



## Miljøprojekt

- Nr 62: Luftforurening med kvælstofoxider i Danmark
- Nr 63: Anvendelse af analyseresultater ved vandkontrol
- Nr 64: Kosmetik - bivirkninger
- Nr 65: Miljøfremmede stoffer i kommunalt spildevand
- Nr 66: Undersøgelser af blødt aggressivt vand
- Nr 67: Kilder til grundvandsforurening
- Nr 68: Overfladeaktiveret iltning af ferrojern i vand fra Hvidmosen
- Nr 69: Forbrug og forurening med chlorphenoler
- Nr 70: Organiske opløsningsmidler
- Nr 71: Kviksølv i havneslam
- Nr 72: Organic solvents
- Nr 73: Arealanvendelse og geologi - nitrat i grundvand
- Nr 74: Kviksølv i danske ferskvandsøkosystemer
- Nr 75: Forureningstilstanden i danske svømmebade
- Nr 76: Nitrat og pH i drikkevand
- Nr 77: Kviksølv i jord
- Nr 78: Drænvandskvalitet fra pyritholdige arealer
- Nr 79: Leptospirabakterier i rotter ved dambrug og landbrug
- Nr 80: Svømmebade og sygdomsrisici
- Nr 81: Lokale forureninger og helbredseffekter
- Nr 82: QSAR og toksikologi - en ny strategi i kemikalievurdering
- Nr 83: Forurening fra gamle affaldsdepoter uden kemikalieaffald
- Nr 84: Alternativ lossepladsteknologi - en litteraturgennemgang
- Nr 85: Tilførsel af næringsstoffer til vandløb
- Nr 86: Genanvendelse af tekstilaffald
- Nr 87: Substitution af PVC-plast med andre plastmaterialer
- Nr 88: Emballage til mælk og juice
- Nr 89: Vandressourcerne og klimasvingninger
- Nr 90: Nikkelafgivelse fra metallegeringer
- Nr 91: Algetoksicitetstest
- Nr 92: CFC-forbrugsmønster i Danmark
- Nr 93: Mikrobiel nedbrydning af miljøfremmede stoffer i grundvand
- Nr 94: Genanvendelse af madaffald fra storkøkkener i København
- Nr 95: Bundfaunaundersøgelser som redskab til overvågning
- Nr 96: Svovlbrintedannelse og -kontrol i trykledninger
- Nr 97: Renere teknologi i fiskeindustrien
- Nr 98: Renere teknologi i træ- og møbelbranchen
- Nr 99: Kompostering af haveaffald i Frederiksborg amt
- Nr 100: Hazard assessment of 1,1,1-trichloroethane
- Nr 101: Organiske opløsningsmidler i husholdningsprodukter
- Nr 102: Fuglefaunaen på konventionelle og økologiske landbrug
- Nr 103: Sprøjtefri randzoner i kornmarker
- Nr 104: Miljøforbedring ved hovedseparation i rejepilleindustrien
- Nr 105: Forbrug af og forurening med bly i Danmark
- Nr 106: Haloner - forbrugsmønster i Danmark
- Nr 107: Galvanisk overfladebelægning uden affald og spildevand
- Nr 108: Madaffald fra storkøkkener - organisation af indsamling og oparbejdning
- Nr 109: Erstatningsstoffer for fosfat - spredning og effekter i miljøet
- Nr 110: Olie/kemikalieaffald - en spørgeskemaundersøgelse
- Nr 111: Undersøgelser af vejledende pyritgrænseværdier
- Nr 112: Kvantitative og kvalitative kriterier for risikoaccept
- Nr 113: Storskrald og haveaffald
- Nr 114: Papirindsamling via specialcontainere og genbrugsstation
- Nr 115: Vandmiljøplanens overvågningsprogram
- Nr 116: Renere teknologi i svine- og kreaturslagteribranchen
- Nr 117: Dioxinmission ved affaldsforbrænding
- Nr 118: Klorkilders betydning for dioxindannelse ved forbrænding
- Nr 119: Okkerrensning i forbindelse med landbrugsmæssig dræning
- Nr 120: Kontrol af køretøjer med katalysator
- Nr 121: Forurenede industrigrunde
- Nr 122: Indsamling af papir og pap fra erhvervsvirksomheder
- Nr 123: Risikovurdering af forurenede grunde
- Nr 124: Vedligeholdelse af køle-smøremidler
- Nr 125: Fugleføde i kornmarker - insekter og vilde planter
- Nr 126: Miljøvenlige malematerialer i jernindustrien
- Nr 127: Miljøfremmede, organiske stoffer i kommunalt spildevand
- Nr 128: Nedsivning fra byggeaffald
- Nr 129: Genanvendelse af bygge- og anlægsaffald - del 1
- Nr 130: Forurening fra galvanomaskiner til værkstedsbrug
- Nr 131: Miljøvurdering af PVC og udvalgte alternative materialer
- Nr 132: PVC i kontorartikler, sundhedssektor, m. v.
- Nr 133: PVC i byggeri og anlæg
- Nr 134: PVC i emballage
- Nr 135: Hjemmekompostering
- Nr 136: Bearbejdning af danske måledata af regn og afstrømning
- Nr 137: Regulering af forurening fra afløbssystemer under regn
- Nr 138: Renere teknologi på energiområdet
- Nr 139: Afvask af trykpresser med sojaolie
- Nr 140: Vandige malematerialer til korrosionsbeskyttelse
- Nr 141: Det grønne affaldssystem i AFAV
- Nr 142: Det grønne affaldssystem i Høng
- Nr 143: Katodisk elektrodyppemaling
- Nr 144: Reparationsmaling af automobiler
- Nr 145: Genanvendelse af nedkøst tegl
- Nr 146: Restprodukter fra røggasrensning ved affaldsforbrænding 1
- Nr 147: Blåserensningsmetoder

## Miljøprojekt

- Nr. 148: Storskraldsordninger med genanvendelse
- Nr. 149: Emissionsundersøgelse for pejse og brændeovne
- Nr. 150: Prognose for bygge- og anlægsaffald - hovedrapport
- Nr. 151: Prognose for bygge- og anlægsaffald - bilagsdel
- Nr. 152: Kemikalier i husholdningen
- Nr. 153: Danmarks udledning af industrielt spildevand
- Nr. 154: Miljømærkning af produkter
- Nr. 155: Spredning af forurening i moræner
- Nr. 156: Drikkevandskvalitet i Danmark
- Nr. 157: Anvendelse af nedknust beton i ny beton
- Nr. 158: Bortskaffelse af havneslam
- Nr. 159: Miljøvenlig affedtning i jernindustrien
- Nr. 160: Genanvendelse af bygge- og anlægsaffald - del 2
- Nr. 161: Arbejdsmiljøforhold ved genanvendelse af affald
- Nr. 162: Renere teknologi i eksisterende galvanovirksomheder
- Nr. 163: Forurening fra pelsdyrfarme
- Nr. 164: Deltagelse i kildesortering af husholdningsaffald
- Nr. 165: Luftforurening fra individuel og kollektiv trafik
- Nr. 166: Overfladeaktive stoffer - spredning og effekter i miljøet
- Nr. 167: Renere teknologi i mejeribranchen
- Nr. 168: Miljømæssig vurdering af mælkeemballage
- Nr. 169: Renere teknologi i den grafiske branche
- Nr. 170: Ozonlagsnedbrydende stoffer - forbrug i 1987 - 1989
- Nr. 171: Design af affaldsbeholdere
- Nr. 172: Økonomi i genanvendelse og affaldsbehandling
- Nr. 173: Fyring med halm - en metode til renere forbrænding
- Nr. 174: Spredningsudstyr til optimal udnyttelse af gylle
- Nr. 175: Affald i Danmark - teknisk rapport
- Nr. 176: Opløsningsmiddelfattige serigrafifarver
- Nr. 177: Demonstrationsprojekt "Selektiv nedrivning"
- Nr. 178: Farveseparering af skår
- Nr. 179: Eco-labelling of Paper Products
- Nr. 180: Renere teknologi - bygge- og anlægsaffald
- Nr. 181: Beton med nedknust tegl som tilslag
- Nr. 182: Model til risikoanalyse af værtsmikroorganismer
- Nr. 183: Eksempler på risikoanalyse af værtsmikroorganismer
- Nr. 184: Danske sure og forsurede søer
- Nr. 185: Jernudvaskning fra drænedede pyritholdige arealer
- Nr. 186: Kommunale affaldsplaner
- Nr. 187: Planteplankton - metoder
- Nr. 188: Økotoxikologisk vurdering af industrispildevand
- Nr. 189: Renere teknologi ved fremstilling af støberikærner
- Nr. 190: Ozonlagsnedbrydende stoffer - forbrug i 1990
- Nr. 191: Renere teknologi i jern- og metalstøberier
- Nr. 192: Dimensionering af grødefyldte bassiner til okkerrensning
- Nr. 193: Restprodukter fra røggasrensning ved affaldsforbrænding 2
- Nr. 194: Kildesortering i Kolding kommune
- Nr. 195: Lokal-kompostering i tæt, lav bebyggelse
- Nr. 196: Substitution af kviksølv i produkter
- Nr. 197: Grønne indkøb i amter og kommuner
- Nr. 198: Kommunale affaldsregulativer
- Nr. 199: Vegetabiliske olier - holdninger i den grafiske branche
- Nr. 200: Vandfugle og søers miljøtilstand
- Nr. 201: Ozonlagsnedbrydende stoffer - forbrug i 1991
- Nr. 202: Genanvendelse kontra forbrænding af mælkekartoner
- Nr. 203: Risikoscreening ved nyttiggørelse og deponering af slagge
- Nr. 204: Miljø- og arbejdsmiljøvurdering af materialer
- Nr. 205: Zooplankton i søer - metoder og artsliste
- Nr. 206: 2-delt indsamling i etageboliger i Svendborg kommune
- Nr. 207: 2-delt indsamling i etageboliger i Århus kommune
- Nr. 208: Vejles affaldssystem
- Nr. 209: Jernudvaskning ved dræning af arealer med jern i grundvand
- Nr. 210: Branchebekendtgørelser som styringsmiddel i miljøpolitikken
- Nr. 211: Okkerbelastning af jyske vandløb
- Nr. 212: Miljø og arbejdsmiljø i den grafiske branche
- Nr. 213: Forbrug af og forurening med cadmium
- Nr. 214: 3-delt indsamlingssystem for dagrenovation
- Nr. 215: Forebyggende miljøarbejde
- Nr. 216: Korrosionsbeskyttelse af stålkonstruktioner
- Nr. 217: Indsamling af køleskabe og fryser
- Nr. 218: Miljøvurdering af fotokemikalier
- Nr. 219: Husspildevand og renere teknologi
- Nr. 220: Indsamling af madaffald fra husstande i København
- Nr. 221: Byggeriets materialeforbrug
- Nr. 222: Rensning og recirkulering af industrivaskerivand
- Nr. 223: Benzin- og dieselolieforurenede grunde
- Nr. 224: Miljømæssig vurdering af mikrobiologiske plantebeskyttelsesmidler
- Nr. 225: Spildevandsrensning ved ionbytning
- Nr. 226: Organotin i danske farvande
- Nr. 227: Miljøvurdering af SEBS og PET
- Nr. 228: Miljøvurdering af EVA
- Nr. 229: Miljøvurdering af EAA OG EMA

# Miljøvurdering af EAA og EMA

---

Rapporten omfatter en vurdering af de miljø- og sundhedsmæssige forhold knyttet til materialerne ethylen-acrylsyre copolymer (EAA) og ethylen-methacrylsyre copolymer (EMA) begge vurderet i hele materialets livscyklus. Idet materialerne EAA og EMA er potentielle alternativer til PVC, er de vurderet relativt i forhold til PVC.

---

PVC PVC PVC PVC PVC PVC PVC PVC PVC PVC PVC PVC  
VC PVC PVC PVC PVC PVC PVC PVC PVC PVC PVC PVC  
VC PVC PVC PVC PVC PVC PVC PVC PVC PVC PVC PVC  
C PVC PVC PVC PVC PVC PVC PVC PVC **PVC** PVC PVC PVC  
: PVC PVC PVC PVC PVC PVC PVC PVC PVC PVC PVC PVC P  
PVC PVC PVC PVC PVC PVC PVC PVC PVC PVC PVC PVC PV

---

**Pris kr. 50,- inkl. 25% moms**

ISSN nr. 0105-3094

ISBN nr. 87-7810-072-0

Miljøministeriet **Miljøstyrelsen**

Strandgade 29 · 1401 København K · Tlf 32 66 01 00

# Miljøprojekt nr. 229

1993

## Miljøvurdering af EAA og EMA

Plastmaterialerne ethylen-acrylsyre copolymer og  
ethylen-methacrylsyre copolymer

Anders Schmidt  
Lisbeth Engel Hansen  
Leif Hoffmann  
Jørgen Larsen  
Kari Elvestad  
Dansk Teknologisk Institut. Miljøteknik

Rapporten er udarbejdet med tilskud fra Rådet vedrørende genanvendelse og mindre forurenende teknologi.

Det skal bemærkes, at de fremsatte synspunkter ikke nødvendigvis dækkes af Rådet eller Miljøstyrelsen.

# Indholdsfortegnelse

## Miljøvurdering af ethylen-acrylsyre-copolymer (EAA) og ethylen-methacrylsyre copolymer (EMA) 5

- 0. Sammenfatning 5
- 0.1 Summary 13
- 1. Ethylen-acrylsyre-copolymer (EAA) 15  
og ethylen-methacrylsyre copolymer (EMA)
- 1.1. Indledning 15
- 1.2. Fremstilling af EAA og EMA 16
  - 1.2.1. Copolymerisater 17
  - 1.2.2. Ionomer 17
- 1.3. Compounding 18
- 1.4. Råvarer og mellemprodukter 18
  - 1.4.1. Ethylen 18
  - 1.4.2. Acrylsyre 20
  - 1.4.3. Methacrylsyre 22
  - 1.4.4. Acrolein 23
- 1.5. Emissioner og affaldsprodukter 23
  - 1.5.1. LDPE 23
  - 1.5.2. EAA 25
  - 1.5.3. EMA 25
- 1.6. Sundhedsmæssige effekter 25
  - 1.6.1. Ethylen 25
  - 1.6.2. Acrolein 25
  - 1.6.3. Acrylsyre 26
  - 1.6.4. Methacrylsyre 27
  - 1.6.5. Methylacrylat 28
  - 1.6.6. Butylacrylat 30
- 1.7. Miljøeffekter 32
  - 1.7.1. Acrylsyre 32
  - 1.7.2. Methacrylsyre 32
  - 1.7.3. Butylacrylat og methylacrylat 32
- 1.8. Uheld 33
- 2. Forarbejdning af EAA og EMA 34
- 2.1. Emissioner og affald 34
- 2.2. Sundhedseffekter 35
  - 2.2.1. Formaldehyd 35
  - 2.2.2. Acetaldehyd 36

2.2.3.	<i>Eddikesyre</i>	36
2.2.4.	<i>EAA</i>	37
2.2.5.	<i>EMA</i>	37
2.3.	Miljøeffekter	37
<b>3.</b>	<b>Færdigvareproduktion</b>	<b>38</b>
3.1.	Processer	38
3.1.1.	<i>Svejsning</i>	38
3.1.2.	<i>Limning</i>	38
3.1.3.	<i>Dekoration</i>	38
3.2.	Emissioner	38
3.3.	Sundhedseffekter	38
<b>4.</b>	<b>Forbrug</b>	<b>39</b>
<b>5.</b>	<b>Genanvendelse af EAA og EMA</b>	<b>40</b>
<b>6.</b>	<b>Affaldsbehandling</b>	<b>41</b>
6.1.	Kompostering	41
6.2.	Forbrænding	41
6.3.	Deponering	41
<b>7.</b>	<b>Referencer</b>	<b>42</b>

# 0. Sammenfatning

Afdelingen for Miljøteknik ved Dansk Teknologisk Institut har med støtte fra Rådet vedrørende genanvendelse og mindre forurenende teknologier gennemført en miljøvurdering af ethylen-acrylsyre copolymer (EAA) og ethylen-methacrylsyre copolymer (EMA) som mulige alternativer til PVC. Endvidere er der i rapporten skitseret enkelte miljø- og sundhedsmæssige forhold omkring andre copolymerer af ethylen og acrylater og methacrylater. Baggrunden for dette har været en betydelig forvirring omkring generiske forkortelser for disse copolymerer. Arbejdet er afsluttet i april 1992.

