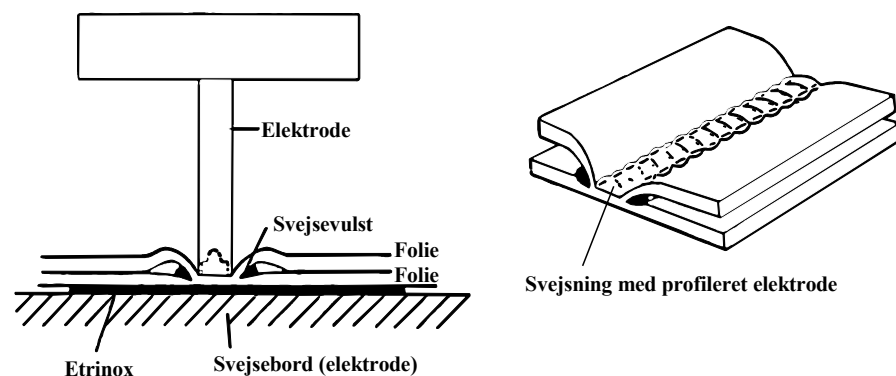
Plast er generelt dårlige varmeledere. Højfrekvenssvejsning adskiller sig fra andre svejsemetoder ved, at varmen ikke tilføres fra en varmekilde, men frembringes på svejsestedet i selve materialet, der skal svejses. Metoden benytter det forhold, at visse plastmaterialer, herunder PVC, har en polær molekylstruktur, der får molekylerne til at svinge med en påtrykt elektrisk vekselfeltspænding. Den indre friktion i materialet under de fremkomne molekylbevægelser medfører, at materialet opvarmes. Ved bestemte svingningstal kan der opnås en passende svejsevarme i plastfolien. Til højfrekvenssvejsning anvendes som regel et svingningstal på 27,12 MHz.

I praksis placeres de to folier, som skal sammensvejses, mellem to elektroder, som pålægges den højfrekvente spænding. Elektrodens kant kan udformes på mange måder, men mest almindelig er svejsning med glat elektrodekant, svejsning med profileret elektrodekant og svejsning med skæreelektrode. Se nedenstående figurer.

Figur 1: HF-svejsning af folier med glat elektrode



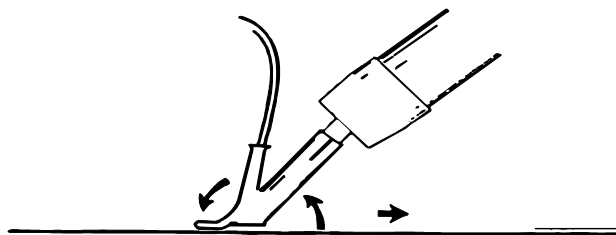
Figur 2: HF-svejsning af folier med profileret elektrode



Ved varmluftsvejsning anvendes en række forskellige brændertyper, som skal kunne opvarme atmosfærisk luft eller andre luftarter som f.eks. nitrogen til den ønskede svejsetemperatur. Varmluftsvejseren kan også være elopvarmet. Luften tilføres fra enten en ventilator, en kompressor eller en trykflaske, hvorfra den strømmer forbi nogle varmelegemer. Den opvarmede luft føres herefter ud gennem en dyse, der er rettet mod de emner, som skal svejses.

Varmluftssvejsning af tyndvæggede emner (under 5 mm) sker normalt ved overlapsvejsning uden brug af tilsatsmateriale.

Figur 3: Varmluftssvejsning med føringsdyse



2.3 Krav til færdigvarens beskaffenhed

På baggrund af et givent anvendelsesformål stilles der en række specifikke krav til varens beskaffenhed – herunder brugsegenskaber.

2.3.1 Udseende

Det er vigtigt, at dugen har en pæn og homogen overflade, uden at dette er defineret nærmere. Er pastaen ikke lagt på i et jævnt lag, bliver overfladen uhomogen, hvilket kan ses i den færdige vare. Kravet stilles udelukkende af æstetiske årsager, idet dette ikke har betydning for den praktiske brug af dugen, med mindre at pastaen er udlagt så ekstremt ujævnt, at pastalaget visse steder bliver for tyndt.

2.3.2 Vejrbestandighed

Bestandighed over for kulde

Ved faldende temperaturer bliver PVC stivere og vil ved lave temperaturer kunne knække.

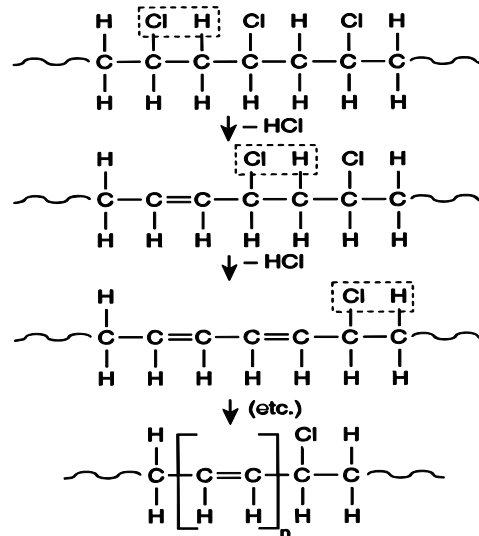
Valget af blødgørere indvirker på fleksibiliteten ved lave temperaturer og kan dermed medvirke til, at bestandigheden overfor kulde øges. Der findes således blødgørere til produkter, der skal kunne anvendes under ekstreme forhold, f.eks. i det arktiske klima. Disse blødgørere er væsentlig dyrere end de øvrige og anvendes derfor kun til materialer, der skal kunne holde til brug under ekstreme kuldeforhold.

I nærværende projekt er det et krav, at dugen er kuldebestandig ned til $-20/-30$ °C, hvilket er en normal nedre temperaturgrænse for presenningsdug.

Bestandighed over for varme

PVC polymeren nedbrydes ved påvirkning af varme. Nedbrydelsen sker ved, at der fraspaltes chlorbrinte, der dannes af brint- (H) og chlor atomer (Cl) fra sidestillede kulstofatomer i polymerkæden (dehydrochlorination). Der dannes en dobbeltbinding mellem de 2 kulstofatomer. Denne dobbeltbinding medfører en svagere binding mellem det sidestillede kulstofatom og dennes binding til chloridionen, hvorved der fraspaltes endnu et brint- og chlor atom, o.s.v. /2/. Se nedenstående figur.

Figur 4: Nedbrydning af PVC under påvirkning af varme



Den anvendte blødgører har ikke indvirkning på dehydrochlorinationen, men blødgørertypen har betydning for fordampningen under processen.

Det er et krav, at dugen skal være varmebestandig op til 70 °C.

Varmebestandigheden kan øges ved tilsætning af varmostabilisatorer til blandingen. Dette vil forhindre propageringen og stabilisatorerne vil tillige binde tilstedeværende fri hydrogenchlorid.

De fleste stabilisatorsystemer består af to eller flere komponenter, som giver en synergivirkning. De mest anvendte varmostabilisatorer har været salte af cadmium- og blyforbindelser, blandede metalforbindelser og organotin /2/. Der er nu forbud mod anvendelse af cadmium i alle varer i Danmark og bly i mange produkter. I dag anvendes mest calcium-zink forbindelser og lidt organotin.

Bestandighed over for UV

UV-stråling nedbryder PVC. Dette sker fordi varen absorberer stråler med en bølglængde på 290-400 nm /2/. Den absorberede energi resulterer i brudte bindinger i PVC'en og dannelsen af frie radikaler, som medvirker til, at den ødelæggende kædereaktion fortsætter.