## Metode

Miljøvurderingen er foretaget efter de samme retningslinier, som rapporten "Miljøvurdering af PVC og udvalgte alternative materialer" (Miljørapport nr. 131). Det metodemæssige grundlag for rapporten er fyldestgørende beskrevet i Miljørapport nr. 131, men skal kort resumeres her.

En *miljøvurdering* omfatter i dette projekt en gennemgang af materialets *livscyklus* omfattende:

- Fremstilling af råmaterialer,
- forarbejdning til halvfabrikata,
- produktion af færdigvarer,
- erhvervsmæssigt og privat brug,
- genanvendelse og
- affaldsbortskaffelse,

hvor sidstnævnte opdeles på forbrænding, kompostering og deponering.

I forhold til andre forslag til livscyklus mangler den her anvendte en selvstændig vurdering af distribution placeret mellem produktion af færdigvarer og forbrug. I stedet indgår transport i vurderingerne på de øvrige trin i det omfang, der foreligger data. Af specielt relevans er energiforbrug og uheld ved transport.

På hvert trin i livscyklus diskuteres en række *miljømæssige elementer*:

- Ressourceforbrug (energi og materialer),
- eksponering i arbejdsmiljøet,
- effekter i arbejdsmiljøet,
- eksponering i det ydre miljø,
- effekter i det ydre miljø og
- uheld (især forhold ved brand).

Resultatet af denne vurdering anskueliggøres for de enkelte materialer i en *specifik matrix* og i en mindre omfattende *relativ matrix*, hvor et alternativt materiale sammenlignes med PVC. I de enkelte felter i den specifikke matrix anføres, om der er tale om et meget belastende forhold, et belastende forhold, ingen belastning eller manglende viden. Tilsvarende angives i den relative matrix, om der er tale om forhold, der trinvis gradueres fra meget bedre til meget værre end PVC.

Baggrunden for det efterfølgende resumé er sammenfattet og dokumenteret i rapporten, og det skal understreges, at både resuméet her og sam-

menfatningen er forenklet i forhold til dokumentationsmaterialet. Dette medfører, at der for specifikke produkter i praksis kan være tale om anvendelse af miljø- og sundhedsbelastende additiver, som *ikke* er omfattet af den (afgrænsede) vurdering.

#### Vurdering af EAA og EMA

Materialevurderingen omfatter først og fremmest ethylen-methacrylsyre copolymer (EMA (eller EMAA)) og ethylen-acrylsyre copolymer (EAA). Derudover er der indhentet data, der belyser sundheds- og miljøeffekter af methylacrylat og n-butylacrylat, idet disse stoffer indgår i polymerer, der generisk kaldes EMA, EDA og EBA. For fuldstændighedens skyld er der indhentet oplysninger om *ionomer*, der er den generiske betegnelse for EMA, hvor copolymeren er neutraliseret med metalioner. Som det fremgår, er der også indenfor plastindustrien en vis forvirring med hensyn til de generiske betegnelser for comonomerer, men materialebeskrivelserne er lavet så entydige som muligt, idet de er knyttet til de råmaterialer, der anvendes i de enkelte processer.

#### Fingeraftryk

De kritiske elementer (fingeraftrykkene) i livscyklus for de ovennævnte materialer er stort set de samme. Først og fremmest drejer det sig om produktionsprocessen, der foregår ved et højt tryk og en høj temperatur. Da der er tale om brand- og eksplosionsfarlige monomerer, er der en stor risiko for ukontrollerede reaktioner i produktionsprocessen.

Nedbrydningsprodukterne ved forarbejdning af de enkelte materialer omfatter en række syrer, aldehyder og ketoner, hvis væsentligste effekter i denne sammenhæng er luftvejsirritation. I tilfælde af langvarig eksponering for relativt høje koncentrationer af disse nedbrydningsprodukter er der dog risiko for mere kroniske effekter som for eksempel vedvarende forringet lungefunktion.

Energiforbruget ved fremstilling af materialerne har ikke kunnet gøres nøjagtigt op. Da low density polyethylen (LDPE) er en væsentlig bestanddel af alle materialerne, må det imidlertid formodes, at energibehovet ved produktion ikke vil afvige meget fra forbruget ved fremstilling af LDPE. Der vil i så tilfælde være tale om et energiforbrug, der er større end ved fremstilling af PVC, men til gengæld af samme størrelsesorden eller mindre end energibehovet ved fremstilling af andre plastmaterialer.

#### Konklusion-sammenligning

I forhold til PVC må EAA, EMA, EBA, EMAA og ionomer betegnes som miljøvenlige alternativer. Denne vurdering bygger primært på, at der ikke anvendes tungmetalholdige additiver i de undersøgte alternativer. Da polymererne i sig selv ikke er halogenholdige og der heller ikke er fundet oplysninger, der tyder på, at der anvendes halogenerede additiver, vil der ikke være potentielt belastende emissioner og effekter af "dioxiner", således som det ses ved produktion og forbrænding af PVC.

Da indholdet af comonomerer i materialerne virker blødgørende, er det ikke nødvendigt at anvende phthalater eller andre blødgørere i disse materialer, således som det er tilfældet i sammenlignelige produkter, fremstillet af PVC. Der er således heller ikke mulighed for de effekter, som eksponering for phthalater kan have.

I en sammenligning mellem de to materialer må imidlertid også indgå energiforbruget, der skønnes at være ca. 20% højere for alternativerne end for PVC. Ligeledes skal det bemærkes, at risikoen for brand/uheld

ved fremstillingen vurderes som potentielt meget belastende for både PVC og alternativer.

**Absolut vurderingsmatrice for ethylen-methacrylsyre copolymer (EMA) og ethylen-acrylsyre copolymer (EAA)<sup>1</sup>**

	Proces	A Ressourceforbrug (GJ/T)	B C		D E		F Uheld
			Arbejds miljø		Ydre miljø		
			Ekspn.	Effekt	Ekspn.	Effekt	
1	Fremstilling af råmateriale	? (70-80)	-	-	0	0	---
2	Forarbejdning til halvfabrikata	11-12	-	-	0	0	0
3	Produktion af færdigvarer	?	-	-	0	0	0
4	Forbrug	0	0	0	0	0	0
5	Genanvendelse	?	-	-	0	0	0
6	Affald						
	- Forbrænding	? (-25)	0	0	0	0	0
	- Deponering	0	0	0	0	0	0
	- Kompostering	0	0	0	-	0	0

- : Potentielt meget belastende
- : Potentielt noget belastende
- 0 : Potentielt ikke belastende
- ? : Mangel på viden

- A1 Energiforbruget ved fremstilling af EMA og EAA kan ikke opgøres præcist, da det er afhængigt af indholdet af comonomerer. Udgangspunktet er fremstilling af LDPE, hvortil der kræves 74-79 GJ/ton.
- A2 Forarbejdning til halvfabrikata kræver for plastmaterialers vedkommende generelt ca. 15% af den energimængde, der medgår til produktion af råmateriale.
- A3 Der er ikke fundet oplysninger om energiforbruget ved fremstilling af færdigvarer, men det skønnes at denne fase kun kræver en ringe energimængde i forhold til produktion og forarbejdning.
- A4 Der er, udover energiforbrug ved transport og distribution, generelt intet energiforbrug i forbrugsfasen.

<sup>1</sup> En absolut vurderingsmatrice for ethylen-butylacrylat copolymer (EBA), ethylen-butylacrylat/methylacrylat (EDA) og ionomer vil ikke afvige væsentligt fra vurderingsmatricen for EAA og EMA.

- A5 Der er ikke fundet oplysninger, der belyser energiforbruget ved genanvendelse af EMA og EAA. Erfaringer fra andre plastmaterialer viser et energiforbrug svarende til forarbejdning til halvfabrikata.
- A6 Energigevinsten ved forbrænding af EMA og EAA i affaldsforbrændingsanlæg med energiudnyttelse er ca. 60% af energiindholdet i materialet, svarende til ca. 25 GJ/T, afhængigt af indholdet af comonomer.
- B1 Eksposering under produktionsprocessen vil generelt være ringe. Der kan dog være tale om eksposering for flygtige opløsningsmidler, f.eks. n-hexan, methacrylsyre og acrylsyre samt eventuelt støvende additiver.
- B2-B3 Også ved forarbejdning til halvfabrikata og produktion af færdigvarer vil der være mulighed for eksposering for støv fra additiver og den færdige plast. En mere signifikant eksposering er dog mulig for nedbrydningsprodukter ved opvarmning af plasten, også selvom procestemperaturen er tilpasset materialet.
- B4-B6 Den eneste relevante eksponeringsmulighed ved forbrug, genanvendelse og affaldsbortskaffelse er hudkontakt med det færdige materiale eller produkt.
- C1 Arbejdsmiljømessige effekter vil formodentlig være knyttet til eksposering for monomerer og det stærkt neurotoksiske n-hexan. Langvarig eksposering for n-hexan kan medføre påvirkning af nerver i arme og ben og alvorlige eksposeringer kan medføre perifer neuropati, og effekten vurderes derfor som belastende. Der er imidlertid tale om en meget lav eksposering under normale driftsforhold, og sammenholdt med effektniveauer af stofferne betyder dette, at de sandsynlige effekter vil være irritation af øjne, næse og luftveje. Der eksisterer dog en lille risiko for allergi.
- C2-C3 Opvarmning af plast medfører en termisk nedbrydning med en lang række oxidationsprodukter til følge. En almindelig effekt af eksposering for disse stoffer er irritation af især øjne og luftveje, men en højere eksposering vil kunne medføre bronchitis-lignende symptomer med lungefunktionsnedsættelse.
- C4-C6 Hudkontakt med færdige produkter af EMA og EAA giver kun yderst sjældent anledning til problemer. Begge materialer er således godkendt til anvendelse til fødevarer og medicinske artikler.
- D1 Der er ikke fundet oplysninger om væsentlige eksposeringer af det ydre miljø ved normal drift. Både råvarerne ethylen, methacrylsyre og acrylsyre samt de færdige polymerer EMA og EAA fremstilles i lukkede systemer med recirkulering, men der vil være mulighed for udledning af råvarer og katalysatorrester med spildevandet.
- D2-D4 Emissioner af støv og termiske nedbrydningsprodukter fra forarbejdningsprocessen vil ske via afkastet. Niveaue vil generelt være lavt, selv uden rensningsforanstaltninger.
- D5-D6 EMA og EAA giver ikke anledning til specielt miljøfarlige emissioner ved affaldsforbrænding eller deponering under normale driftsforhold. Materialet er stort set unedbrydeligt ved kompostering og vil derfor udgøre et æstetisk problem i komposten.

E1-E6

Der er ikke fundet oplysninger om effekter i det ydre miljø som følge af aktiviteter i EMA og EAA's livscyklus. Råmaterialer og emissioner er relativt harmløse i miljøet, og en eventuel eksponering for opløsningsmidler og nedbrydningsprodukter er så lille, at eventuelle effekter vil være neglige.

F1

Polymeriseringsprocessen foregår under højt tryk og forhøjet temperatur. Da råmaterialerne er brandfarlige og eksplosive, vil der være en risiko for runaway reaktioner, og denne risiko må vurderes som potentielt meget belastende.

F2-F6

Uheld eller brand i forbindelse med håndtering af granulat eller færdige produkter, der indeholder EMA eller EAA, vil ikke have alvorlige effekter for sundhed eller miljø. Der vil dog ved brand kunne dannes syrer, der virker korroderende, men dette vil generelt ikke være et problem, alene på grund af den lille mængde.

## Relativ vurderingsmatrice for EMA og EAA i forhold til PVC.<sup>2</sup>

		R	S	T	U
	Proces	Ressourceforbrug	Arbejds miljø	Ydre miljø	Uheld
1	Fremstilling af råmateriale	-	+++	+++	0
2	Forarbejdning til halvfabrikata	0	0	0	+
3	Produktion af færdigvarer	0	0	0	+
4	Forbrug	0	0	0	+
5	Genanvendelse	?	0	+	0
6	Affald				
	- Forbrænding	+	?	+++	+
	- Deponering	?	0	+	0
	- Kompostering	?	0	+	0

- +++ : Meget bedre end PVC  
 + : Bedre end PVC  
 0 : Samme som PVC  
 - : Værre end PVC  
 --- : Meget værre end PVC  
 ? : Mangel på viden

- R1 Energiforbruget ved fremstilling af EMA og EAA skønnes til at være ca. 20% højere end ved fremstilling af PVC.
- R2-R5 Energiforbruget i disse faser af livscyklus må bedømmes til at være af samme størrelsesorden. Der er ikke fundet oplysninger vedrørende produktion af færdigvarer og forbrug. I disse faser er forbruget formodentligt neglignibelt i forhold til fremstillings- og forarbejdningsprocessen.
- R6 EMA og EAA har formodentlig en brændværdi, der er det dobbelte af PVC's, og ved forbrænding af disse materialer vil der derfor være en større energigevinst end ved forbrænding af PVC.
- S1 Arbejds miljøet ved fremstilling af EMA og EVA vurderes som meget bedre end ved fremstilling af PVC, da der ikke forekommer kræftfremkaldende stoffer i produktionsprocessen.

<sup>2</sup>Den relative vurdering vil i praksis også gælde for EBA, EDA og ionomer.