UV-bestandigheden kan øges ved tilsætning af UV-stabilisatorer til pastaen. De mest anvendte UV-stabilisatorer er 2-hydroxybenzophenon, 2-hydroxyphenylbenzotriazol og organiske nikkel forbindelser.

Det er et krav, at dugen skal være UV-bestandig. Der gives i dag en 5 års garanti, men erfaringerne viser, at den nuværende type dug sagtens kan holde 10 år eller længere. Der udføres langtidstest i Florida og Arizona, hvor UV-påvirkningen er maksimal.

Vejrbestandigheden bestemmes efter ISO 105 B04.

2.3.3 Vandskyende egenskaber

Det er et krav, at dugen skal være vandtæt. Derudover er det et krav, at blødgøreren ikke må kunne ekstraheres ud ved vask eller i regnvejr.

2.3.4 Kemikaliebestandighed

Dugen skal have en passende kemikalieresistens afhængig af anvendelsen. Specielt er det vigtigt, at dugen har en god oliebestandighed.

2.3.5 Brandegenskaber

Der stilles forskellige krav med hensyn til varens brandegenskaber alt efter anvendelsesformål. Det er således et myndighedskrav, at der anvendes brandhæmmende dug til festede, men ikke til telthaller. Ligeledes skal lastbilpresenninger være flammehæmmede, mens afdækningspresenninger ikke behøver at være det.

Brændbarheden undersøges efter hhv. DIN 75200 og DIN 4102, B1.

For at opnå flammehæmmende egenskaber tilsættes flammehæmmende blødgørere og andre flammehæmmende stoffer som f.eks. chlorparaffiner, phosphatestre, antimontrioxid og aluminiumtrihydrat.

2.3.6 Slidegenskaber

Presenninger og ikke stationære telte skal kunne tåle et stort slid i forbindelse med brug. Dugen trækkes over træ- eller stålskeletter, hvorved der opstår mekanisk slid. Mængden af fyldstof har indflydelse på evnen til at modstå mekanisk slid. Almindeligvis gælder det, at jo mere fyldstof, jo mindre evne til at modstå slid, blandt andet på grund af dugens stivhed og overflade.

Erfaringen viser endvidere, at jo mere dug, jo bedre slidstyrke. Udsatte steder som f.eks. hjørner forstærkes således ofte med et ekstra lag dug. Normalt bestemmes slidstyrken ikke kvantitativt.

2.3.7 Stivhed

Dugens anvendelsesmulighed samt modstand mod mekanisk slid er tildels bestemt af, hvor stiv eller blød denne er.

Mængden af blødgørere i varen er meget afgørende for stivheden/blødheden af dugen, og da blødgøreren migrationshastighed er af afgørende betydning for, hvor længe dugen bevarer sin blødhed, er det derfor vigtigt, at den eller de alternative blødgørere har så lav en migrationshastighed som muligt og ikke er dårligere end de i dag anvendte phthalater.

2.3.8 Skimmelresistens

Telte, som ikke er stationære, pakkes ofte sammen i våd tilstand, mens stationære telte står ude hele tiden og er ofte i kontakt med jorden. Begge forhold er hårde ved dugen, og skimmel kan meget let forekomme. Nogle blødgørere angribes lettere af mikroorganismer end andre, specielt blødgørere med esterbindinger er sårbare. Mikrobielt angreb giver sig udslag i misfarvning og senere ændrede mekaniske egenskaber.

For at modvirke skimmelvækst kan der tilsættes fungicider

2.3.9 Styrkeegenskaber

Dugens brud- og rivstyrke bestemmes af det anvendte væv. Både bindingstype, tykkelse og styrke af de enkelte tråde har indvirkning på styrken. Vedhæftningen af PVC'en til vævet bestemmes dels af tilsætningen af isocyanat til grundstrøget, dels af vævets tæthed. Styrkeegenskaberne afhænger således ikke af den anvendte blødgørere.

2.3.10 Formstabilitet

Formstabiliteten bestemmes af vævet, hvor polyester er mere formstabil end polyamid. Det er således valget af væv, der er bestemmende for varens formstabilitet, hvorfor dette forhold ikke påvirkes i forbindelse med substitution af blødgøreren.

2.3.11 Rengøringsvenlighed

Dugens overflade er af betydning for rengøringsvenligheden. Jo mere glat og jævn, jo nemmere er den at gøre ren. En meget glat overflade kan opnås ved en efterfølgende lakering af dugen.

2.3.12 Holdbarhed

Varen skal have en rimelig god holdbarhed, uden at dette er nærmere kvantificeret.

Holdbarheden varierer alt efter anvendelsesformål og bestemmes til dels af en række af ovennævnte forhold såsom bestandigheden overfor kulde/varme og UV samt styrkeegenskaber.

2.3.13 Komfort

Komfortegenskaberne er kun interessante i forbindelse med fritids- og regntøj. Tøjet skal være behageligt at have på, samtidig med at det yder beskyttelse mod vejrliget. Varen må således ikke være for tung og stiv uden at dette er nærmere kvantificeret. Komfortegenskaberne afhænger i øvrigt i høj grad af tøjets konstruktion.

2.4 Krav til økonomien

Markedet er presset til det yderste. Det er derfor af stor vigtighed, at dugen kan produceres så billigt som muligt, uden at dette går ud over kvaliteten.

Da blødgøreren udgør næsten halvdel af pastaen, er prisniveauet på blødgøreren af stor betydning for varens fremstillingspris. En prisstigning på blødgøreren vil øge dugens pris væsentligt, hvilket kan betyde, at produktet ikke er konkurrencedygtigt og dermed ikke interessant for producenterne.

Det er således af største vigtighed for den videre implementering af projektets resultater, at det/de fundne alternativer ikke kun er fordelagtige med hensyn til miljøegenskaber og brug, men også udgør et acceptabelt alternativ med hensyn til økonomien i det færdige produkt.

3 Vurdering af alternative materialer

I det følgende foretages en gennemgang af de forskellige blødgørertyper, der er kommercielt tilgængelige i forhold til de i fase 1 opstillede kravspecifikationer, herunder:

- Brugsegenskaber
 - Vandskyende egenskaber
 - Modstandsdygtighed overfor kemikalier
 - Vejrbestandighed
 - Slidegenskaber
 - Skimmelresistens
 - Brandegenskaber
 - Stivhed
 - Styrkeegenskaber
 - Formstabilitet
 - Rengøringsvenlighed
 - Holdbarhed
- Udseende
- Forarbejdningsegenskaber
- Økonomi

Generelt sammenlignes de alternative blødgørertyper med DEHP og DINP, der i dag anvendes til tekniske applikationer.

De 3 mest anvendte blødgørere "familier" er phthalaterne, adipaterne samt tri-mellitaterne. De 3 typer dækker ca. 90% af det totale blødgørermarked. Derudover er der en række andre blødgørertyper, der anvendes til specielle applikationer. Nedenstående tabel 1 viser nogle af de specielle egenskaber for forskellige blødgørere:

Tabel 1: Oversigt over forskellige blødgøreres egenskaber

| Egenskab | Blødgører |
|---|---------------------------------------|
| Lav gelatineringstemperatur, lav viskositet | Lavmolekylære phthalater |
| Brandhæmmende | Phosphater |
| Gode elektriske egenskaber | Tri-mellitater |
| Gode lav temperatur egenskaber | Azelater, adipater og sebacater |
| Modstandsdygtig overfor tilsmudsning | Benzoater |
| Lav flygtighed | Tri-mellitater |
| Lav migration | Polymerblødgørere samt tri-mellitater |

Rent forarbejdningsteknisk er følgende forhold af afgørende betydning:

- pasta eller plastisol rheologi
- sammensmeltnings egenskaber - temperaturprofil - gelatineringstemperatur
- flygtighed under processen

Typiske værdier for forskellige grupper af blødgørere ses i tabel 2.