- S2-S3 Eksponering for phthalsyreestere, der anvendes til blødgøring af PVC medfører, at disse faser i EAA og EMA's livscyklus vurderes som bedre end PVC.
- S2-S6 I disse faser af livscyklus vurderes det, at der ikke er signifikante forskelle på arbejdsmiljøet for de to materialer.
- T1 Miljøforholdene ved produktion af EMA og EAA vurderes som meget bedre end PVC. Dette bygger især på, at der ved PVC-produktionen kan ske udledninger af monomer vinylchlorid og chlorerede dioxiner. Det bør også tages i betragtning, at der ved chlorproduktion, der ofte er en integreret del af produktionsprocessen for PVC, kan ske emissioner af kviksølv.
- T2-T4 Ved produktion af halvfabrikata og færdigvarer er miljøforholdene de samme for de to materialer, idet der ikke er fundet potentielt belastende forhold.
- T5 Genanvendelse af PVC-holdige produkter kan medføre emissioner af tungmetaller til miljøet (fx. kabelskrot), og dette vurderes som et meget belastende forhold. Der er ikke fundet forhold, der peger på, at der skulle være miljømæssige belastninger ved genanvendelse af EMA og EAA-affald.
- T6 Ved forbrænding af affald vurderes det, at EMA og EVA vil være meget bedre end PVC, idet disse materialer ikke indeholder tungmetalholdige additiver eller halogenforbindelser. Sidstnævnte kan give anledning til dannelse af dioxiner.
- U1 Uheld og brand ved fremstilling af de to materialer vurderes for begge som værende potentielt meget belastende.
- U2-U5 Ved brand i PVC vil der generelt udvikles hydrogenchlorid, der sammen med fugt danner saltsyre, som kan virke meget korroderende på f.eks. EDB-apparatur. Endvidere er der mulighed for dannelse af dioxiner; dette forhold er især aktuelt ved brand i huse. Ved brand i EMA og EAA vil der også dannes syrer, men disse er svagere og derfor ikke så korroderende. Der vil ikke blive dannet dioxiner. EMA og EAA vil således generelt blive vurderet som bedre end PVC.

## 0.1 Summary

The Danish Technological Institute, Department of Environmental Technology, has performed an environmental assessment of ethylene-methacrylic acid copolymer (EMA) and ethylene-acrylic acid copolymer as possible alternatives to PVC. This study was finished in April 1992.

### Method

The environmental assessment has been made following the same methodology as in the report "Environmental assessment of PVC and selected alternative materials" (In Danish: Miljøprojekt nr. 131, Danish Environmental Protection Agency, Copenhagen, 1990; In English: In press).

The report describes a life-cycle for the material consisting of the following phases: production of raw materials, manufacturing of semi-products, production of final goods, use, re-use and waste disposal. For each of the phases a number of environmental elements are discussed: Resource consumption, exposure and effects in the work environment, exposure and effects in the natural environment, and accidents (eg., fires).

The results of this assessment are displayed in both a *specific matrix*, where focus is on the material, and in a *relative matrix* where the material is compared to PVC. In the specific matrix each element is graded following a three-step scale: potential for severe impact ("---"), potential for some impact ("-"), and no potential impact ("0"). In the relative matrix the two materials are compared in each element using a scaling from much worse than PVC to much better than PVC.

### Assessment of EAA and EMA

The assessment focuses on the two polymers ethylene-methacrylic acid copolymer (EMA (or EMAA)) and ethylene-acrylic acid copolymer (EAA). Besides this assessment information on health and environmental aspects of methyl acrylate and n-butyl acrylate is presented. These two compounds are copolymers in the polymers with the generic names EMA, EDA and EBA. The data are completed with information on *ionomer*, which is the generic name for a quality of EMA, in which the copolymer is neutralized with metal ions. Some confusion may exist with regard to the names of the polymers, but the assessment are as far as possible linked to the raw materials used in the production.

### Fingerprints

The problematic elements ("the fingerprints") in the life-cycle of the above mentioned materials are to a large extent similar and primarily related to the production proces. This proces takes place at an elevated temperature and pressure and there is thus a great risk of run-away reaction with a significant danger of fires and explosions.

The breakdown products when processing the material comprises a number of acids, ketones and aldehydes with a potential for airway irritation. In the case of long-term exposure there may be a risk of more chronic effects like a permanent decrease in lung function.

The energy consumption by production of the materials cannot be estimated precisely. As low density polyethylene (LDPE) constitutes the major part of all materials. It is, however, assumed that the consumption will not differ much from this material. The energy consumption will in all circumstances be larger than for PVC, but similar to that of many other plastic materials.

*Conclusion-  
comparison*

EMA, EAA, EBA, EMAA and *ionomer* must all be considered as environmentally friendly alternatives to PVC. This judgement is primarily based on the fact that no heavy metal-additives are used in the life-cycle of the materials. The polymers do not contain any halogens and no halogenated additives are used throughout the life-cycle. Accordingly, there will be no potential for exposure and effect of heavy metals and "dioxins" by production and waste disposal as is seen in the life-cycle of PVC.

The copolymers act as plasticisers in the final material and there is no need for addition of other plasticisers like phthalates which are often used in comparable products made of PVC. There is thus no possibility of the effects that exposure to phthalates may cause.

The energy consumption in production must also be regarded in a comparison between the materials and PVC. The energy consumption is estimated as being 20% larger for the alternatives than for PVC. Also the risk of accidents in the production of the materials is assessed as having a great potential for impact as the process demands high temperature and pressure and involves compounds with a high potential for fire and explosion.

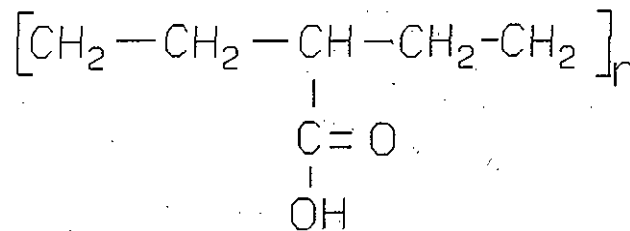
# 1. Ethylen-acrylsyre-copolymer (EAA) og ethylen-methacrylsyre copolymer (EMA)

## 1.1. Indledning

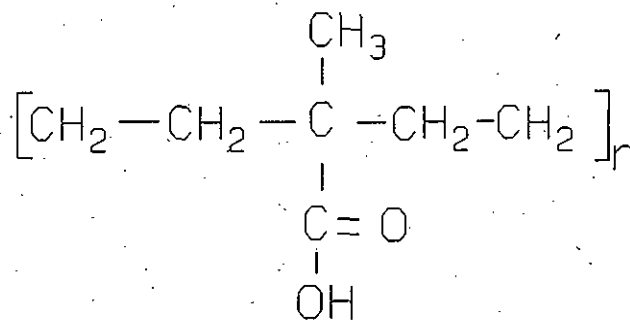
EAA og EMA er materialer, der kan formes på mange måder, blandt andet coating, ekstrudering, filmblæsning, formning og sprøjtstøbning.

Copolymerer af EAA og EMA klæber nemt uden grunding til metal, glas, cellulosematerialer og polyethylen-underlag, men kræver grunding for at give en oxideret, polar overflade, hvilket er nødvendigt for at EAA/EMA skal kunne klæbe til en del andre plastmaterialer (Young, 1976). Den klæbende effekt knytter sig til hydrogen-bindingerne i acrylsyre-grupperne.

De funktionelle carboxylsyregrupper er tilfældigt distribueret i EAA og EMA copolymerer. Carboxylsyregrupperne forhindrer krystallisering, nedsætter blødgørings- og smeltetemperaturen og forøger den optiske klarhed af materialet i forhold til LDPE. Comonomerindholdet i forskellige kvaliteter varierer fra 3-20%. Strukturen for EAA og EMA er angivet nedenfor.



**Figur 1**  
Strukturformel for EAA.



**Figur 2**  
Strukturformel for EMA

## 1.2. Fremstilling af EAA og EMA

Fremstillingsprocessen for EAA og EMA er stort set analog til fremstillingen af LDPE og en række andre copolymerer. En kort beskrivelse, der er baseret på Gropper *et al.*, 1980, er givet nedenfor; en grundigere beskrivelse kan også findes i Boysen (1981).

Fremstilling af EAA og EMA er en fri-radikal initieret proces, der foregår under højt tryk og forhøjet temperatur. Begge disse forhold medvirker til, at kædelængden kan øges til det ønskede inden for et passende tidsrum. Derudover er det nødvendigt med tilførsel af en initiator for at starte kædereaktionen og tilsætningsstoffer for at regulere kædelængden.

Homopolymerisation af ethylen til LDPE er en stærkt exotherm proces, idet der frigives 3500-3750 kJ pr. kg dannet PE. Ved copolymerisation med acrylsyre eller methacrylsyre er reaktionsenergien formentlig noget mindre; men der er ikke fundet tal, der angiver den eksakte værdi.

Ved copolymerisation med ethylen og en anden monomer vil der oftest være tale om næsten ideale forhold, således at forholdet mellem comonomere er det samme i både polymer og reaktionsblandingen.

Højtryks lav og medium densitets polyethylen (LDPE og MDPE) samt copolymerer som EVA, EAA, EMA og ethylen-butylen kan fremstilles på to måder, enten som en kontinuert proces i en rørreaktor eller som en batch-proces i en autoklave (med omrøring).

I den kontinuerte proces er reaktoren et langt rør (op til 2 km) med en indre diameter på op til 6,4 cm. Ethylen tilføres i den ene ende af røret under højt tryk sammen med initiatorer og kædeoverførselsmidler. Reaktion sker lineært i røret, og en blanding af polyethylen og ethylen udledes under et meget lavere tryk i den anden ende af røret.

I batch-processen injiceres ethylen under højt tryk sammen med initiatorer og kædeoverførselsmidler i toppen af autoklaven. Reaktionen finder sted i kammeret under højt tryk (1500-3000 atm), og det færdige produkt udledes under kontrollerede forhold fra bunden af reaktoren. Følgende proces-trin kan identificeres:

1. Trykket på fødestrømmen af ethylen øges fra mindre end 100 atm til 1500-3000 atm. Hvis der er tale om copolymerisering, må comonomeren også sættes under tryk.
2. Fri-radikal initiatorer, f.eks. oxygen eller peroxider tilsættes. Reaktionen er en typisk fri-radikal polymerisering med propagering af polymerkæder og radikal-kombination eller kædeoverførsel.
3. Tilsætning af kædeoverførselsmidler for at standse kædetilvæksten og kontrollere molvægten. Molvægt og -distribution kontrolleres af typen af og forholdet mellem initiatorer og kædeoverførselsmidler, f.eks. alkener, ketoner og aldehyder.
4. Temperaturen kontrolleres ved at opvarme fødestrømmen og køle reaktoren. Reaktionstemperaturen vil normalt ikke overstige 300°C for at forhindre dekomponering.

5. Ved udledning fra reaktoren er 15-40% af ethylenen omdannet til polyethylen. Den tiloversblevne ethylen separeres i op til tre trin og recirkuleres. Den recirkulerede ethylen renses, og overskud af initiatorer, kædeoverførselsmidler samt olie og voks fjernes i separationssøjler. Hvis der er tale om copolymerisering, fjernes copolymeren også ved separation.
6. Den varme polyethylenmasse snittes til granulat. Kølevand forhindrer sammenklæbning og -klumpning af den granulerede masse.

### 1.2.1. Copolymerisater

Set fra et molekylært synspunkt er forskellen på en homopolymer (f.eks. polyethylen) og en copolymer (f.eks. ethylen-acrylsyre copolymer) den, at homopolymeren er en lang kæde af identiske "perler", mens copolymeren består af en kæde af to forskellige "perler", der kommer i mere eller mindre tilfældig rækkefølge.

Fremstillingsprocesserne for homo- og copolymerer er generelt identiske, bortset fra det faktum, at to forskellige monomerer vil polymerisere med forskellig hastighed. Hvis man blander to monomerer og polymeriserer disse uden at tage hensyn til denne faktor, vil resultatet blive, at den første del af copolymeren overvejende vil bestå af den hurtigst polymeriserende monomer, mens den sidste del vil bestå af den langsomst polymeriserende monomer.

Dette problem kan løses på forskellige måder. Den simpleste måde er at tilsætte de blandede monomerer langsomt til en batch, således at hver portion er polymeriseret, før den næste tilsættes. En anden metode er at starte processen med tilstedeværelsen af monomerer i forhold til deres polymeriseringshastighed og derefter tilsætte yderligere monomer i det forhold, som er ønskeligt i det færdige produkt. Den tilsatte monomerblanding slutter sig til de voksende polymerkæder og giver et homogent produkt.

### 1.2.2. Ionomer

EAA og EMA kan også copolymeriseres som ionomerer. Ionomer er den generiske betegnelse for polymerer, der indeholder ionbindinger (oftest ved hjælp af natrium- eller zinkioner) mellem polymerkæderne. Ionomer fremstilles ved copolymerisering af en funktionel monomer med en umættet monomer af olefin-type. En anden mulighed er direkte funktionalisering af en præformet polymer (Lundberg, 1984).

Ionomere, der indeholder carboxylgrupper, fremstilles typisk ved direkte copolymerisering af acrylsyre (eller methacrylsyre) med ethylen (eller styren) ved en fri-radikal copolymerisering under højt tryk. Selv om acryl- og methacrylsyre er mere reaktive end ethylen, fordeler carboxylgrupperne sig rimeligt homogent i polymerkæden. Den dannede copolymer er som regel en fri syre, der kan neutraliseres med metalhydroxider, acetater eller lignende salte (Lundberg, 1984).

De tekniske egenskaber ved ionomerer afhænger af type og mængde af metal-kationer, molekylvægt, forholdet mellem ethylen og comonomeren samt tilsætningsstoffer.

### 1.3. Compounding

Compounding af EVA kan foregå i forbindelse med fremstillingsprocessen, forarbejdningsprocessen eller hos specielle compoundører. Formålet med compoundingen er at tilføre materialet nye egenskaber ved tilsætning af additiver.

I compoundingprocessen smeltes basis-polymeren, hvorefter den blandes med additiver og regranuleres. Processen foregår oftest i en ekstruder i enten et enkelt eller to trin.

Der er ikke fundet specifikke oplysninger om additiver, der anvendes i EMA og EAA. Det er imidlertid nærliggende at antage, at der anvendes antioxidanter, f.eks. BHT (2,6-di-*tert*-butyl-4-methylphenol). Andre typer af additiver, der kan formodes at blive anvendt er fyldstoffer som kridt, og silicater og carbon black. Antiblok- og slipmidler tilsættes som proceshjælpemidler. Antiblokmidlerne er typisk siliciumoxid ( $\text{SiO}_2$ ) og slipmidlerne kan være komplekse, primære amider. Der anvendes ikke tungmetaltholdige additiver i materialerne.