Tabel 2: Oversigt over forskellige blødgørertypers egenskaber

| Blødgørertyper | Viskositet ved 20 °C, mPas | Gelatineringstemperatur, °C | Vægttab ved opvarmning, vægt% |
|---|----------------------------|-----------------------------|-------------------------------|
| Tekniske phthalater C ₈ -C ₁₁ | 80-130 | 109-118 | 0,5-0,8 |
| Lineære phthalater | 40-60 | 105-125 | 0,3-0,4 |
| Adipater | 15-30 | 126-143 | 1,1-1,9 |
| Tri-mellitater | 140-300 | 125-135 | 0,2-0,3 |
| Citrater | 47 | | 0,3 |
| Benzoater | | 70-100 | |
| Sulfonater | 135 | | 0,3-0,5 |
| Phosphater | 20-200 | 81-88 | 0,5-0,7 |
| Azelater | | 140 | |
| Sebacater | | 140 | |
| Polyestre | 2000-13000 | 130 | |
| Chlorparaffiner | 300-3000 | | |

3.1 Gennemgang af forskellige blødgørertyper

3.1.1 Phthalater

Phthalater er de klart mest anvendte blødgørere. Phthalater fremstilles ved en reaktion mellem alkohol og ortho-phthalsyre eller terephthalsyre. Phthalatestre produceres fra methanol, og har mellem 1 og 17 kulstofatomer. Phthalater anvendt til blødgørere har normalt mellem 4 og 13.

Di-2-ethylhexyl phthalat (DEHP)

DEHP er en industriel standardblødgører, idet 50% af det samlede forbrug af blødgørere er DEHP. Det udbredte forbrug af DEHP skyldes materialets gode allround egenskaber sammenholdt med en lav pris. DEHP kan anvendes i næsten alle tekniske applikationer. Den tekniske begrænsningen for DEHP er med hensyn til fordampning og migration af blødgøreren.

Di-isononyl phthalat (DINP) og Di-isodecyl phthalat (DIDP)

DINP og DIDP er ligeledes industrielle standardblødgørere med gode allround egenskaber. De er mindre flygtige end DEHP, både ved fremstillingen og ved høje brugstemperaturer. Begge har en dårligere blødgørings-effekt i forhold til DEHP, det er derfor nødvendigt at anvende en større mængde blødgørere for at opnå samme fleksibilitet. Det er ligeledes nødvendigt med en højere gelatineringstemperatur.

3.1.2 Adipater

Adipater fremstilles ved at forestre alkoholer med adipinsyre. Man anvender typisk adipater baseret på alkoholer med mellem 8 og 10 kulstofatomer.

Di-ethylhexyl adipat (DEHA)

Generelle kendetegn:

- Generelt har adipaterne bedre egenskaber ved lav temperatur sammenlignet med phthalaterne
- Plastisolen har generelt en lavere viskositet
- God fleksibilitet ved lave temperaturer
- Større flygtighed og højere migreringshastighed
- Generel modstandsdygtig overfor mikrobiel nedbrydning
- Pris: 1,2 - 1,4 gange højere end DEHP

Kommentar: Adipaterne lider generelt af en noget større flygtighed og migration end DEHP.

3.1.3 Trimellitat estre

Trimellitat estre er produceret ved en forestering af alkohol med trimellitsyre anhydrid.

Tris-2-ethylhexyl trimellitat (TEHTM)

Generelle kendetegn:

- Lav flygtighed sammenlignet med phthalater
- Stort set samme mekaniske egenskaber som ved DEHP
- Fleksibilitet ved lave temperaturer reduceret
- Ekstraktions og migrations modstandsdygtigheden forbedret i forhold til phthalaterne
- Anbefales ikke til udendørsbrug pga. dårlig modstandsdygtighed overfor vejrlig, idet trimellitaterne virker som UV-absorbere, hvilket bevirker en reduktion i PVC's stabilitet
- Lidt højere gelatineringsstemperatur
- Generel modstandsdygtig overfor mikrobiel nedbrydning
- Pris: 3-5 gange højere end for DEHP

Kommentar: Ikke anvendelig pga. dårlig modstandsdygtighed overfor vejrlig.

3.1.4 Citrater

Citrater fremstilles ud fra citronsyre. De mest anvendte typer er acetyltriethyl citrat (A-2), acetyltri-n-butyl citrat (A-4), acetyltri-n-hexyl citrat (A-6) samt n-butyltri-n-hexyl citrat (B-6).

Acetyltriethyl citrat (A-2)

Godkendt af FDA (Food and Drug Administration) som blødgører i folie til madvarer.

Acetyltri-n-butyl citrat (A-4)

Specialfremstillet type forefindes til anvendelse i medicinsk artikler.

Acetyltri-n-hexyl citrat (A-6) samt n-butyltri-n-hexyl citrat (B-6)

Specielt fremstillede citrater til brug i medicinske artikler såsom katetre og poser til intravenøse væsker (IV-poser), hvor indholdet har højt vandindhold.

Citraterne er kendetegnet ved:

- Stort set samme mekaniske egenskaber som ved DEHP
- Større tendens til ekstraktion i vand, sæbevand samt olie
- Mindre tendens til gulning
- Flygtighed for A-4 og A-6 er op til 3 gange højere end for DEHP
- Udvist tendens til hydrolyse
- Generel modstandsdygtig overfor mikrobiel nedbrydning
- Pris: 5 gange højere end DEHP

Kommentar: Citrater anvendes til medicinske artikler; men der er senest beskrevet problemer med hydrolyse og nedbrydning af materialet samt problemer med eksem hos plejepersonalet. Sammenholdes dette med den høje materialepris, vurderes citraterne ikke at være et realistisk alternativ.

3.1.5 Benzoater

Der anvendes di-benzoatetre af diethylglycol. Benzoaterne anvendes i stor skala i USA bl.a. til vinylgulve. Benzoaterne har generelt en lidt lavere effektivitet end standard phthalaterne. Benzoaterne anvendes som primære blødgørere.

Benzoaterne er kendetegnet ved:

- God modstandsdygtighed overfor alifatiske og aromatiske kulbrinter
- God UV-bestandighed og vejrbestandighed
- Stort set samme mekaniske egenskaber som ved DEHP
- Stor modstandsevne overfor tilsmudsning
- Større ekstraktion med sæbevand end ved standard phthalaterne
- Lav gelatineringstemperatur samt hurtig udvikling af fysiske egenskaber
- Generel modstandsdygtig overfor mikrobiel nedbrydning
- Pris: 1,5 gange dyrere end DEHP

Kommentar: Benzoaterne kan være interessante, bør undersøges nærmere.

3.1.6 Sulfonater

Der er kun 2 produkter på markedet, Mesamoll og Mesamoll II. De er phenylestre af sulfonerede n-paraffiner.

Generelle kendetegn:

- Stor modstandsdygtighed overfor hydrolyse og forsæbning
- Lav ekstraktion med vand og alkali
- God UV- og vejrbestandighed
- Gode di-elektriske egenskaber, hvilket medfører at den er let at svejse
- Mesamoll II har lav flygtighed
- Pris: 2 gange dyrere end DEHP

Kommentar: Umiddelbart virker denne type blødgører interessant, bør undersøges nærmere.

3.1.7 Phosphatestre

Phosphatestrene har langt bedre brandegenskaber sammenlignet med phthalaterne. Brandegenskaberne for selve PVC-materialet er forholdsvis gode sammenlignet med andre plasttyper grundet det høje chlorindhold; men tilsætning af blødgørere reducerer de gode brandegenskaber. Tri-(2-ethylhexyl)-phosfater viser god kompatibilitet med PVC.

Generelle kendetegn:

- Gode brandegenskaber
- Gode egenskaber ved lav temperatur
- Lav migration
- Hydrolysebestandig
- Pris: 3-5 gange dyrere end DEHP

Kommentar: Phosphatestre anvendes pga. den høje materialepris kun i applikationer, hvor brandegenskaberne er vigtige.

3.1.8 Epoxier, ESO og ELO

Epoxier fremstilles ved epoxidering af umættede estre. Estrene kan være naturligt forekommende estre som epoxideret soyaolie. Der er generelt to typer: ”epoxy olierne” og ”epoxy estrene”.

Epoxierne har en dobbelt funktion i PVC, idet de både optræder som stabilisatorer og blødgørere, hvor den stabiliserende effekt regnes for den vigtigste.

”Epoxy olier”

Fremstilles af soyaolie og linolie.

Generelle kendetegn:

- Høj viskositet
- Lav plastificeringseffektivitet
- Lav migration
- Anvendes sammen med andre blødgørere

”Epoxy estre”

Fremstilles ud fra oliesyre eller talgolie.

Generelle kendetegn:

- Høj viskositet
- Deres lineære struktur bevirker, at de har gode lavtemperaturegenskaber
- Flygtighed svarer til standard phthalaterne

Kommentar: Da epoxierne har begrænset kompatibilitet, kan de kun anvendes som sekundære blødgørere. De er derfor ikke noget reelt alternativ til erstatning af phthalatblødgørere.

3.1.9 Sebacater og Azelater

Anvendes specielt ved applikationer, hvor der kræves god fleksibilitet ved ekstremt lave temperaturer, som f.eks. i arktiske egne.

Generelle kendetegn:

- God lavtemperaturfleksibilitet, de har samme niveau som adipaterne og bedre end DEHP
- Høj effektivitet ved fremstilling af dugen
- Højere flygtighed end DEHP, men lavere end adipaterne
- Højere ekstraktion med sæbevand end DEHP, men lavere end adipaterne
- Højere ekstraktion med olie end DEHP, samme niveau som adipaterne
- Pris: Variabel, men høj

Kommentar: Ovenstående blødgørertyper har interessante lavtemperaturogenskaber, men ekstraktionsegenskaberne er dårligere end DEHP. Derudover vil den høje materialepris formentlig være afskrækkende.

3.1.10 Polyestre

Polyesterblødgørere produceres ved kondensation af dicarboxylsyre med glycoler.

Generelle kendetegn:

- Fleksibilitet ved lave temperaturer begrænset
- Flygtighed lavere end DEHP
- Ekstraktion med hexan, olie og sæbevand er lavere end DEHP
- Pris: 3-5 gange højere end DEHP

Kommentar: Den højere pris vil være en begrænsning.

3.1.11 Chlorinerede paraffiner

Fungerer generelt som sekundære blødgørere, anvendes til at erstatte dele af de primære blødgørere, herunder til delvis erstatning af phthalatblødgørere, trimellitat blødgørere og phosphatrestene. Pga. forholdsvis dårlig kompatibilitet kan de chlorinerede paraffiner kun anvendes i op til ca. 30 vægt% af det totale blødgørerindhold.

Generelle kendetegn:

- Medvirker til gode brandegenskaber pga. chlorindholdet
- Reducerer materialeomkostningerne uden at det har nævneværdig indflydelse på de mekaniske egenskaber
- Generel modstandsdygtig overfor mikrobiel nedbrydning
- Pris: 0,7 gange prisen for DEHP

Kommentar: Da chlorinerede produkter er uønskede, er dette ikke et alternativ.

3.1.12 Cyclohexanon-1,2-dicarboxylater

Da nærværende projekt næsten var afsluttet, lancerede BASF en ny blødgørertype, cyclohexan-1,2-dicarboxylsyre diisononylester, med handelsnavnet Hexamoll®DINCH. Det er primært udviklet til at substituere DEHP i medicinsk udstyr, men er i øvrigt blevet lanceret til også at kunne anvendes inden for mademballage og legetøj. Producenter af medicinsk udstyr

undersøger for tiden brugen af blødgøreren og har angiveligt konstateret, at den kan anvendes på eksisterende udstyr.

Miljø- og sundhedsvurderinger pågår, og produktet er under notifikation i både USA, Canada og Tyskland.

Hvorvidt blødgøreren kan anvendes i de for dette projekt relevante produktioner vides ikke, og det har ikke været muligt at afprøve det, da det som nævnt først blev lanceret efter afslutningen af forsøgene.

3.2 Alternative polymere sammen med PVC

I det følgende foretages en gennemgang af de alternative polymermaterialer, der kan anvendes sammen med PVC, og som er kommercielt tilgængelige.

3.2.1 Adipat polymer blødgørere

Generelle kendetegn:

- Modstandsdygtig overfor sæbevand, olie og opløsningsmidler
- Medium lav temperatur fleksibilitet
- Lav migration
- Lav flygtighed
- Forøget slidmodstand
- Pris: 5 - 7 gange højere end DEHP

Kommentar: Generelt vil den høje materialepris være en hindring for skift til adipat polymer blødgørere, selv om de fysiske og mekaniske egenskaber af komponenten ser fornuftige ud.

3.2.2 PVC/NBR komponent

Nitrilgummi anvendes alene eller sammen med traditionelle blødgørere. Det anvendes i pulverform (<0,5 mm). Det giver de bedste resultater at anvende en tværbundet nitrilgummi.

Generelle kendetegn:

- God fleksibilitet
- Forøget slidmodstand
- Bedre sætningsegenskaber
- Lavere flygtighed
- Lavere ekstraktion med olie og sæbevand
- Lavere migration
- Større modstandsevne overfor revnedannelse

Komponenten kan højfrekvens svejses og limes som en konventionel komponent. Anvendes indenfor pakninger, slanger, kabler, linere og membraner.

Kommentar: Begrænset effekt, hvis kun en mindre del af de traditionelle blødgørere kan udskiftes med nitrilgummi. Dertil kommer at blandingen ikke kan processeres på nuværende anlæg.

3.2.3 PVC/PU komponent

Polyurethan kan anvendes alene uden yderligere blødgørere. Der anvendes normalt en alifatisk polyesterurethan.

Generelle kendetegn:

- Lav migration og flygtighed
- Stabil ved højere temperaturer
- Mekaniske egenskaber er stort set de samme som ved ren DEHP, men afhænger dog meget af molekylvægten af polyurethan komponenten
- God modstandsevne mod olie, fedt, opløsningsmidler
- God slidmodstand
- God modstand mod revnedannelse
- Polyesterurethaner kan være følsomme overfor mikrobiel nedbrydning

Kommentar: Interessant materiale, men det vil kræve andet proces udstyr at producere materialet.

Der er på markedet ligeledes en række PVC-baserede termoplastiske elastomerer, hvori der indgår f.eks. ethylen-vinylacetat, ethylen-acrylsyre, ethylen-ethylacrylat, ethylen-methacrylat, carbonmonoxid, monoalkylmaleatester m.m.

Af disse er de mest fremtrædende typer beskrevet i det følgende.