### 1.4. Råvarer og mellemprodukter

#### 1.4.1. Etylen

Etylen er en farveløs, brandbar gas, som fremstilles teknisk ved termisk sønderdeling (cracking) af destillater (naphta) fra råolieraffineringen (Sandmeyer, 1981). Etylen kan desuden fremstilles ud fra naturgas. I USA bliver 80% af den samlede etylenproduktion fremstillet af naturgas, mens den europæiske produktion for 90%'s vedkommende sker på basis af råolie (CSG/Tellus, 1990). Det er et vigtigt industrielt råstof til fremstilling af utallige kemiske forbindelser, bl.a. polyetylen og ethylenoxid. Verdensproduktionen af etylen var i 1979 omkring 15 mio. ton/år (IARC, 1979), men CSG/Tellus (1990) opgiver produktionen i USA alene til at være 18,3 mio. ton i 1988. Denne kraftige stigning skyldes formentlig en øget produktion af polyetylen.

Etylen forekommer i alt plantevæv i betydelige mængder. Som plantehormon er det effektivt ved så lave koncentrationer som 0,06 mg/l (Sandmeyer, 1981). Mindre end 0,5 mio. kg bliver årligt brugt til at kunstmodne frugt og grøntsager i USA. Etylen bliver produceret af jordmikroorganismer inkluderende svampe (IARC, 1979).

Etylen forekommer i udeluften i koncentrationer fra 5 ppb i baggrundsområder til 1-7 ppm i storbyer (IARC, 1979).

*Fremstilling med naturgas som basis*

Forarbejdning af naturgas til etylen involverer fire trin:

- Fjernelse af vand og kondensat af carbonhydrider
- Fjernelse af gasser, der ikke er carbonhydrider
- Gassen gøres flydende
- Destillation

Ved kilden fjernes vand og kondensat af carbonhydrider, dvs. tungere forbindelser med fem eller flere kulstofatomer. Derefter pumpes naturgasen til et anlæg, hvor de gasser, der ikke er carbonhydrider (primært hydrogensulfid), fjernes. De næste trin i processen omfatter separation af carbonhydriderne i stoffer med ens kogepunkt. Den største fraktion er metan ( $\text{CH}_4$ , op til 97%), og andre indholdsstoffer er ethan ( $\text{C}_2\text{H}_6$ ), propan ( $\text{C}_3\text{H}_8$ ) og butan ( $\text{C}_4\text{H}_{10}$ ). Methanen fjernes først og de andre komponenter gøres flydende under tryk. Derefter separeres de tungere carbonhydrider ved destillation, der giver ethylen, ethan og andre tungere carbonhydrider.

Den største forurening i naturgas er hydrogensulfid. Denne forurening kan fjernes i en amin-opløsning, der absorberer hydrogensulfiden. Hvis hydrogensulfid afbrændes, bliver stoffet oxideret og danner svovloxider, der udledes til atmosfæren. Det er imidlertid muligt at genvinde hydrogensulfid og anvende denne i produktion af svovlforbindelser, herunder svovlsyre.

#### *Fremstilling med råolie som basis*

Fremstilling af ethylen ud fra råolie er mere kompliceret end ud fra naturgas. Processen involverer 3 trin:

- afsaltning
- destillation
- katalytisk cracking

Før der kan ske en separering af råolie, må denne transporteres, lagres og afsaltes. Under lagringen danner vand og suspenderede faste stoffer et lag under råolien. Når vandet fjernes, bliver den resterende olieemulsion ofte ledt bort via et kloaksystem. Ved rensning af tankskibe og lagertanke bliver olie og suspenderede stoffer ledt ud med spildevandet. Før råolien destilleres fjernes de opløste salte i råolien.

Destillation af råolie er en fler-trins proces, der kan inkludere præ-fraktionering, destillation ved normalt tryk og vakuumdestillation. Som ved destillation af naturgas separeres de enkelte komponenter efter kogepunkt. De gasformige forbindelser vil findes i toppen og de tungere forbindelser (gasolie og reststoffer) i bunden.

Gasolie fra destillationen crackes i en katalytisk cracker for at forøge værdien af de carbonhydrider, der findes i gasolien. Under processen udsættes gasolien for en katalysator og opvarmes til  $450\text{--}510^\circ\text{C}$ . Kombinationen af katalysator og varme medfører, at carbonhydriderne spaltes i gasser ( $\text{C}_2$  og højere), industri- og motorbenzin, lette og tunge fuelolier.

Råolie som basis for ethylenproduktion giver anledning til en række emissioner til luft og vand.

Spildevand fra afsaltningsprocessen indeholder olieemulsion, fri olie, ammoniak, phenoler, sulfider samt suspenderede og opløste faste stoffer. Disse emissioner har et højt BOD (biokemisk oxygenforbrug), der er et standardudtryk for organisk materiale i vand.

Fra destillationsprocessen vil der kunne komme spildevand, der indeholder sulfider, ammoniak, olie, chlorider, mercaptaner og phenoler.

Spildevandet fra den katalytiske cracking indeholder olie, sulfider, phenoler, cyanider og ammoniak. Disse forureninger medfører høje pH-niveauer og BOD-concentrationer.

Luftforureninger fra den råolie-baserede proces omfatter svovloxider (SO<sub>x</sub>), nitrogenoxider (NO<sub>x</sub>), carbonhydrider, aldehyder, carbonmonoxid, ammoniak og partikler. Mængden af disse emissioner er for amerikanske produktioner anslået af CSG/Tellus (1990), tabel 1.1.

Stof	Mængde pr. år (USA)	kg/ton ethylen
Carbonhydrider (VOC)	6,7 mill. kg	0,37
Nitrogenoxider (NO <sub>x</sub> )	0,09 mill. kg	0,005
Svovloxider (SO <sub>x</sub> )	27,9 mill. kg	1,55
Carbonmonoxid (CO)	0,09 mill. kg	0,005
Partikler	0,09 mill. kg	0,005

**Tabel 1**

*Emissioner til luft fra produktion af ethylen ud fra råolie (CSG/Tellus, 1990).*

### Energiforbrug

CSG/Tellus (1990) har foretaget en opgørelse over energiindholdet i ethylen. Opgørelsen bygger på, at der til fremstilling af ethylen bruges 80% naturgas, 10% naphtha/raffinat og 10% let fuelolie. Ved denne fordeling, der formodes at være karakteristisk for amerikanske forhold, anvendes der i alt 71,6 MJ pr. kg ethylen. Kindler og Nikles (1980) har beregnet, at der til produktion af et kg ethylen anvendes 63 MJ. Udgangspunktet for denne beregning har været produktion af ethylen ud fra råolie.

### 1.4.2. Acrylsyre

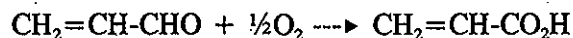
Acrylsyre (CH<sub>2</sub>=CHCOOH) er en farveløs væske med en skarp lugt. Det er en moderat stærk carboxylsyre, der er blandbar med vand, alkohol og ether. En række fysisk-kemiske data fremgår af tabel 2.1. Acrylsyre selv-polymeriserer let under tilstedeværelse af luftens ilt og kommercielle kvaliteter er derfor inhiberet f.eks. med 0,05% hydroquinon monomethyl ether.

### Fremstilling af acrylsyre

Beskrivelsen af fremstilling af acrylsyre bygger på Nemeč og Bauer, 1983.

Acrylsyre kan fremstilles på en række forskellige måder, hvoraf to-trins dampfase oxidation af propylen er den økonomisk set mest rentable, og derfor forventes at være dominerende i fremtiden.

Propylen-oxidations processen er også teknisk attraktiv på baggrund af udvalget af aktive og selektive katalysatorer. Processen forløber i to trin, idet der først fremstilles acrolein og derefter acrylsyre:



I praksis foregår oxidationen ved at en blanding af propylen (4-5%), luft (55-66%) og damp (30-40%) ledes ind i en reaktor, hvor de reagerer exothermt over en katalysator ved en temperatur mellem 330-430°C. Under reaktionen dannes der carbondioxid og carbonmonoxid. Ved slutningen af processen ledes produktet gennem smeltet salt for at blive nedkølet.

Reaktionsproduktet ledes på gasform ind i den næste reaktor, der er pakket med en katalysator, beregnet til selektiv omdannelse af acrolein til acrylsyre. Specifikke katalysatorer for denne proces er baseret på bismuth, cobalt, jern, nikkel, tin og molybdæn. I denne reaktor varierer den højeste temperatur mellem 280-360°C. Temperaturen af afløbet fra denne reaktor nærmer sig temperaturen på det salt, der anvendes til køling af processen. Reaktionsvarmen genvindes som damp.

Det gasformige reaktionsprodukt fra det andet trin ledes ind i bunden af en absorber, hvor det ved kontakt med en vandig opløsning af acrylsyre nedkøles fra ca. 250°C til 80°C. Vandet føres til toppen af absorbereren ved en temperatur på 30-60°C for at minimere tabet af acrylsyre, og organisk materiale i restgasserne omdannes til affaldsgasser i en ovn. Det færdige produkt i bunden af absorbereren indeholder 20-30% acrylsyre.

Acrylsyren ekstraheres fra dette produkt ved hjælp af opløsningsmidler (for eksempel: butylacetat, xylen, diisobutylketon), der er selektive for acrylsyre og samtidig har en lav opløselighed for vand og andre sideprodukter. Ekstraktionen foregår i 5-10 teoretiske trin i et tårn eller centrifugalreaktor. Ekstraktet vakuum-destilleres i en søjle, hvor temperaturen i bunden er lav for at minimere dannelsen af dimer og polymer. En lille vandfase i overhead'et blandes med raffinat fra ekstraktionstrinet. Denne vandfase stripes for opløsningsmidler for at minimere de organiske affaldsmængder.

Fra bunden af ekstraktionssøjlen ledes restproduktet til en anden søjle, hvor eddikesyre, acrylsyre og vand fraspaltes og recirkuleres til ekstraktionssøjlen. Bunden fra produktsøjlen stripes for at genvinde værdier og de højt kogende fraktioner afbrændes.

Korte opholdstider og tilsætning af inhibitorer gennem hele separationsprocessen minimerer polymer- og dimerdannelsen. Det færdige produkt er typisk af 98-99% renhed og genvindingen af acrylsyre er omkring 95%.

### 1.4.3. Methacrylsyre

Methacrylsyre er en væske med en stikkende, ubehagelig lugt. Stoffet er tungtflygtigt, da damptrykket ved 20°C er mindre end 0,1 mm Hg. Syren er opløselig i vand og organiske opløsningsmidler. En række fysisk-kemiske data fremgår af tabel 2.1. Methacrylsyre polymeriserer let under dannelse af vandopløselige polymerer, hvorfor kommercielle kvaliteter er inhiberet, f.eks. med 0,25% hydroquinon monomethylether.

#### *Fremstilling af methacrylsyre*

Methacrylsyre (MAA) fremstilles normalt sammen med methylmethacrylat (MMA), og den for øjeblikket kommercielt mest anvendte proces er acetone-cyanohydrin processen. Det følgende bygger, hvor ikke andre referencer er nævnt, på Nemeč & Kirch (1981).

I processen reagerer acetone-cyanohydrin (fremstillet ud fra acetone og hydrogencyanid) med overskud af svovlsyre. Herved dannes methacrylamidsulfat, som kan hydrolyseres med vand til methacrylsyre. Langt det meste bliver dog esterificeret med methanol til methyl-methacrylat.

Methacrylamidsulfat fremstilles kontinuert i to reaktorer, hvor der til den første ledes 1,5-1,9 mol svovlsyre pr. mol vandfrit acetone-cyanohydrin. Temperaturen er 80-110°C og opholdstiden er en time, hvorunder reaktionsblandingen cirkuleres gennem eksterne kølere for at kontrollere temperaturen. Herefter opvarmes til 125-145°C for at dehydrere blandingen.

Methacrylsyre dannes herefter i en følgende reaktor ved hydrolyse. Reaktionsblandingen adskilles i to faser, hvoraf den øverste indeholder syre med høj renhed. Den nederste fase dampstripes for at genvinde syre og reamensenen oparbejdes for at genvinde svovlsyre.

På grund af faldende mængder af HCN til dannelse af acetone-cyanohydrin vil det muligvis blive aktuelt at anvende andre metoder. En række teoretisk mulige metoder er summeret af Nemeč & Kirch (1981). Ingen af disse giver dog så stort udbytte som acetone-cyanohydrin processen og de anvendes derfor formodentlig ikke kommercielt i større grad. Den mest velbeskrevne metode er C<sub>4</sub>-oxidation, baseret på en to trins oxidation af isobutylen (eller *t*-butylalkohol) til methacrylsyre. Metoden er analog til fremstillingen af acrylsyre ud fra propylen, og typisk anvendes en blanding af 5% isobutylen, 30% damp og 65% luft. Denne metode er kun attraktiv, hvis katalysatorerne til begge trin er meget selektive, og hvis de har en levetid på over et år.

#### 1.4.4. Acrolein

Acrolein, der er et mellemprodukt ved fremstillingen af acrylsyre, har en betydelig rolle i den organiske kemi, først og fremmest i syntesen af kunststoffer, polymerer og biokemiske stoffer samt talrige andre mellemprodukter. Acrolein findes i gasfasen af tobaksrøg i koncentrationer mellem 69-350 ppm, i udstødningen fra dieselmotorer i koncentrationer mellem 2-4 ppm samt som luftforurening ved forarbejdning af bl.a. polyethylen, vulkanisering af gummi og fremstilling af fedtsyrer og sæber (Weber-Tschopp *et al.*, 1977). Nogle fysisk-kemiske data er præsenteret i tabel 1.2.

	Ethylen	Acrylsyre	Methacrylsyre	Acrolein
CASNR	74-85-1	79-10-7	79-41-4	107-02-8
Molvægt	28,054	72,1	86,10	56,1
Smeltepunkt (°C)	-169	13,5	15-16	-88
Kogepunkt (°C)	-104	141 (1 atm)	161-162	52,5 (1 atm)
Flammepunkt (°C)	-136,11	68	77	< -18°C
Massefylde (g/ml)	0.303 (væske)	1,045 (2-5°C)	1,0153 (20°C)	0,838 (20°C)
Damptryk (mm Hg)	40 (1,5°C)	3,1 (20°C)	< 0,1 (20°C)	214 (20°C)
Grænseværdi (1988)	-	10 ppm 30 mg/m <sup>3</sup>	20 ppm 70 mg/m <sup>3</sup>	0,1 ppm 0,25 mg/m <sup>3</sup>

**Tabel 2**

*Fysisk-kemiske data for ethylen, acrylsyre, methacrylsyre og acrolein (Arbejdstilsynet (1988), Nemeč & Bauer (1983), Patty (1981)).*

#### 1.5. Emissioner og affaldsprodukter

##### 1.5.1. LDPE

Da materialerne for en stor del består af en "rygrad" af polyethylen (low density), vil en stor del af emissionerne i livscyklus være identiske med de, der finder sted ved produktion af LDPE. Disse emissioner er opregnet nedenfor. Tallene stammer fra BUS (1984), og er sandsynligvis ikke up to date. I forbindelse med andre materialevurderinger (Christiansen *et al.*, 1990) er der blevet anvendt tal fra den samme undersøgelse, og det vil derfor være muligt at foretage en forsigtig sammenligning, idet man skal være opmærksom på, at der desuden vil være emissioner fra produktionen af acrylsyre og methacrylsyre.