3.2.4 Elvaloy, ethylenacrylcarbonmonoxid terpolymer/ethylen-vinylacetatcarbonmonoxid

Anvendes som permanente blødgørere i PVC-komponenter. De kan anvendes alene eller erstatte dele af de traditionelle blødgørere.

Generelle kendetegn:

- Lav ekstraktion - stort set upåvirket af sæbevand og alifatisk kulbrinter
- Lav flygtighed
- Lav migration
- God lavtemperatur slagstyrke
- Høj rivstyrke
- Modstandsdygtig overfor mange kemikalier og biologisk nedbrydning
- God UV- og vejrbestandighed

Kommentar: Har stor anvendelse indenfor medicinske poser, kabler, membraner og linere.

3.2.5 Ethylen-vinylacetat copolymer

Kendetegn:

- God bestandighed mod ældning, hydrolyse og kemikalier
- Anvendes til fleksible folier, hvor der kræves stor modstand mod migration
- God UV- og vejrbestandighed ved korrekt stabilisering

Kommentar: Denne type materiale vurderes interessant, dog vil det kræve etablering af andet procesudstyr.

3.3 Alternative polymere

I det følgende foretages en gennemgang af de alternative polymermaterialer, der er kommercielt tilgængelige.

Ved gennemgang af litteraturen er der fundet følgende termoplastiske elastomerer, der kan være interessante og relevante i denne sammenhæng. Termoplastiske elastomerer (TPE) er en gruppe af materialer, der både har de for gummi karakteristiske egenskaber (elasticitet/fleksibilitet) samt de for plast karakteristiske termoplastiske egenskaber, bl.a. formbarhed, og kan derfor fremstilles efter de gængse forarbejdningsmetoder, der anvendes til termoplast.

3.3.1 Termoplastiske polyurethener

Termoplastiske polyurethener enten alene eller som modifikation af andre plastmaterialer. Termoplastiske polyurethener fremstilles ved polyaddition mellem polyoler og aromatiske diisocyanater. Materiale, der foreligger som granulat, kan ikke forarbejdes på traditionelt udstyr til fremstilling af PVC-belægninger ud fra plastisol.

Dog er der mulighed for at det nuværende udstyr kan anvendes med modifikationer, hvis der anvendes en polyurethan prepolymer, der foreligger som to flydende faser eller som én-fase system. Polyurethan kan fremstilles med varierende hårdhed, ligesom der kan iblandes fyldstoffer og brandhæmmende additiver.

3.3.2 Olefinbaserede termoplastiske elastomerer

Disse er block-copolymerer og polymerblandinger indeholdende hårde segmenter af polyethylen eller propylen og bløde segmenter af EPDM (ethylen-propylen-dien-copolymer), ethylenvinylacetat eller ethylenacrylat. Materialerne fås med varierende hårdhed og kan iblandes fyldstoffer. Materialet kan brandhæmmes. For at opnå god klæbning og limning vil det sandsynligvis være nødvendigt med en priming og/eller treatning. Materialet kan ikke forarbejdes på traditionelt udstyr til fremstilling af PVC-belægninger ud fra plastisol, men på andet traditionelt produktionsudstyr, såsom laminering m.v.

3.3.3 Styren-baserede termoplastiske elastomerer

Disse kan opdeles i to grupper. Styren-butadien-styren (SBS) og styren-ethylen-butadien-styren (SEBS). Disse to grupper er ret ens i opbygning. De hårde segmenter i denne elastomer er styren og de bløde butadien og ethylen-butadien. Materialerne kan fås med varierende hårdhed og kan iblandes fyldstoffer. Materialet kan brandhæmmes. Materialet kan ikke forarbejdes på traditionelt udstyr til fremstilling af PVC-belægninger ud fra plastisol, men på andet traditionelt produktionsudstyr.

3.4 Sammenfatning

Med baggrund i ovenstående gennemgang af mulige alternativer kan der opstilles følgende oversigt:

| Alternative blødgørere hvor samme procesudstyr vil kunne anvendes | | |
|--|--|--|
| Hovedgruppe | Kommentar | Anbefales til videre undersøgelse |
| Adipater | Adipaterne lider generelt af en noget større flygtighed og migration end DEHP | Nej |
| Trimellitater | Ikke anvendelig pga. dårlig modstandsdygtighed overfor vejrlig | Nej |
| Citrater | Problemer med hydrolyse og nedbrydning af materialet og ekstrem høj materialepris | Nej |
| Benzoater | Virker interessant, pris dog ikke oplyst | Ja |
| Sulfonater | Virker interessant | Ja |
| Phosphater | Phosphat estre anvendes pga. den høje materialepris kun i applikationer, hvor brandegenskaberne er vigtige | Nej |
| Epoxier | Da epoxierne har begrænset kompatibilitet kan de kun anvendes som sekundære blødgørere | Nej |
| Sebacater og Azelater | Disse blødgørertyper kan være interessante, dog vil den høje materialepris formentlig være afskrækkende | Nej (teknisk OK, pris formentlig for høj) |
| Polyestre | Disse blødgørertyper kan være interessante, dog vil den høje materialepris formentlig være afskrækkende | Nej (teknisk OK, pris formentlig for høj) |
| Chlorinerede paraffiner | Det kan overvejes, om dele af den nuværende blødgører kan udskiftes med en chlorineret paraffin. | Nej |
| Cyclohexan-1,2-dicarboxylater | Virker interessant | Nej (fremkom for sent) |
| Alternative polymer materialer der kan anvendes sammen med PVC | | |
| Adipat blødgørere | Interessant materiale, dog for høj pris | Nej (teknisk OK, pris formentlig for høj) |
| PVC/NBR | Andet procesudstyr nødvendigt | Afhængig af om det kan accepteres, at nuværende procesudstyr ikke kan anvendes |
| PVC/PU | Andet procesudstyr nødvendigt | |
| Elvaloy | Andet procesudstyr nødvendigt | |
| EVA-copolymer | Andet procesudstyr nødvendigt | |
| Alternative polymer materialer | | |
| Termoplastiske polyurethaner | Andet procesudstyr nødvendigt | Afhængig af om det kan accepteres, at nuværende procesudstyr ikke kan anvendes |
| Termoplastiske olefinelastomerer | Andet procesudstyr nødvendigt | |
| Styren-baserede elastomerer | Andet procesudstyr nødvendigt | |

4 Vurdering af alternative materialer opdelt på procesudstyr

I det følgende foretages en gennemgang af de alternative polymermaterialer, der er kommercielt tilgængelige, opdelt på procesteknologier.

4.1 Anvendelse af eksisterende procesudstyr

Ved gennemgang af litteraturen og kontakt til materialeleverandører er der fundet følgende materiale, der kan være interessante:

Materialet er en blødgjort acryl, hvor princippet er det samme som ved blødgjort PVC. Der kan anvendes fosfatblødgørere som blødgørertype. Materialet fremstilles som en plastisol, der kan processeres på traditionelt PVC-plastisol udstyr.

Materialet har specielt gode UV- og vejrbestandighedsegenskaber samt god termisk stabilitet.

Materialeprisen er grundet den højere pris for såvel acryl som fosfatblødgørere ca. 3-4 gange så dyr som traditionelt phthalatblødgjort PVC.

Materialet markedsføres af Solutia Inc.

4.2 Anvendelse af eksisterende procesudstyr med modifikationer

Polyurethan kan som bekendt fremstilles som en opløsningsmiddelholdig opløsning, hvor opløsningsmidlet fordampes efter coating af væv. Denne metode kræver lukkede systemer og genanvendelse af opløsningsmidlet. Denne teknik anvendes især i Sydeuropa, hvorfra der vil være en hård konkurrence på billige produkter.

Polyurethan coating kan ligeledes fremstilles med en vandbaseret teknologi. Denne anvendes til applikationer, hvor der kræves meget små mængder, f.eks. ved dekoration af t-shirts m.v. Fordelene ved denne teknologi er hovedsagelig arbejdsmiljømæssige aspekter. Ulemperne ved teknologien er den høje pris, sammenholdt med at materialet kun fremstilles i USA, hvorved transportudgifterne bliver urealistisk store i forhold til slutproduktets pris.

Termoplastiske polyurethaner kan ligeledes fremstilles som "melt casting", hvor fint pulver fordeles ud over et tekstil, der derefter opvarmes til en temperatur hvor pulveret smelter sammen til en ensartet belægning. Ved denne metode fås en god vedhæftning til tekstilet. Processen anvendes til høj kvalitet applikationer som f.eks. redningsudstyr, slidske samt transportbånd m.v.

4.3 Anvendelse af andet procesudstyr

Som beskrevet tidligere er der ligeledes termoplastiske elastomerer, der kan være interessante og relevante i denne sammenhæng. Termoplastiske elastomerer (TPE) er en gruppe af materialer, der både har de for gummi karakteristiske egenskaber (elasticitet/fleksibilitet) samt de for plast karakteristiske egenskaber, bl.a. formbarhed, og kan derfor fremstilles efter de gængse forarbejdningsmetoder, der anvendes til termoplast. Dette kan være fladdyse ekstrudering eller blæsning af folie og efterfølgende laminering.

4.3.1 Termoplastiske polyurethaner

Enten alene eller som modifikation af andre plastmaterialer. Termoplastiske polyurethaner kan fremstilles med varierende hårdhed, ligesom der kan iblandes fyldstoffer og brandhæmmende additiver. Materialet har god lavtemperaturfleksibilitet ned til $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$. Det har generelt gode mekaniske egenskaber, herunder slidegenskaber. Det er modstandsdygtigt overfor olier og mange opløsningsmidler, men er følsom overfor syrer og baser. Polyurethaner er ligeledes følsomme overfor vedvarende vandpåvirkning ved høje temperaturer (over $70\text{ }^{\circ}\text{C}$). Materialet har en god UV-bestandighed. Mikroorganismer kan angribe materialet, specielt ved tilstedeværelse af fugt. Der eksisterer dog specielle grader, der har en god modstandsevne overfor mikroorganismer. Typiske applikationer er liners og barrierefolier, brandslanger m.v. Materialet kan processeres ved mange forskellige processer, herunder ekstrudering samt folieblæsning.

Materialetypen forhandles bl.a. af Bayer, der fremstiller en termoplastisk polyurethanelastomer under handelsnavnet Desmopan.

4.3.2 Polyester termoplastisk elastomer

Disse elastomerer kan fremstilles med varierende hårdhed alt efter forholdet mellem bløde og hårde segmenter. Materialet har god lavtemperaturfleksibilitet ned til $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$. Det er modstandsdygtigt overfor olier, mange opløsningsmidler og kemikalier, vand og UV. Dog kræves der UV-stabilisering eller tilsætning af carbon black. Typiske applikationer er liners og barriere folier, brandslanger m.v. Materialet kan processeres ved mange forskellige processer, herunder melt casting, ekstrudering samt folieblæsning.

Materialetypen forhandles bl.a. af Dupont, der fremstiller en termoplastisk ether ester elastomer under handelsnavnet Hytrel.

4.3.3 Olefinbaserede termoplastiske elastomerer

Disse er block-copolymerer og polymerblandinger indeholdende hårde segmenter af polyethylen eller propylen og bløde segmenter af EPDM (ethylen-propylen-dien-copolymer). Materialerne fås med varierende hårdhed og kan iblandes fyldstoffer. Materialet kan brandhæmmes. For at opnå god klæbning og limning vil det sandsynligvis være nødvendigt med en priming og/eller treatning. Materialerne har generelt gode mekaniske egenskaber, dog er oliebestandigheden begrænset. Materialet kan processeres ved forskellige processer, herunder ekstrudering samt kalendrering.

PP-EPDM forhandles bl.a. af Advanced Elastomer System under handelsnavnet Santoprene.

4.3.4 Styren-baserede termoplastiske elastomerer

Disse kan opdeles i to grupper. Styren-butadien-styren (SBS) og styren-ethylen-butadien-styren (SEBS). Disse to grupper er ret ens i opbygning. De hårde segmenter i denne elastomer er styren og de bløde butadien og ethylen-butadien. Materialerne kan fås med varierende hårdhed og kan iblandes fyldstoffer. Materialet kan brandhæmmes. Materialet har generelt gode mekaniske egenskaber fra -40 °C - +80 °C samt god UV-resistens og kemikalieresistens. Materialet kan processeres ved forskellige processer, herunder ekstrudering samt kalendrering.

SBS og SEBS forhandles bl.a. af Shell Chemicals under handelsnavnet Kraton samt af Concept Polymer Technologies under handelsnavnet C-flex.

4.3.5 Elvaloy NH-1 teknologi (Elvaloy/PVC)

Elvaloy NH-1 er en teknologi, hvor f.eks. Elvaloy materialet kan iblandes PVC som blødgører.

Materialet har god lavtemperaturfleksibilitet og gode mekaniske egenskaber. Svagheden ved materialet vil dog være en lav oliebestandighed. Materialet kan fremstilles ved ekstrudering og kalendrering.

Materialetypen forhandles bl.a. af Dupont under handelsnavnet Elvaloy NH Technologies.

4.4 Sammenfatning

Med baggrund i ovenstående gennemgang af mulige alternativer kan der opstilles følgende oversigt:

| Materiale | Kommentar |
|-----------------------------------|--|
| Termoplastiske polyurethaner | Gode mekaniske egenskaber, herunder slideegenskaber. Følsom overfor syre/base samt mikroorganismer |
| Termoplastiske olefinelastomerer | Gode mekaniske egenskaber, følsom overfor olie |
| Polyester termoplastisk elastomer | Gode mekaniske egenskaber |
| Styren-baserede elastomerer | Gode mekaniske egenskaber |
| Elvaloy NH | Iblandes PVC |

5 Forsøg med alternative blødgørere

5.1 Indledning

Med udgangspunkt i de vurderinger af forskellige alternativer til anvendelse af phthalat blødgjort PVC, som er gennemgået i kapitlerne 3 og 4, blev der sammen med Duratex A/S udvalgt følgende blødgørere:

- A. Phosflex 31-L (phosphatester)
- B. Benzoflex 2088 (benzoat)
- C. Mesamoll (sulfonat).

På det pågældende produktionsanlæg er det ikke muligt at anvende andre plasttyper, hvorfor det i praksis kun er muligt at skifte blødgørertypen.

5.2 Forsøgsbetingelser

Til forsøg med de alternative blødgørere blev der udarbejdet recepter, hvor standardblødgøreren (DINP) var erstattet med hver af de tre alternativer i samme mængder.

For hver af de tre blødgørere blev der fremstillet 100 kg base coat, 300 kg top coat og 50 kg grundfarve pasta. Farven på de anvendte plastisolere var hvid, fordi man så lettere kunne se eventuelle forskelle i kemikaliesammensætningen. Ved forsøg A udviste plastisolen et gulligt skær, hvorimod plastisolerne i forsøg B og C var hvide som hos standardblødgøreren.