<b>Råvareforbrug</b>	
Vand (l)	17,22
Naturgas (g)	1068
Hjælpestoffer (g)	35
<b>Energiforbrug</b>	
Termiske ækvivalenter (MJ)	74,15
<b>Emissioner til luft</b>	
Støv (g)	4,49
Carbonmonoxid (g)	10,14
NO <sub>x</sub> (g)	33,69
SO <sub>2</sub> (g)	12,88
Hydrocarboner (g)	34,45
Aldehyder (som formaldehyd) (mg)	29
Organiske forbindelser (mg)	12
<b>Emissioner til vand</b>	
Uopløselige forbindelser (g)	3,32
Syrer (g)	0,31
BOD (g)	2,33
Forsæbbare olier og fedt (g)	1,89
Opløste stoffer (g)	5,03
Metalioner (g)	0,09
<b>Affald</b>	
Fast affald (cm <sup>3</sup> )	49,85
Fast affald (g)	59,31
Heraf fra	
Udvinding af råmateriale	36,01
Produktionsproces	10,05
Energiproduktion	13,26

**Tabel 3**  
*Råvare- og energiforbrug samt emissioner ved fremstilling af 1 kg Low Density Polyethylen (LDPE) (BUS, 1984).*

De ovennævnte tal relaterer sig til en livscyklusanalyse af LDPE som emballagemateriale.

### 1.5.2. EAA

Som det fremgår af ovenstående procesbeskrivelse, vil der være mulighed for emissioner til luft og vand samt generering af organisk affald ved fremstilling af acrylsyre. Der er ikke fundet detaljerede oplysninger, men det må formodes, at de luftbårne emissioner først og fremmest vil være carbondioxid og carbonmonoxid; emissioner med spildevand kan formodes at indeholde små mængder af acrylsyre, mens det organiske affald vil indeholde rester af de anvendte organiske opløsningsmidler.

### 1.5.3. EMA

Acetone-cyanohydrin processen anvender et stort overskud af syre, og selv om noget af overskuddet genbruges er der et vist spild. Der er ikke fundet oplysninger om, hvad der sker med dette overskud, men formodentlig neutraliseres det og udledes som spildevand. Nemec & Kirch (1981) nævner en række organiske biprodukter, men det er ikke klart hvilke af disse, der stammer fra produktionen af methylmethacrylat og hvilke der stammer fra produktionen af methacrylsyre.

## 1.6. Sundhedsmæssige effekter

### 1.6.1. Ethylen

Den akutte toksicitet af ethylen er meget lille. Eksponering for koncentrationer under 2,5% (25.000 ppm) i kort tid er uden fysiologisk effekt, mens højere koncentrationer kan virke bedøvende eller kvælende pga. fortrængning af oxygen.

I forsøgsdyr er der blevet påvist en vis metabolisk omdannelse af ethylen til det kræftfremkaldende ethylenoxid, og i forsøgsdyr udsat for 3000 ppm ethylen i 2 år, kunne der konstateres en forøgelse af antal dyr med leukæmi i forhold til kontroldyr (Rostron, 1984). Den dødelige koncentration via inhalation for mus er 950.000 ppm (RTECS). Ethylen er klassificeret i gruppe 3 (ikke klassificerbar mht. carcinogenicitet i mennesker, da der ikke foreligger fyldestgørende data. (IARC, 1987). Der er ikke fundet undersøgelser for embryotoksicitet eller mutagenicitet (IARC, 1979).

Lugtgrænsen er omkring 20 ppm. Der er ingen arbejdsmiljømæssig grænseværdi, men i USA er en grænseværdi på 1000 ppm blevet anbefalet (Sandmeyer, 1981).

### 1.6.2. Acrolein

Acrolein, der er et relativt almindeligt nedbrydningsprodukt ved termisk forarbejdning af plast, er et stof, hvis primære effekt er irritation af øjne, næse og luftveje.

I et forsøg med 42 raske personer medførte eksponering for acrolein i koncentrationer mellem 0,09 og 0,3 ppm subjektiv irritation og gener og øjets blinkningsfrekvens blev øget både som funktion af koncentrationen og eksponeringens varighed op til en vis grad. Respirationsfrekvensen faldt med stigende koncentration af acrolein. Ved en koncentration på 0,3 ppm var den akutte irritation betragtelig allerede efter 10-20 minutter (Weber-Tshopp *et al.*, 1977).

Der er ikke observeret teratogene effekter i forbindelse med eksponering for acrolein, og der er ikke beviser for carcinogene effekter i mennesker eller forsøgsdyr (IARC, 1985). På grund af stoffes irritative effekt er det

vanskeligt at gennemføre forsøg, der klart belyser de eventuelle kræftfremkaldende og fosterskadende effekter af stoffet. Grænseværdien for acrolein i arbejdsmiljøet er ekstrem lav: 0,1 ppm (0,25 mg/m<sup>3</sup>).

### 1.6.3. Acrylsyre

Acrylsyre er moderat giftigt ved indtagelse og ved kontakt med huden, idet LD<sub>50</sub> for de to administrationsveje er bestemt til hhv. 360 mg/kg for rotter og 290 mg/kg for kaniner (Carpenter *et al.*, 1974; Smyth *et al.*, 1962). Ved inhalation var koncentrerede dampe dødelige efter en time, mens indånding af 2000 ppm i 4 timer ikke medførte dødsfald i en gruppe på 6 dyr (Carpenter *et al.*, 1974).

Stoffet er vist ætsende ved kontakt med hud og øjne i forsøg med kaniner (Smyth *et al.*, 1962). Ud af 4 rotter udsat for koncentrerede dampe (6000 ppm) i 5 timer døde et dyr, og ved obduktion sås der hos alle dyr blødninger i lungerne og skader i lever og nyrer (Gage, 1970).

Acrylsyredampe er irriterende for næse og luftveje, og indånding kan medføre nysen, hosten og besværet vejtrækning. Når rotter indåndede 300 ppm i 20 x 6 timer, sås nogen irritation af næsen og mindsket vægtøgning, men ingen påvirkning af de indre organer. Indånding af 80 ppm i samme tidsrum medførte ingen symptomer og ingen organskader (Gage, 1970). Der findes ingen undersøgelser på mennesker, men det formodes, at indånding af acrylsyredampe kan medføre alvorlige effekter, blandt andet lungeødem (CCOHS, 1991).

Mange acrylater er i stand til at fremkalde allergisk kontakteksem, men der er ikke fundet publicerede undersøgelser, der belyser allergirisikoen ved acrylsyre. Guest *et al.* (1982) refererer en undersøgelse hvor acrylsyre sensibiliserede 3 ud af 5 marsvin i en standard-test for sensibilisering, men dataene stammer fra en upubliceret undersøgelse og kan derfor ikke vurderes nærmere. Der er endvidere beskrevet et tilfælde af nældefeber (urticaria) efter indånding af acrylsyredampe (Fowler, 1990).

I et 90-dages forsøg med rotter blev der administreret hhv. 0, 0,083, 0,25 og 0,75 g acrylsyre/kg/dag i drikkevandet. I de to højeste dosisgrupper sås formindsket indtagelse af føde og vand, hæmmet vægtudvikling og i den højeste dosisgruppe var dette kombineret med formindsket vægt af en række organer. I gruppen der fik 0,25 mg/kg sås kun formindsket indtagelse af vand, og i ingen af grupperne sås skader på organer ved histopatologiske undersøgelser (DePass *et al.*, 1983). Forfatterne anfører, at mange af de observerede effekter skyldes den formindskede indtagelse af vand og føde snarere end specifikke effekter af acrylsyre.

I et reproduktionsforsøg blev der givet de samme doser som nævnt ovenfor til hanner og hunner i 90 dage før parring, og doseringen fortsattes gennem drægtigheds- og laktationsperioden. Der sås de samme effekter hos forældrene som beskrevet ovenfor og i afkommet fra den højeste dosisgruppe sås også formindsket vægtudvikling og formindsket vægt af en række organer. Reproduktionsparametrene var ikke påvirket på et niveau, der var statistisk signifikant. Fertilitetsindekset for hunner i den højeste dosisgruppe var kun 45%, hvilket imidlertid ikke var signifikant forskelligt fra indekset i kontrolgruppen, hvor indekset var 50%. Fertilitetsindekset for kontrolgruppen i dette forsøg var imidlertid væsentligt lavere end ved de 3 foregående forsøg med samme dyrestamme, idet indekset her var 82%. (DePass *et al.*, 1983). Det er derfor ikke muligt at afgøre, hvorvidt det lave fertilitetsindeks i den højeste dosisgruppe er relateret til eksponeringen for acrylsyre; men det kan konkluderes, at de to laveste dosisniveauer ikke fører til påvirkning af reproduktionen.

IARC (1979) har forsøgt at vurdere acrylsyres carcinogene potentiale, men der fandtes hverken dyreforsøg eller humane data. Nedenfor er refereret en række nyere undersøgelser.

Mus blev penslet med en 1% opløsning af acrylsyre i acetone 3 gange om ugen fra de var ca. 75 dage og i resten af deres levetid. Der blev ikke fundet epidermale tumorer i dyrene, og behandlingen påvirkede ikke overlevelsen (DePass *et al.*, 1984). Senere forsøg har vist en svag carcinogen aktivitet efter dermal administration til mus, men dette tolkes som en sekundær effekt til irritation snarere end som en specifik carcinogen effekt (Wiegand *et al.*, 1989).

I forsøg med Ames' test blev acrylsyre fundet ikke-mutagen såvel med som uden metabolisk aktivering (Lijinsky & Andrews, 1980). I forsøg med L5178Y muse lymphoma celler var acrylsyre uden metabolisk aktivering derimod chromosombeskadigende (clastogen) (Moore *et al.*, 1988).

#### 1.6.4. Methacrylsyre

Der er ikke fundet undersøgelser, der belyser den akutte toksicitet, men Guest *et al.* (1982) refererer data fra upublicerede undersøgelser, hvor den orale LD<sub>50</sub> i mus er bestemt til 1600 mg/kg. ACGIH refererer data fra andre upublicerede undersøgelser, hvor den dermale LD<sub>50</sub> i kaniner er bestemt til 500 - 1000 mg/kg. Disse data tyder på en moderat akut giftighed.

Indånding af koncentrerede dampe (1300 ppm) medførte irritation af øjne og næse hos rotter efter 5 x 5 timers eksponering. Der sås endvidere vægttab, mens klinisk-kemiske parametre var uforandrede, og ved obduktion fandtes alle organer normale. Eksponering af rotter for 300 ppm i 20 x 6 timer medførte ingen symptomer og der var ved obduktion ingen tegn på organskader, dog var der muligvis let kongestion i nyrene (Gage, 1970).

Upublishede undersøgelser viser, at methacrylsyre virker ætsende på huden på marsvin, og herudfra kan det vurderes, at stoffet formodentlig også er ætsende for øjnene (Guest *et al.*, 1982).

Der er ikke fundet dyreforsøg, der belyser den sensibiliserende effekt af methacrylsyre. Case-stories fra industrien viser imidlertid, at stoffet kan fremkalde kontaktallergi i eksponerede (Jansen, 1974, her citeret fra Patty's).

Methacrylsyres effekt på hjerte er undersøgt i en række forsøg. Ved perfusion af isolerede kaninhjerte med fortyndinger i forholdet 1:1000, 1:10.000 og 1:1.000.000. Den højeste koncentration førte til hjertestop, mens de to lavere koncentrationer medførte statistisk signifikante ændringer i hjerterefrekvens og hjertets sammentrækningskraft (Mir *et al.*, 1973a). Dette er fulgt op af forsøg med intravenøs administration af en 5% opløsning til hunde, hvor effekten på blodtryk, hjerterefrekvens, ekg og respirationen blev fulgt. Methacrylsyre medførte forhøjet respirationsfrekvens, formindsket hjerterefrekvens og ændringer i ekg (Mir *et al.*, 1974). Betydningen af disse fund for mennesker er ikke klarlagt. Det kan imidlertid ikke udelukkes, at eksponering for stoffet kan medføre symptomer, måske især hos mennesker, der i forvejen lider af hjerte-karsygdomme.

#### **1.6.5. Methylacrylat**

Methylacrylater anvendes foruden i polymerindustrien blandt andet i tekstilbranchen og til coating af overflader (IARC, 1979). Der foreligger ingen undersøgelser over arbejdsmiljømæssige eksponeringer. Dog er det konstateret, at der både på arbejdspladser og eksperimentielt kan opstå kraftig irritation af hud og slimhinder ved eksponering med methylacrylat, ligesom stoffet har allergene egenskaber (IARC, 1986).

Dyreart	Eksp.vej	Dosis	Effekt
rotte	oral	277 mg/kg	LD <sub>50</sub>
mus	oral	827 mg/kg	LD <sub>50</sub>
kanin	dermal	1240 mg/kg	LD <sub>50</sub>
rotte	inhalation	1350 mg/m <sup>3</sup> (4 timer)	LC <sub>50</sub>
mus	inhalation	12800 mg/m <sup>3</sup> (tid ukendt)	LC <sub>50</sub>
kanin	oral	180 mg/kg	LD <sub>Lo</sub> (ingen effekter specificeret)
rotte	oral	86-172 mg/kg	maveslimhindeødem og nekrose
kanin	inhalation	328 mg/m <sup>3</sup> (50x 7 timer)	irritation i næse og øjne
marsvin kanin	inhalation	817 mg/m <sup>3</sup> (11-12x7 timer)	alle dør
rotte	inhalation	1990 mg/m <sup>3</sup> (11-12x7 timer)	alle dør
kanin	inhalation	100 mg (24 timer)	øjenirritation
men- nesker	inhalation	75 ppm	LC <sub>Lo</sub> (øjen- og næseirritation)
men- nesker	hudtest	20% i oliven- olie	hudirritation (10 ud af 30 personer)

**Tabel 4**

*Toksiske effekter af methylacrylat på dyr og mennesker. (Efter IARC (1986), Nordiska Expertgruppen för Gränsvärdedokumentation (1983), RTECS (1991)).*

Hos rotterne, som var eksponeret via inhalation med 1990 mg/m<sup>3</sup>, fandtes der lungeødemer, hæmorrhagisk eksudat samt små atelektaser og diffust emphysem. Der sås også degenerative forandringer i lever, nyrer og hjerte. Undersøgelsen er dog mangelfuld (Nordiska ekspertgruppen, 1983). Hudpenetrationen er undersøgt på marsvin ved occlusiv applikation med methyl(<sup>14</sup>C)acrylat og autografi. Det blev fundet, at stoffet penetrerer overhud og underhud langsomt. Efter 40 timer gen fandtes den største del af det radioaktive materiale i underhuden, hvor der på dette tidspunkt sås kraftigt ødem og nekroser (Nordiska ekspertgruppen, 1983).