Viskositeten i plastisolen blev målt med et Haake VT02 Viskosimeter med spindel nr. 1. I skemaet ses de målte værdier:

| Forsøg | Viskositet base coat (poise) | Viskositet top coat (poise) |
|-----------------|------------------------------|-----------------------------|
| A (Phosflex) | 39 | 35 |
| B (Benzoflex) | 31 | 43 |
| C (Mesamoll) | 23 | 43 |
| Standard (DINP) | 35 | 40 |

Den anvendte grundvare var en taftvævet textilmeterware bestående af 100% polyester med garnfinhed 1100 dtex, bredde 270 cm, vægt 170 g/m².

Påføringen af plastisolen er gennemført på det normale produktionsanlæg ved en hastighed på 12 m/min og med temperaturer mellem 150 og 190 °C i de forskellige zoner i tørreovnen.

5.3 Resultater

Der blev foretaget en visuel vurdering af de færdige produkter med følgende resultater:

| Forsøg | Vurdering |
|----------------|--|
| A Phosflex | Farven er gullig Der er både mange og store pin-holes Overfladen er klæbende |
| B Benzoflex | Farven er hvid Der findes få, men store pin-holes Overfladen er meget klæbende |
| C Mesamoll | Farven er hvid Der er ingen pin-holes Overfladen klæber ikke |

Der blev gennemført en række undersøgelser af de fremstillede forsøgsprodukters mekaniske egenskaber. Følgende resultater fandtes i øvrigt på den færdige vare:

| Forsøg | A Phosflex | B Benzoflex | C Mesamoll | Standard (DINP) |
|----------------------------------|---------------|----------------|---------------|--------------------|
| Tykkelse cm | 0,50 | 0,54 | 0,53 | 0,54 |
| Vægt g/m ² | 691 | 736 | 700 | 684 |
| Rivstyrke, kæde N | 356 | 388 | 463 | 596 |
| skud N (EN-ISO 13937-2) | 188 | 277 | 279 | 371 |
| Brudstyrke, kæde N | 2187 | 2713 | 2770 | 2802 |
| Brudforlængelse % (DIN 53354) | 22 | 28 | 28 | 29 |
| Brudstyrke, skud N | 2665 | 2503 | 2687 | 2663 |
| Brudforlængelse % (DIN 53354) | 37 | 38 | 33 | 37 |
| Vedhæftning, kæde N/5 cm | 81 | 33 | 83 | 104 |
| skud N/5 cm | 69 | 32 | 79 | 104 |

Rivstyrken er generelt god, dog er den lavest i forsøg A (Phosflex). Dette skyldes formentlig ikke blødgøreren, men den mængde hjælpestof, der var tilsat for at opnå en tilfredsstillende vedhæftning. På databladet for det pågældende produkt anføres rivstyrken til normalt at være 300 N i kæderetningen og 250 N i skudretningen.

Brudstyrken i forsøg A (Phosflex) er lav i kæderetningen, ligesom brudforlængelsen er lille, hvilket betyder at fleksibiliteten generelt er lav. Samtidig er plastisolen sprød. På databladet for det pågældende produkt anføres brudstyrken til normalt at være 2500 N i såvel kæderetningen som skudretningen.

Vedhæftningen i forsøg B (Benzoflex) er lav, hvilket skyldes prøvens meget fedtede overflade. Dette kan formentlig forbedres ved at optimere blandingsforholdet i recepten. På databladet for det pågældende produkt anføres vedhæftningen til normalt at være 100 N/5 cm i såvel kæderetningen som skudretningen.

UV-bestandigheden er blevet undersøgt i henhold til ISO 4892-2 Plastics – Methods of exposure to laboratory light sources – Part 2: Xenon-arc sources. Eksponeringen af prøverne er gennemført i et Weather-Ometer med en Xenon-lampe med lysintensiteten 0,5 W/m² ved 340 nm og 65 °C. Eksponeringen har foregået i 2500 timer, hvilket under de givne forhold svarer til en naturlig eksponering på 5-6 år.

Til evaluering af eksponeringens effekt er der foretaget sammenlignende analyse af blødgørerindholdet, samt trækstyrke og brudforlængelse før og efter eksponering.

| Prøve | Konditioner | Blødgørerindhold, vægt% |
|-----------|-------------------------------|-------------------------|
| Benzoflex | Reference | 30,2 |
| | Efter 2500 timers eksponering | 15,4 |
| Phosflex | Reference | 30,1 |
| | Efter 2500 timers eksponering | 19,6 |
| Mesamoll | Reference | 30,2 |
| | Efter 2500 timers eksponering | 24,5 |
| Standard | Reference | 29,9 |
| | Efter 2500 timers eksponering | 23,9 |

| Prøve | Konditioner | Trækstyrke, MPa | Brudforlængelse, % |
|-----------|-------------------------------|-----------------|--------------------|
| Benzoflex | Reference | 71,5 (11,6) | 45,5 (2,1) |
| | Efter 2500 timers eksponering | 77,8 (7,8) | 31,7 (2,0) |
| Phosflex | Reference | 80,9 (12,4) | 37,5 (4,1) |
| | Efter 2500 timers eksponering | 89,2 (9,0) | 33,9 (2,0) |
| Mesamoll | Reference | 81,8 (1,6) | 41,6 (3,2) |
| | Efter 2500 timers eksponering | 91,5 (11,8) | 38,6 (3,1) |
| Standard | Reference | 78,5 (10,0) | 40,2 (2,0) |
| | Efter 2500 timers eksponering | 88,8 (10,1) | 38,1 (3,0) |

Tallene i parentes er standardafvigelse.

Tallene viser som forventeligt at mindre blødgørerindhold resulterer i en lidt højere trækstyrke og lavere brudforlængelse.

Sammenfattende kan det siges, at alle tre typer af blødgørere kunne bruges, dog udviste Mesamoll klart de bedste resultater. Den var fuldt ud anvendelig. De andre typer havde forskellige svagheder.

Benzoflex: Her fik prøven en meget fedtet overflade, hvilket skyldes tilsætningsforholdet. Ved et supplerende forsøg blev mængden af blødgører forsøgt reduceret med 20%. Dette viste sig umuligt, så der blev lavet et forsøg, hvor mængden af blødgører blev reduceret med 10%, men kun i topstrøget. Herved blev viskositeten af plastisolen for høj, hvilket bevirkede, at vægten af den færdige dug blev for høj, og i øvrigt optrådte der mange pin-holes. Det må således konkluderes, at en fuldt acceptabel kvalitet næppe kan opnås på det pågældende procesanlæg ved brug af Benzoflex-blødgøreren.

Phosflex 31-L: Ved dette forsøg sås en reduktion af styrkeegenskaberne både ved rivstyrke og brudstyrke på den færdige dug. Plastisolen har været meget sprød.

5.4 Priser

De omtrentlige priser på de forskellige blødgørere fremgår af nedenstående skema:

| Blødgører | Pris: Kr./kg |
|-----------------------|--------------|
| A. Phosflex 31-L | 20,00 |
| B. Benzoflex | 17,50 |
| C. Mesamoll | 12,70 |
| Standard. Palatinol N | 5,55 |

Som det ses, er den alternative blødgører, som gav de bedste tekniske resultater, også den billigste.

6 Miljø- og sundhedsvurdering

Der har ikke i dette projekt været budgetteret med, at der skulle gennemføres miljø- og sundhedsvurderinger af de anvendte blødgørere. Den overordnede plan var, at miljø- og sundhedsvurderinger skulle udføres i forbindelse med et tværgående projekt /3/. I det følgende refereres til tilgængelige oplysninger fra leverandørerne, data fra QSAR databasen samt rapporten fra ovennævnte projekt.