Efter gentagelse af en irritationstest blev der hos 2 af 22 personer fundet verificerede allergiske reaktioner. (Nordiske ekspertgruppen, 1981).

Methylacrylat fremkalder således moderat til kraftig hudirritation og har allergene egenskaber.

Der foreligger ingen undersøgelser af reproduktions- eller fosterskadende effekter.

Der er observeret genotoksiske effekter af methylacrylat på lymphocytter fra mus ved en koncentration på 22 µg/ml. Effekterne antages at være af clastogen karakter (Moore *et al.*, 1988, her citeret fra Toxline). Methylacrylat er ikke fundet mutagent i bakterier med eller uden metabolisk aktivering; i en *in vitro* undersøgelse blev der observeret en stigning i incidensen af chromosomaberrationer i lungeceller fra Chinese hamster ved anvendelse af 7,7-15 µg/ml methylacrylat uden metabolisk aktivering (IARC, 1986).

Der foreligger ikke epidemiologiske data vedrørende methylacrylats carcinogene effekt for mennesker. I en undersøgelse, hvor rotter, 86 af hvert køn, blev eksponeret via inhalation over 2 år med 15, 45 eller 135 ppm methylacrylat i 6 timer/dag, 5 dage/uge blev der ikke fundet øget kræftforekomst. Der foreligger ingen yderligere detaljer (CHEMINFO, 1991). De kræftfremkaldende egenskaber af methylacrylat må således formodes at være forskellige fra det beslægtede stof, ethylacrylat, der er optaget på Arbejdstilsynets liste over kræftfremkaldende stoffer.

Grænseværdien i arbejdsmiljøet er 10 ppm med H-mærkning, idet stoffet er hudgennemtrængeligt (Arbejdstilsynet, 1988).

#### **1.6.6. Butylacrylat**

Butylacrylat bliver anvendt til fremstilling af plast, emulsioner i byggematerialer og indendørsmaling. Eksponering i arbejdsmiljøet kan finde sted i produktionsprocessen og ved brug af emulsionspolymererne og sker via inhalation og/eller hudkontakt. Niveauer på mindre end 0,5-2 mg/m<sup>3</sup> (0,1-0,4 ppm) er blevet målt i indåndingszonen på et produktionssted for polymerer (IARC, 1986).

Engangsdoser af butylacrylat har en lav akut giftighed i forsøgsdyr ( se tabel 5).

Dyreart	Eksp. vej	Dosis	Effekt
rotte	oral	3,7-8,1 g/kg lgv	LD <sub>50</sub>
mus	oral	5,4-7,5 g/kg lgv	LD <sub>50</sub>
kanin	dermal	1,8-3 g/kg lgv.	LD <sub>50</sub>
rotte	inhalation	138,5 mg/m <sup>3</sup> (eksponeringstid ukendt)	LC <sub>50</sub>

**Tabel 5**  
*Akuttoksiske effekter af n-butylacrylat (Efter IARC (1986)).*

Brug af butylacrylat i et testbatteri til undersøgelse af sensibilitet har vist, at stoffet har sensibiliserende egenskaber (Kanerva *et al.*, (1988), her citeret fra Toxline). Dette bekræfter de sensibiliserende egenskaber, der er fundet med forskellige testsystemer i dyreforsøg (IARC, 1986).

Der er ikke fundet undersøgelser, der belyser effekter på reproduktion eller fostre hos mennesker. Sprague-Dawley rotter, der blev eksponeret via inhalation for koncentrationer på 0, 130, 700 eller 1310 mg/m<sup>3</sup> (0, 25, 135 eller 250 ppm) i 6 timer dagligt i drægtighedsdagene 7-16, viste nedsat vægtforøgelse og tegn på irritation ved de to højeste koncentrationer. Der var også en ikke-signifikant dosisrelateret reduktion i antallet af levende fostre pr. kuld og i de højeste doseringsgrupper var der signifikant forøget postimplantationstab. Der opstod således tegn på embryotoksicitet, sandsynligvis sekundær til giftvirkningen i moderdyret, men ingen toksicitet på fostre eller teratogenicitet (IARC, 1986).

Der er ikke fundet undersøgelser, der belyser mutagene eller genotoksiske effekter hos mennesker. Butylacrylat var ikke mutagent i Ames' test med og uden metabolisk aktivering (IARC, 1986).

Der er ikke fundet case-reports eller epidemiologiske undersøgelser af de kræftfremkaldende egenskaber hos mennesker. Til belysning af de kræftfremkaldende egenskaber i forsøgsdyr foreligger to undersøgelser, der ikke er gennemført fuldt tilfredsstillende. De to undersøgelser omhandler eksponering via applikation på huden og via inhalation. I ingen af undersøgelserne blev der fundet en signifikant øget tumorhyppighed (IARC, 1986). En nyere undersøgelse har dog vist en svagt carcinogen effekt efter langvarig dermal administration (Wiegand *et al.*, 1989). Undersøgelserne er ikke tilstrækkelige til at afgøre af n-butylacrylats carcinogene potentiale.

Grænseværdien i arbejdsmiljøet er 10 ppm (Arbejdstilsynet, 1988).

## 1.7. Miljøeffekter

De miljømæssige effekter af produktion af acryl- og methacrylsyre samt EAA og EMA er vanskelige at beskrive på grund af datamangel. Der er dog fundet begrænsede oplysninger om effekterne af de to syrer.

### 1.7.1. Acrylsyre

Acrylsyre dannes under naturlige betingelser i det akvatiske miljø af f.eks. marine alger som *Phaeocystis* og *Polysiphonia lanosa* ved hydrolyse af dimethyl-beta-propiothetin.

Acrylsyre kan ikke anses for direkte bioakkumulerende, da fordelingscoefficienten mellem octanol og vand ( $\log P_{ow}$ ) er opgivet til 0,43 (Verschueren, 1983). Stoffer, der har en direkte bioakkumulerende effekt har en  $\log P_{ow} \geq 3$ .

Den biologiske effekt af acrylsyre er undersøgt ved forskellige væksthæmningstests hos både bakterier, blågrønalger og protozoer. En hæmning af proliferationsraten finder sted ved følgende koncentrationer af acrylsyre (Verschueren, 1983):

<i>Pseudomonas putida</i> (bakterie)	41,00 mg/l
<i>Microcystis aeruginosa</i> (blågrønalge)	0,15 mg/l
<i>Scenedesmus quadricauda</i> (alge)	18,00 mg/l
<i>Entosiphon sulcatum</i> (protozo)	20,00 mg/l
<i>Uronema parduczi</i> (protozo)	11,00 mg/l

Der er ikke i referencen angivet i hvor høj grad, der sker en væksthæmning. Acrylsyre må alligevel på basis af ovennævnte undersøgelser anses for at have en lav akut økotoksicitet, da disse undersøger sublethale effekter som væksthæmning. Et stof anses for at have en høj akut toksicitet hvis  $LC_{50}$ -værdien (den koncentration, hvor halvdelen af testorganismerne dør indenfor et givet tidsrum) er mindre end eller lig med 1 mg/l.

Selv om acrylsyre hverken er direkte bioakkumulerende eller har en høj akut toksicitet, kan det ikke udelukkes, at stoffet kan forårsage en moderat toksisk effekt i det akvatiske miljø grundet den væksthæmning, der er beskrevet hos bakterier, alger og protozoer. Selv om sådanne ændringer ikke fører til akut dødelighed, kan effekten blive lethal for arten, da andre arter, hvis vækst ikke er hæmmet af det pågældende stof, vil være i stand til at udkonkurrere den i et økosystem.

### 1.7.2. Methacrylsyre

Der er ikke fundet oplysninger om toksiciteten af methacrylsyre i det ydre miljø. Bionedbrydeligheden af methacrylsyre er dog belyst ved en  $BOD_5$  test (en test hvor det biologiske iltforbrug undersøges efter 5 dages eksponering ved 20°C) hvor følgende værdier blev beregnet:  $BOD_5 = 0,86$ ; mens det teoretiske iltforbrug (ThOD) blev beregnet til 1,67 (Verschueren, 1983). På basis af disse undersøgelser må methacrylsyre anses for at være bionedbrydeligt i det ydre miljø, da  $BOD_5 > 50\%$  af ThOD.

### 1.7.3. Butylacrylat og methylacrylat

Der er ikke fundet oplysninger om direkte miljøeffekter af hverken n-butylacrylat eller methylacrylat. Patty (1981) citerer dog en undersøgelse,

hvor den akvatiske  $TL_m$  (median tolerance limit = den koncentration, hvor halvdelen af testorganismerne overlever) er bestemt til mellem 100 og 1000 ppm for begge stoffer. På baggrund af disse sparsomme oplysninger skønnes det, at hverken butylacrylat eller methylacrylat udgør en væsentlig risiko i det akvatiske miljø.

### **1.8. Uheld**

Fremstilling af polyethylen og copolymerer under højt tryk indebærer en mulighed for run-away nedbrydningsreaktioner. Hvis dette sker, må trykket på reaktoren straks fjernes og reaktoren lukkes ned. Da ethylen er et meget reaktivt stof, vil en ukontrolleret reaktion kunne medføre en høj risiko for eksplosion med deraf følgende risiko for arbejdere. På grund af den ringe toksicitet og miljøfarlighed af ethylen formodes der ikke at være alvorlige effekter i miljøet ved en sådan hændelse.

## 2. Forarbejdning af EAA og EMA

EAA og EMA er bøjelige materialer, der kan formes på mange måder, blandt andet coating ved ekstrudering, co-ekstrudering, filmblæsning, filmcasting (den flydende polymer hældes i en form og størkner), laminering og sprøjtestøbning. Den sidstnævnte anvendelsesform er muligvis kun relevant for EAA. Ved forarbejdningsprocessen kan der tilsættes antiblokmidler og slipmidler for at nedsætte friktionen ved for eksempel ekstrudering. Du Pont har fremstillet additiver, der er fuldt forenelige med EMA (Conpol). Disse additiv-koncentrater med 20% indhold af slipmiddel eller antiblok-additiver tilsættes copolymeren i mængder fra 1-5 vægtprocent.

På grund af indholdet af carboxylsyrer vil EAA og EMA kunne korrodere værktøjet og det anbefales, at der anvendes en chrom- eller nikkelbelægning på udsatte overflader.

Startproceduren ved forarbejdning bør inkludere, at processen køres ind med en homopolymer med et smelteindex, der svarer til EAA og EMA, inden den egentlige forarbejdning begynder. En ekstruder bør heller ikke gå i "tomgang" eller slukkes, mens der endnu er EAA eller EMA i maskinen, og det anbefales derfor, at der "skylles" med en homopolymer med et smelteindex, der er så lavt som muligt i relation til den næste kørsel (Young, 1976, Brentin, 1989).

Forarbejdningstemperaturen bør være så lav som mulig i relation til den ønskede klæbeevne. Det kan dog være nødvendigt med forarbejdningstemperaturer op til 315°C, idet man skal være opmærksom på, at korrosionen stiger med øget temperatur og øget indhold af (acryl- og methacryl) syre.

### 2.1. Emissioner og affald

Der er ikke fundet videnskabelige undersøgelser i litteraturen om nedbrydningsprodukter ved forarbejdning af acrylsyre-homo- eller copolymerer. En producent angiver, at der ved termisk forarbejdning af EAA dannes røg eller dampe med indhold af alifatiske carbonhydrider samt eddike-, propion og acrylsyre (Dow). Producenten anbefaler derfor, at der etableres en adækvat udsugning og friskluftforsyning, samt at sådanne operationer monitoreres for de ovennævnte syrer.

Der er heller ikke fundet videnskabelige undersøgelser af nedbrydningsprodukter ved forarbejdning af EMA. Producentoplysninger, her citeret fra Burgess (1987), nævner at ved temperaturer over 250°C vil der fra ionomer EMA fraspaltes små mængder carbonmonoxid, acrolein, aldehyder og methacrylsyre. Producenten anbefaler derfor, at der anvendes et lokalt udsug ved processerne.

Da copolymererne for en stor del består af polyethylen, er det relevant at nævne nedbrydningsprodukterne fra forarbejdning af LDPE. Det drejer sig hovedsageligt om en række stoffer, der i den givne forbindelse først og fremmest vil have en irriterende effekt på øjne, næse og luftveje. En række aldehyder (formaldehyd, acetaldehyd, acrolein, crotonaldehyd,  $\alpha$ -methyl acrolein) nævnes sammen med alkoxyradikaler, peroxider, myresyre, eddikesyre og aerosoler som de vigtigste i relation til sundhedsmæssige effekter (Jensen *et al.*, 1989).

## 2.2. Sundhedseffekter

Sundhedseffekterne ved forarbejdning af EAA og EMA knytter sig til de ovennævnte emissioner. I det følgende vil effekterne af de formodet vigtigste emissioner blive gennemgået. Det skal bemærkes, at sundhedseffekten af acrylsyre, methacrylsyre og acrolein, der alle indgår i produktionen, er beskrevet tidligere.

### 2.2.1. Formaldehyd

Formaldehyd er et normalt stofskifteprodukt hos mennesker. Den vigtigste eksponeringsvej for formaldehyd er indånding. Den store vandopløselighed af stoffet betyder, at en stor del bliver tilbageholdt i de øvre luftveje, men aerosoldannelse, f.eks. i forbindelse med forarbejdning af plast, kan betyde at stoffet kommer dybere ned i lungerne end det normalt vil være tilfældet.

Stoffets reaktivitet betyder, at der hos følsomme personer kan ske en smertefuld irritation af slimhinder i næse, svælg og øjne efter et par timers eksponering for koncentrationer omkring 0,2 ppm. Kortvarig indånding af 50 ppm kan medføre alvorlige skader på luftvejene og eventuelt dødsfald. Ved længere tids eksponering er der observeret kronisk irritation og permanente skader på næseslimhinden (Jensen, 1987).

Formaldehyd regnes for at være et allergifremkaldende stof, idet 1% af befolkningen menes at være overfølsomme over for stoffet. De allergene egenskaber viser sig ved kontaktallergi, nældefeber og ikke mindst asthma.

Formaldehyd er fundet mutagent og carcinogen overfor forsøgsdyr, men der foreligger ingen beviser for en carcinogen effekt på mennesker. På grund af reaktiviteten må det forventes, at en eventuel kræftfremkaldende virkning især sker ved kontaktstedet (hud, næse, svælg). Dyreforsøg, hvor rotter indåndede 15 ppm formaldehyd 6 timer/dag, 5 dage/uge i to år resulterede i ondartede næsesvulster hos halvdelen af dyrene. Det er dog muligt, at en kronisk irritation har banet vej for den kræftfremkaldende effekt. Ved befolkningsundersøgelser blandt tekstilarbejdere og andre formaldehyd-udsatte grupper i udlandet er der fundet en øget forekomst af mundhulekræft. Desuden er der fundet en forøget forekomst af hjernekræft og leukæmi hos anatomer, patologer og balsamører (Jensen, 1987).

Formaldehyd er optaget på IARC's liste over kræftfremkaldende stoffer samt på Arbejdstilsynets liste over kræftfremkaldende stoffer. I EF vurderer man stoffet anderledes, idet der ikke har været flertal for at give stoffet risikosætningen R-45 (kan fremkalde kræft). Grænseværdien i arbejdsmiljøet i Danmark er 1,2 mg/m<sup>3</sup> (1 ppm) (Arbejdstilsynet, 1988).

### 2.2.2. Acetaldehyd

Den følgende sundhedsvurdering er baseret på Jensen, 1988.

Acetaldehyd dannes naturligt som et nedbrydningsprodukt i leveren hos mennesker efter indtagelse af alkohol. Ved indånding af stoffet vil det meste tilbageholdes i de øvre luftveje på grund af vandopløseligheden.

Stoffet virker irriterende på luftvejene. Frivillige forsøgspersoner, der blev eksponeret for 50 ppm i 15 minutter, kunne mærke en let svien som tegn på øjenirritation. Lidt højere koncentrationer kan resultere i en kraftigere øjenirritation og en brændende fornemmelse i luftvejene.

Efter indsprøjtning i forsøgsdyr er der observeret skader på fostre, blandt andet i form af hjernedefekter. Denne effekt kan være parallel til de fosterskader, der er observeret hos børn af alkoholikere, idet acetaldehyd er en metabolit ved nedbrydning af alkohol.

Acetaldehyd skader arvematerialet i bakterier, bananfluer og cellekulturer. Det er også vist, at indånding af meget høje koncentrationer (> 1500 ppm) i lang tid forårsager næsesvulster og nedbrydning af næseslimhinden hos rotter. Kun få mennesker er udsat for høje koncentrationer af acetaldehyd, men en enkelt undersøgelse fra det tidligere Østtyskland viste, at arbejdere i en acetaldehydfabrik havde en øget forekomst af kræft i lunger og mundhule. Den øgede kræfthyppighed, som er observeret hos alkoholikere, kan muligvis også skyldes acetaldehyd.

IARC (1985) vurderer, at der er tilstrækkelig dokumentation for den kræftfremkaldende effekt hos dyr, men ikke hos mennesker.

Grænseværdien for acetaldehyd i arbejdsmiljøet er 45 mg/m<sup>3</sup> (25 ppm), og stoffet er optaget på Arbejdstilsynets liste over kræftfremkaldende stoffer (Arbejdstilsynet, 1988).

### 2.2.3. Eddikesyre

Eddikesyredampe virker stærkt irriterende. Eksponering for 10 ppm i 8 timer kan give irritation af øjne, næse og hals. Ved eksponering for 100 ppm er der fundet udtalt irritation af øjne, næse og hals samt mulige skader på lunger, øjne og hud. I koncentrationer omkring 1000 ppm kan eksponering for eddikesyre ikke udholdes i mere end 3 minutter.

Efter eksponering for en beregnet gennemsnitskoncentration på 125 mg/m<sup>3</sup> (50 ppm) gennem to år blev der i en gruppe på 12 arbejdere rapporteret om irritation af øjets bindehinde og de øvre luftveje samt om hyperkeratose af huden.

Oral indtagelse af koncentreret eddikesyre forårsager en forgiftning, der er karakteriseret ved stærke smerter i munden og hele vejen gennem fordøjelsessystemet, opkastninger, vejrtræknings- og cirkulationsproblemer samt eventuelt dødsfald.

Der er ikke fundet oplysninger, der indikerer, at eddikesyre skulle have mutagen eller carcinogen effekt, hverken hos dyr eller mennesker (Guest *et al.*, 1982). Eddikesyre er da også en naturlig metabolit ved nedbrydningen af en række kemiske stoffer.

Grænseværdien for eddikesyredampe og -aerosol i arbejdsmiljøet er 10 ppm (25 mg/m<sup>3</sup>) (Arbejdstilsynet, 1988).

#### **2.2.4. EAA**

Der er ikke fundet oplysninger, der relaterer forarbejdning af EAA til effekter på sundheden i hverken arbejdsmiljøet eller det ydre miljø. Det må dog forventes, at forarbejdning af EAA kan medføre de samme sundhedseffekter som forarbejdning af andre polyolefiner. Dette vil sige, at hovedeffekten er irritation af øjne, næse og luftveje som følge af eksponering for nedbrydningsprodukterne. I denne forbindelse vil både de alifatiske aldehyder og syrerne kunne medføre de ovennævnte symptomer.

#### **2.2.5. EMA**

På baggrund af de nævnte emissioner vil hovedgenerne ved forarbejdning af EMA generelt være af samme art som ved forarbejdning af anden termoplast, nemlig irritation af øjne, næse og luftveje.

Burgess (1987) nævner et eksempel på en privatperson, der i sin kælder opvarmede emner af EMA over åben flamme. I løbet af et års tid opvarmede han 20.000 emner, men allerede kort tid efter, at denne aktivitet var begyndt, udviklede patienten vedvarende hoste med små mængder af purulent opspyt. Specifik provokation med nedbrydningsprodukter fra EMA medførte nedsættelse af lungefunktionen (fald i ventilationskapaciteten på 15%). En uspecifik provokation med inhalation af histamin var negativ, så forfatteren mener, at der er tale om et eksempel på industriel bronchitis. Patientens symptomer forsvandt hurtigt efter eksponeringens ophør.

### **2.3. Miljøeffekter**

Der er ikke fundet oplysninger om miljøeffekter ved forarbejdning af EAA eller EMA. På baggrund af de indhentede oplysninger er det sandsynligt, at de eneste emissioner til det eksterne miljø vil være via afkastet til luften fra forarbejdningsvirksomheder. Den formodede ringe mængde af emissioner, kombineret med data om toksiciteten af disse emissioner, betyder, at der ikke vil være væsentlige miljøproblemer ved forarbejdning af EAA og EMA. Der kan eventuelt være tale om lugtgener for tætbøende naboer til virksomheder, der forarbejder disse materialer.

## 3. Færdigvareproduktion

### 3.1. Processer

Færdigvareproduktion af EAA og EMA omfatter en række processer, hvoraf de vigtigste kort skal nævnes:

- svejsning,
- limning og
- dekoration.

Processerne er ikke specifikke for materialerne, idet der kan anvendes det samme apparatur, som f.eks. anvendes til LDPE.

#### 3.1.1. Svejsning

Svejsning af EAA og EMA sker generelt enten ved varmluft- eller varmeelement-svejsning. Plasten opvarmes til en passende temperatur, hvorved sammenføjeingen sker. Ved varmluft-svejsning vil temperaturen typisk være omkring 320°C, mens temperaturen i varmeelementer ligger omkring 180°C.

#### 3.1.2. Limning

Limning af overflader på materialer med et stort indhold af polyethylen er vanskeligt. Diffusionsklæbning er ikke muligt. Adhæsionsklæbning kan ske med for eksempel polychlorbutadien, silicone-polymerer, epoxid-polymerer og nitrilgummi.

#### 3.1.3. Dekoration

Dekoration af EAA og EMA kræver generelt en forbehandling i form af coronabehandling. Ofte er denne coronabehandling foretaget hos producent eller compoundør, men effekten aftager og det kan således være nødvendigt at gentage behandlingen.

### 3.2. Emissioner

Der er ikke fundet oplysninger om emissioner, der relaterer sig specielt til de ovennævnte processer. I de processer, hvor der sker en opvarmning af plasten, må det antages, at emissionerne er de samme som ved termisk forarbejdning. Eksponering ved limning af materialerne er afhængig af limtype, der igen er afhængig af anvendelsesområdet. Coronabehandling giver formodentlig anledning til emissioner af ozon, men der er ikke fundet oplysninger om eventuelle koncentrationer.

### 3.3. Sundhedseffekter

På baggrund af de ovenstående oplysninger er det ikke muligt at konkretisere de mulige effekter ved produktion af færdigvarer. Der vil dog være mulighed for slimhindeirritation både ved varmekrævende processer og ved coronabehandling. Med hensyn til limning, vil eventuelle effekter være knyttet til den anvendte lim.

## 4. Forbrug

Der er ikke fundet specifikke oplysninger om problemer i forbindelse med brugen af EAA og EMA. Begge copolymerer er godkendte af Food and Drug Association (FDA) til brug i levnedsmidler og medicinske produkter. FDA har godkendt brug af op til 25% acrylsyre og 20% methacrylsyre i ethylen-compolymerer, der kommer direkte i kontakt med fødemidler (FDA, 1987).

Der er ikke fundet oplysninger om indholdet af restmonomer, men producenter angiver, at de kvaliteter, der anvendes til fødevarer, overholder FDA-normer. FDA angiver, at der ved en række ekstraktionsmetoder ikke må findes over 0,109 mg methacrylsyre/cm<sup>2</sup>, 0,078 mg acrylsyre/cm<sup>2</sup> og 0,078 mg methylacrylat/cm<sup>2</sup> for prøver, der er under 0,002 tommer tykke. Det kan på denne baggrund ikke vurderes, om der er en mulig hudirriterende eller -sensibiliserende effekt.

Modificerede typer af EAA og EMA, der indeholder slipmidler og antiblok-midler, kræver separat godkendelse af disse tilsætningsstoffer.

## 5. Genanvendelse af EAA og EMA

Der er ikke fundet oplysninger om genanvendelse af EAA eller EMA. En producent oplyser, at overskudsmateriale (film scrap) kan forarbejdes uden problemer (Dow).

## 6. Affaldsbehandling

### 6.1. Kompostering

Der er ikke fundet oplysninger om komposteringsmuligheder for EMA. Potts (1984) angiver, at EAA (ethylen-acrylsyre i forholdet 17:3) stort set ikke assimileres i ASTM D 1924-63 testen og således ikke er bionedbrydeligt.

Fanta *et al.* (1990) har undersøgt bionedbrydeligheden af en film, fremstillet af EAA (45%), umodificeret majsstivelse (40%) og urinstof (15%). Standard ASTM-tests viste, at film med et stivelsesindhold på 40% eller mere understøttede vækst af mikroorganismer. Det fremgår dog ikke, om der sker en egentlig nedbrydning af EAA-delen af polymeren, eller om det alene er stivelsesindholdet, der nedbrydes.

Et så højt stivelsesindhold kan indgå i copolymeren hvis compoundingen foregår under tilstedeværelse af enten en vandig ammoniakopløsning eller en vandig base. Både stivelse og EAA er opløselige i disse systemer og kan derfor blandes omhyggeligt. Film med et stivelsesindhold på 40% er ifølge Fanta *et al.* (1990) ensartede, bøjelige, gennemsigtige og med gode tekniske egenskaber.

### 6.2. Forbrænding

Der er ikke fundet oplysninger om sammensætningen af røggasser, men på baggrund af indholdet i polymererne må det forventes, at de primære forbrændingsprodukter er kuldioxid og vand. En producent oplyser, at der ved kontrolleret forbrænding af EAA ikke vil blive emitteret partikler eller gasformige forbindelser i koncentrationer, der overstiger det tilladte (Dow). For EMA's vedkommende oplyser en producent, at forbrænding under kontrollerede omstændigheder ikke giver anledning til specielle problemer (Du Pont).

### 6.3. Deponering

EAA er ifølge producentoplysninger inert ved deponering og har ingen kendte virkninger på vandkilder og -reservoirer, der støder op til lossepladser (Dow). Det samme er tilfældet for EMA (Du Pont).

## Referencer

ACGIH (American Conference of Governmental Industrial Hygienists (1984). Documentation of the Threshold Limit Values. 4th ed. Cincinnati

Arbejdstilsynet (1988). Grænseværdier for stoffer og materialer. At-anvisning nr. 3.1.0.2. Arbejdstilsynet, København.

Boysen RL (1981). Olefin Polymers (high pressure polyethylene). In: Kirk-Othmer (eds.): Encyclopedia of chemical technology. 3rd ed. Vol 16. John Wiley and Sons, New York.

Brentin RP (1989). Ethylene acid copolymer. Modern Plastics Encyclopedia, october: 72-73.

Burgess KR (1987). Thermal degradation products from an ethylene methacrylic acid copolymer-partial metal salt as the cause of industrial bronchitis. J Occup Med 29(9): 752-753.

BUS (1984). Oekobilanzen von Packstoffen. Schriftenreihe Umweltsschutz Nr. 24. Bundesamt für Umweltsschutz, Bern, Schweiz.

Carpenter CP, Weil CS & Smyth HF (1974). Range-Finding Toxicity Data: list VIII. Toxicology and Applied Pharmacology 28:313-319.

CCOHS (1991). Canadian Centre for Occupational Health and Safety. Database på CD-ROM.

CHEMINFO (1991) Database på CD-ROM udgivet af Canadian Centre for Occupational Health and Safety.

Christiansen K, Grove A, Engel Hansen L, Hoffmann L, Jensen AA, Pommer K, Schmidt A (1990). Miljøvurdering af PVC og udvalgte alternative materialer. Miljørapport nr. 131, Miljøstyrelsen, København.

CSG/Tellus packaging study (1990). Environmental impacts of packaging production. Draft Report. The Tellus Institute, Boston.

DePass LR, Woodside MD, Garman RH & Weil CS (1983). Subchronic and reproductive toxicology studies on acrylic acid in the drinking water of the rat. Drug and chemical toxicology 6(1):1-20.

DePass LR, Fowler EH, Meckley DR & Weil CS (1984). Dermal oncogenicity bioassays of acrylic acid, ethyl acrylate, and butyl acrylate. Journal of Toxicology and Environmental Health 14:115-120.

Dow. Primacor. Materials safety data sheet.

Dow. Primacor polymers. Information sheet.

Du Pont. Nucrel 0903 Product information.

Fanta GF, Swanson CL, Doane WM (1990). Composites of starch and poly(ethylen-co-acrylic acid). Complexing between polymeric components. J Appl Polymer Sci 40(5-6): 811-821.

FDA (Food and Drug Administration) (1987). Code of federal regulations. 21: Food and drugs, parts 170 to 199. Washington.

Fowler JF (1990). Immediate contact hypersensitivity to acrylic acid. *Dermatol. Clin.* 8 (1):193-195.

Gage JC (1970). The subacute inhalation toxicity of 109 industrial chemicals. *Brit. J. industr. Med* 27:1-18.

Gropper H, Birnkraut H-W, Payer W, Scheible P, Dittmann W, Plenkowski J, Goldbach G, Immel W (1980). Polyolefine. I: Gerhartz W, Moegenig D, Pfefferkorn R, Bucholz-Meisenheim H (red): *Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie*, 4. Auflage. Verlag Chemie. Weinheim.