6.1 Phosflex 31-L (phosphat)

Ifølge leverandøren Akzo Nobel er produktnavnet isopropylphenyldiphenylphosphat, og det består af 2 komponenter:

- ca. 70% isopropyleret triphenylphosphat (CAS-nr. 68937-41-7)
- ca. 30% triphenylphosphat (CAS-nr. 115-86-6)

For isopropyleret triphenylphosphat (CAS-nr. 68937-41-7) angives følgende QSAR estimat: Ikke letnedbrydelig; log P er 9 (meget høj); ingen data for akvatisk toksicitet.

For triphenylphosphat (CAS-nr. 115-86-6) medfører QSAR estimatet, at stoffet er anbragt på Miljøstyrelsens vejledende liste til selvklassificering med klassificeringen N (Miljøfarlig) og R50/53 (Meget giftig for organismer, der lever i vand; kan forårsage uønskede langtidsvirkninger i vandmiljøet).

Ifølge leverandøren skal produktet ikke klassificeres som farligt i henhold til EU-direktivet om farlige stoffer og præparater. Det anføres, at produktet kan give cholinesteraseinhibering, og at det kan virke svagt hudirriterende.

I rapporten /3/ er den konkrete phosphatblødgører ikke vurderet. To andre phosphatblødgørere er vurderet, nemlig di(2-ethylhexyl) phosphat (DEHPA) og tri(2-ethylhexyl) phosphat (TEHPA).

DEHPA er vurderet at have en lav akut toksicitet, men vurderes at skulle mærkes R21 (farlig ved hudkontakt). Generelt findes der ikke tilstrækkeligt med tilgængelige data til at klassificere stoffet; men en producent har klassificeret stoffet på følgende måde: C (Ætsende); R34 (Ætsningsfare); Xn (Sundhedsskadelig); R21 (farlig ved hudkontakt). Der er ikke identificeret nogen risiko for det omgivende miljø (vand, sediment).

TEHPA er vurderet at have en meget lav akut toksicitet. En producent har klassificeret stoffet på følgende måde: Xi (lokalirriterende); R36/38 (Irriterer øjnene og huden). Der er ikke identificeret nogen risiko for det omgivende miljø (vand, sediment).

Hvorvidt de ovenstående vurderinger er repræsentative for det her anvendte produkt vides ikke.

6.2 Benzoflex 2088 (benzoat)

Ifølge leverandøren Velsicol Chemical består produktet af de følgende 5 komponenter:

- 45 – 58,4% diethylenglycoldibenzoat (CAS-nr. 120-55-8)
- 14,1 – 23,5% triethylenglycoldibenzoat (CAS-nr. 120-56-9)
- 18,6 – 23,3% dipropylenglycoldibenzoat (CAS-nr. 27138-31-4)
- 2,93 – 3,8% diethylenglycolmonobenzoat (CAS-nr. 20587-61-5)
- 0,996 – 1,25% dipropylenglycolmonobenzoat (CAS-nr. 125457-59-2)

For diethylenglycoldibenzoat (CAS-nr. 120-55-8) angives følgende QSAR estimat: Letnedbrydelig; akvatisk fisketoksicitet: For fedthoved elritse viser en test over 96 timer en LC_{50} på ca. 3 mg/l; for dafnier viser en test over 48 timer en høj LC_{50} , ca. 19 mg/l.

For triethylenglycoldibenzoat (CAS-nr. 120-56-9) medfører QSAR estimatet, at stoffet er anbragt på Miljøstyrelsens vejledende liste til selvklassificering med klassificeringen N (Miljøfarlig) og R51/53 (Giftig for organismer, der lever i vand; kan forårsage uønskede langtidsvirkninger i vandmiljøet).

For dipropylenglycoldibenzoat (CAS-nr. 27138-31-4) medfører QSAR estimatet, at stoffet er anbragt på Miljøstyrelsens vejledende liste til selvklassificering med klassificeringen N (Miljøfarlig) og R50/53 (Meget giftig for organismer, der lever i vand; kan forårsage uønskede langtidsvirkninger i vandmiljøet).

For diethylenglycolmonobenzoat (CAS-nr. 20587-61-5) angives følgende QSAR estimat: Letnedbrydelig; akvatisk toksicitet høj, mellem 10 og 100 mg/l.

For dipropylenglycolmonobenzoat (CAS-nr. 125457-59-2) findes ingen QSAR data.

Leverandøren forventer ingen akutte eller kroniske helbredsskader ved brug af produktet. Der er ikke gennemført toksicitets- eller miljøundersøgelser af produktet, men på visse af komponenterne, som også indgår i andre af firmaets produkter. I ingen af tilfældene blev der konstateret akutte toksiske virkninger og kun lettere hudpåvirkninger. Der er ikke konstateret negative miljøeffekter, og de undersøgte produkter er testet letnedbrydelige i anaerobt miljø, men må anses for at være tungtnedbrydelige i aerobt miljø.

I rapporten /3/ er kun en af komponenterne i den konkrete benzoatblødgører vurderet, nemlig dipropylenglycoldibenzoat (CAS-nr. 27138-31-4). Der fandtes ifølge rapporten ikke tilstrækkeligt med data til at beskrive stoffets toksicitet. Visse benzosyreforbindelser hydrolyseres til benzosyre, som er godkendt til fødevarerkonservering. Der fandtes ikke tilstrækkelige oplysninger om stoffets miljøeffekt. De ovenstående vurderinger gælder som nævnt kun for den ene komponent, som kun udgør 18,6 – 23,3% af den her anvendte blødgører.

6.3 Mesamoll (sulfonat)

Ifølge leverandøren Bayer består produktet af >97% alkylsulfonsyrephenylester (CAS-nr. 91082-17-6) med mellem 10 og 21 kulstofatomer og <0,0025% phenol med op til 3% organisk bundet chlor.

For alkylsulfonsyrephenylester (CAS-nr. 91082-17-6) findes ingen QSAR data.

Ifølge leverandøren er produktet ikke omfattet af Miljøstyrelsens regler om klassificering og mærkning af kemiske stoffer og produkter. Der er hverken konstateret akut toksiske virkninger eller hudpåvirkninger. Nedbrydeligheden angives til mellem 25 og 50%.

I rapporten /3/ er den konkrete sulfonatblødgører ikke vurderet. En anden sulfonsyrebaseret blødgører er vurderet, nemlig o-toluen sulfonamid. Imidlertid er der i forbindelse med et andet projekt om vandsenge gennemført en vurdering af den anvendte blødgører /4/.

Stoffet vurderes her ikke at være akut toksisk og er heller ikke hud- eller øjenirriterende. Ved overholdelse af sikkerhedsdatabladets forskrifter anses der ikke at være akut fare ved håndtering af stoffet. Stoffet er ikke letnedbrydeligt og anses for at være ikke-mobilt i jordmiljø og persistent i vandmiljø. Stoffet er ikke akut toksisk over for vandlevende organismer. Det vides ikke, om stoffet har effekt på fostre og forplantningsevne efter langtidseksponering.

7 Litteraturfortegnelse

- /1/ Program for renere produkter m.v.
Miljøstyrelsen 1999.
- /2/ Wilson, Alan S. Plasticisers. Principle and Practice.
Institute of Materials, 1995. ISBN 0 9017 16 76 6.
- /3/ Environmental and Health Assessment of Alternatives to Phthalates and
to flexible PVC. Environmental Project No. 590.
Miljøstyrelsen 2001.
- /4/ Substitution af phthalat blødgjort PVC til vandmadrasser.
Projektrapport endnu ikke offentliggjort.