Guest D, Katz GV, Astill BD (1982). Aliphatic carboxylic acids. In: Clayton C & Clayton D (eds.): *Patty's Industrial Hygiene and Toxicology* (3.ed.), Kap. 54, John Wiley & Sons, New York.

IARC (International Agency for Research on Cancer) (1979). Monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans. Volume 19. Some monomers, Plastics and Synthetic Elastomers and Acrolein. Lyon.

IARC (1985). Aldehydes, epoxides and peroxides. IARC monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of chemicals on humans. 36. Allyl compounds. Lyon.

IARC (1986) Monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to humans. Some chemicals used in plastics and elastomers, LYON, Vol. 39, 99-112.

Jansen K (1974). *Arbeitsmed. Sozialmed. Präventivmed.* 9:206-207.

Jensen AA (1987). Focus på farlige stoffer i arbejdsmiljøet: Formaldehyd. *Arbejdsmiljø* 12:34-36.

Jensen AA (1988). Focus på farlige stoffer i arbejdsmiljøet: Acetaldehyd. *Arbejdsmiljø* 1:30-31.

Jensen B, Schmidt A, Wolkoff P (1989). *Plastbase. En database over luftforureninger i plastindustrien og deres sundhedsmæssige virkninger.* Arbejdsmiljøfondet. København.

Kanerva L, Estlander T, Jolanki R (1988). Sensitization to patch test acrylates. *Contact Dermatitis* 18(1): 10-15.

Kindler H, Nikles A (1980). Energieaufwand zur Herstellung von Werkstoffen - Berechnungsgrundsätze und Energieäquivalenzwerte von Kunststoffen. *Kunststoffe* 70:802-807.

Lijinsky W & Andrews AW (1980). Mutagenicity of Vinyl Compounds in *Salmonella Typhimurium*. *Teratogenesis, Carcinogenesis, and Mutagenesis* 1:259-267.

Lundberg DL (1984). Ionomers. In: Kirk-Othmer (Eds.): *Encyclopedia of chemical technology (Supplement)*. John Wiley & Sons, New York.

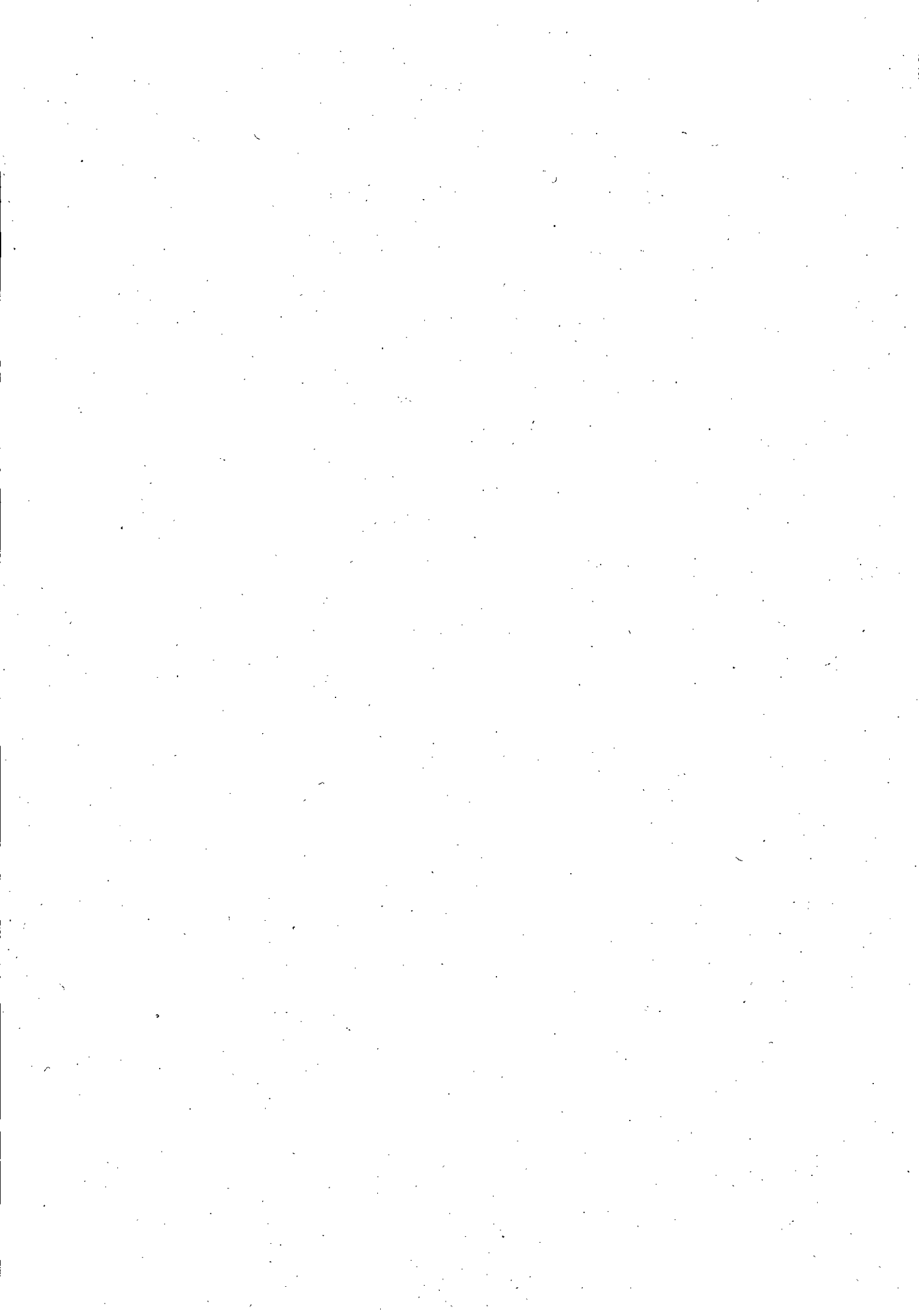
- Mir GN, Lawrence WH & Autian J (1973a). Toxicological and Pharmacological Actions of Methacrylate Monomers I: Effects on Isolated, Perfused Rabbit Heart. *J. Pharm. Sci.* 62(5):778-782.
- Mir GN, Lawrence WH & Autian J (1973b). Toxicological and Pharmacological Actions of Methacrylate Monomers II: Effects on Isolated Guinea Pig Ileum. *J. Pharm. Sci.* 62:1258-1261.
- Mir GN, Lawrence WH & Autian J (1974). Toxicological and Pharmacological Actions of Methacrylate Monomers III: Effects on Respiratory and Cardiovascular Functions of Anesthetized Dogs. *J. Pharm. Sci.* 63:376-381.
- Moore MM, Amtower A, Doerr CL, Brock KH & Dearfield KL (1988). Genotoxicity of Acrylic Acid, Methyl Acrylate, Ethyl Acrylate, Methyl Methacrylate, and Ethyl Methacrylate in L5178Y Mouse Lymphoma Cells. *Environmental and Molecular Mutagenesis* 11:49-63.
- Nemec JW, Bauer W (1983). Acrylic acid and derivatives. In: Kirk-Othmer (Eds.): *Encyclopedia of chemical technology (Supplement)*. John Wiley & Sons, New York.
- Nemec JW, Kirch LS (1981). Methacrylic acid and derivatives. In: Kirk-Othmer (eds.): *Encyclopedia of chemical technology*. 3rd ed. Vol 15. John Wiley and Sons, New York.
- Nordiska Expertgruppen för Gränsvärdedokumentation (1983). 42. Acrylater och methacrylater. *Arbete och Hälsa* 1983:21.
- Paschke E (1981). Olefin polymers (Ziegler polyethylene). In: Kirk-Othmer (eds.): *Encyclopedia of chemical technology*. 3rd ed. John Wiley and Sons, New York.
- Patty (1981). *Patty's industrial hygiene and toxicology*. Clayton and Clayton (eds.). John Wiley and Sons, New York.
- Potts JE (1984). Plastics, environmentally degradable. In: Kirk-Othmer (Eds.): *Encyclopedia of chemical technology (Supplement)*. John Wiley & Sons, New York.
- Rostron C (1984). Ethylene metabolism and carcinogenicity. *Fd Chem Toxic* 24(1): 70.
- Sandmeyer EE (1981). Aliphatic hydrocarbons. In: Clayton GD & Clayton FE (Eds.): *Patty's Industrial Hygiene and Toxicology*, Vol. 2b. John Wiley and Sons, New York.
- Singh AR, Lawrence WH & Autian J (1972). Embryonic-Fetal Toxicity and Teratogenic Effects of a Group of Methacrylate Esters in Rats. *Journal of Dental Research* 51:1632-1638.
- Smyth HF, Carpenter CP, Weil CS, Pazzani UC & Striegel JA (1962). Range-Finding Toxicity Data: List VI. *Am. Ind. Hyg. Assoc. J* 23:95-107.

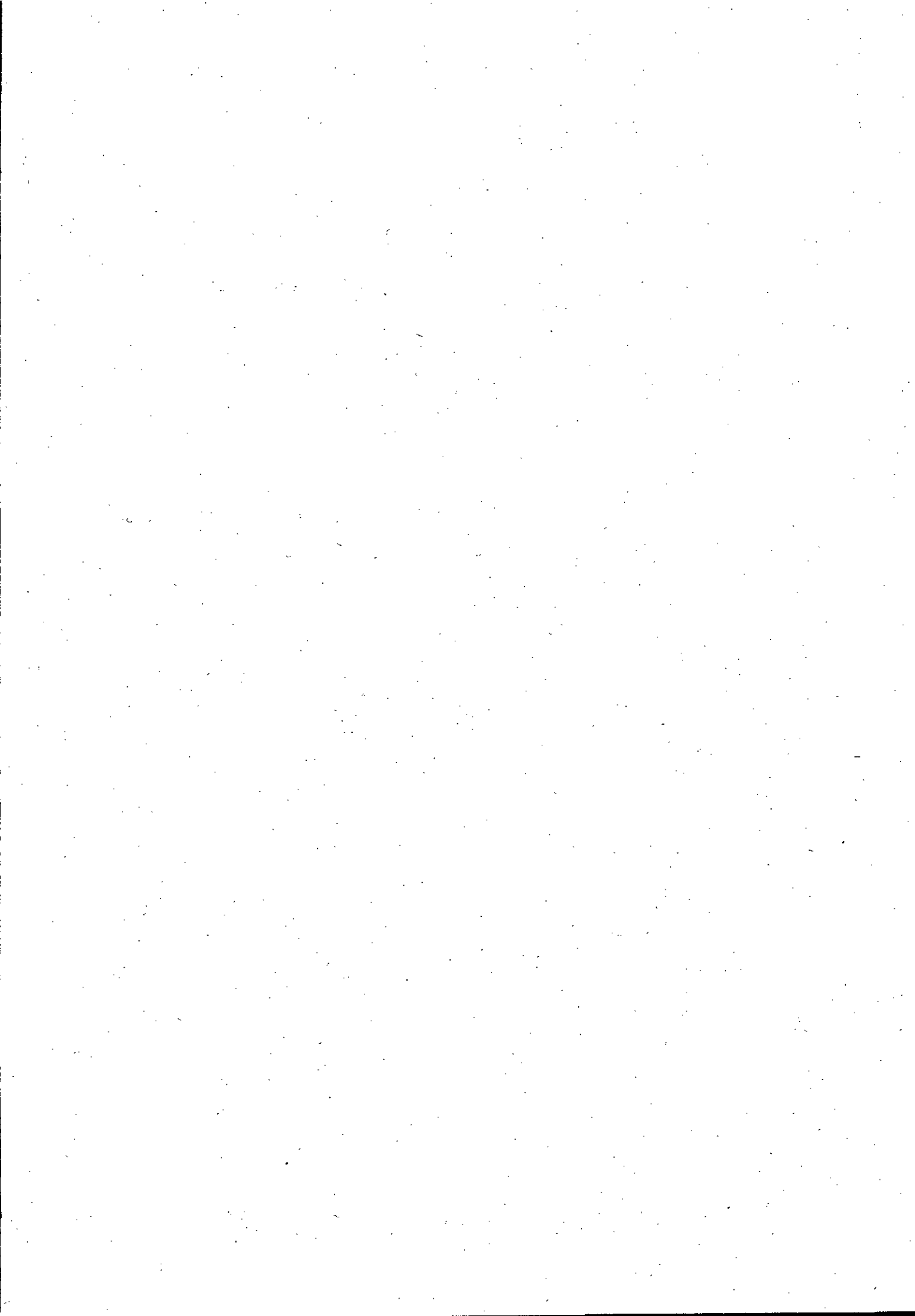
Weber-Tshopp A, Fischer T, Gierer R, Grandjean E (1977). Experimentelle Reizwirkungen von Acrolein auf den Menschen. *Int Arch Occup Environ Health* 40:117-130.

Verschueren, K. (1983) *Handbook of Environmental Data on Organic Chemicals*. Van Nostrand Reinhold Company. 2nd. edition.

Wiegand HJ, Schiffmann D, Henschler D (1989): Non-genotoxicity of acrylic acid and *n*-butyl acrylate in an mammalian cell system (SHE cells). *Arch Toxicol* 63:250-251.

Young CY (1976). Ethylene-acrylic acid copolymers as adhesive extrusion coating resins. *Tappi* 59(9): 125-127.





REGISTRERINGSBLAD

Udgiver: Miljøstyrelsen, Strandgade 29, 1401 København K

Serietitel, nr.: Miljøprojekt, 229

Udgivelsesår: 1993

**Titel:**

Miljøvurdering af EAA OG EMA

**Undertitel:**

Plastmaterialerne ethylen-acrylsyre copolymer og ethylen-methacrylsyre copolymer

**Forfatter(e):**

Schmidt, Anders; Hansen, Lisbeth Engel; Hoffmann, Leif; Larsen, Jørgen; Elvestad, Kari

**Udførende institution(er):**

Miljøstyrelsen. Rådet vedr. genanvendelse og mindre forurenende teknologi (spons); Dansk Teknologisk Institut. Miljøteknik

**Resumé:**

Rapporten omfatter en vurdering af de miljø- og sundhedsmæssige forhold knyttet til materialerne ethylen-acrylsyre copolymer (EAA) og ethylen-methacrylsyre copolymer (EMA) begge vurderet i hele materialets livscyklus. Idet materialerne EAA og EMA er potentielle alternativer til PVC, er de vurderet relativt i forhold til PVC.

**Emneord:**

livscyklusvurdering; polyetylenakrylsyrer; polyetylenmetylakrylater; substitution; PVC

ISBN: 87-7810-072-0

ISSN: 0105-3094

Pris (inkl. moms): 50 kr.

Format: A4

Sideantal: 48

Md./år for redaktionens afslutning: december 1991

Oplag: 400

**Andre oplysninger:**

Livscyklusvurdering af PVC m.v. findes i "Miljøvurdering af PVC og udvalgte alternative materialer", Miljøprojekt 131.

Tryk: Scantryk, København

Trykt på 100% genbrugspapir Cyclus