

Substitution af diffundérbare råvarer i UV-hærdende lakker til træmøbler

Peter Kronborg Nielsen, Pia Brunn Poulsen og Erik Bjarnov
FORCE Technology

Henrik Dyrup Lerbak og Steffen Hawkins
Teknos A/S

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

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

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

Indhold

FORORD	5
SAMMENFATNING OG KONKLUSIONER	7
SUMMARY AND CONCLUSIONS	11
1 INDLEDNING OG FORMÅL	15
1.1 BAGGRUND	15
1.2 FORMÅL	15
2 TEKNOS: EKSISTERENDE TEKNOLOGI OG PRODUKTER	17
2.1 SAMMENSÆTNINGEN AF EN TYPISK UV-GRUNDLAK	17
2.2 UV-GRUNDLAKKENS EGENSKABER	17
2.3 UDVIKLING AF TEKNOS' EKSISTERENDE PRODUKTER	18
3 IDENTIFIKATION AF ALTERNATIVE RÅVARER	21
3.1 UDVÆLGELSE AF ALTERNATIVE RÅVARER	21
3.2 "SORTERING" I DE ALTERNATIVE RÅVARER	22
4 SCREENING AF ALTERNATIVE RÅVARER	23
4.1 MILJØ- OG SUNDHEDSSCREENING	23
5 INDLEDENDE FORSØG/FORMULERINGER	29
5.1 METODE	29
5.1.1 <i>Forsøgsopstilling og beskrivelse</i>	30
5.2 FØRSTE FORSØGSRUNDE	31
5.2.1 <i>Formulering af testlakker – første testserie</i>	31
5.2.2 <i>Analyseresultater – første forsøgsrunde</i>	31
5.3 ANDEN FORSØGSRUNDE	35
5.3.1 <i>Udvælgelse af monomere/oligomere og bindemidler til Testserie II</i>	35
5.3.2 <i>Formuleringer i Testserie II</i>	35
5.3.3 <i>Analyseresultater – Testserie II</i>	37
5.3.4 <i>Konklusion</i>	40
6 FÆRDIGE FORMULERINGER	41
6.1 FREMSTILLING AF FORSØGSLAKKER TIL KOMMERCIEL TEST. TESTSERIE III	41
7 FULDSKALAFORSØG	43
7.1 BESKRIVELSE AF FORSØGENE	43
7.2 ANALYSERESULTATER	43
7.3 ØVRIGE UNDERSØGELSER	44
8 MILJØ- OG SUNDHEDSVURDERING AF DE MEST LOVENDE ALTERNATIVE FORMULERINGER	45
8.1 EKSISTERENDE FORMULERINGER KONTRA NYE FORMULERINGER	45
8.2 MILJØ- OG SUNDHEDSVURDERING AF DE NÆVNTE ENKELTSTOFFER	48

8.2.1	<i>Akrylater</i>	48
8.2.2	<i>Fotoinitatorer</i>	60
8.2.3	<i>Andre indholdsstoffer</i>	65
8.3	MILJØ- OG SUNDHEDSVURDERING AF EKSISTERENDE FORMULERINGER OG DE VALGTE ALTERNATIVER	67
9	REFERENCER	71

Forord

Projektet: "Substitution af diffundérbare råvarer i UV-hærdende lakker til træmøbler" er støttet af Virksomhedsordningen, Miljøstyrelsen.

I projektet deltog male- og lakvirksomheden Teknos A/S, samt FORCE Technology:

- Henrik Dyrup Lerbak, Teknos A/S (til og med april 2009)
- Steffen Hawkins, Teknos A/S (fra maj 2009)
- Dennis Lyhne, Teknos A/S (fra maj 2009)
- Peter Kronborg Nielsen, projektleder, Afdelingen for Korrosion og Metallurgi, FORCE
- Erik Bjarnov, Afdelingen for Kemisk Analyse, FORCE
- Lisbeth Just, Afdelingen for Kemisk Analyse, FORCE
- Pia Brunn Poulsen, Afdelingen for Anvendt Miljøvurdering, FORCE

Projektet har forløbet i perioden august 2007 til december 2009. Projektet blev fulgt af en følgegruppe fra Miljøstyrelsen bestående af:

- Anna Cecilie Skovgaard (til og med maj 2008)
- Bettina Ørsnæs Andersen (fra juni 2008)
- Karina L. Vintersborg (fra marts 2009)

Sammenfatning og konklusioner

Baggrund og formål

Lakker, som hærder ved bestråling med ultraviolet lys, er den væsentligste overfladebehandling i den danske møbelindustri og især til plademøbler. UV-hærdende grundlakker og sealere påføres med valse eller sprøjtning og hærdes herefter i specielle ovne med UV-lys. Lakkernes store fordel er en særdeles hurtig hærkning efter påføring hvilket muliggør håndtering og pakning efter mindre end 10 sekunder.

Når UV-hærdende lakker anvendes på træ vil den lavviskose del af disse lakker trænge ind i træet og således ikke kunne nås af UV-lys. De vil derfor forblive uhærdet. Endvidere kan lakken i større eller mindre grad indeholde stoffer og bindemidler, som ikke krydsbindes helt ved UV-bestrålingen. Disse uhærdede stoffer kan således uhindret diffundere ud af træet og af lakbehandlingen, når møblerne ender hos slutbrugeren og derved påvirke indeklimaet negativt.

En af de monomere, som anvendes i UV-lakformuleringer, er 1,6 hexandiolakrylat (HDDA, CAS 13048-33-4). Ifølge den nordiske SPIN database, blev der brugt i alt 31,8 tons anvendt til fremstilling af maling og lakker i Danmark i 2007. Dette bindemiddel er klassificeret som lokalirriterende med risikosætningerne R36/38 (Irriterer øjnene og huden) og R43 (Kan give overfølsomhed ved kontakt med huden), dvs. det er allergifremkaldende. Uhærdet HDDA kan således afdampe og eksponere forbrugere i boligmiljøet.

I den nordiske miljømærkning anses sundhedsbelastningen af allergi- og/eller kræftfremkaldende restmonomere for at være så stor, at der stilles særskilte krav til det maksimale indhold af restmonomere i f.eks. miljømærkekriterierne for kemiske byggeprodukter.

Formålet med projektet var således at fjerne eller kraftigt reducere diffundérbare stoffer i UV-hærdende grundlakker til møbler og hermed mindske udledningen af allergifremkaldende stoffer i boligmiljøet. Den primære komponent, som arbejdet har været koncentreret om, var HDDA.

Undersøgelsen

FORCE Technology har derfor i samarbejde med malingsproducenten Teknos udarbejdet dette projekt om reduktion af diffundérbare stoffer i UV-hærdende grundlakker til møbler.

En række leverandører af UV bindemidler, oligomerer og monomere blev kontaktet med henblik på at skaffe oplysninger om mulige alternative råvarer. På baggrund af de alternative råvarers egenskaber, blev der stykket et afprøvningsprogram sammen for at komme frem til den bedste kombination af UV bindemiddel, oligomer og monomer. Testene blev udført af FORCE Technologys afdeling for Kemisk Analyse.

På baggrund af test i laboratorieskala blev den bedste kombination (formulering) af UV-lakken afprøvet på et professionelt lakeringsanlæg i et fuldskala-forsøg.

Hovedkonklusioner

Projektet har vist, at UV-hærdende møbellakker indeholder større eller mindre ureagerede monomere efter UV-hærdningen. Mængden af ureagerede monomere er blevet målt. Imidlertid kan lakleverandøren ved et omhyggeligt valg af relevante råvarer formindske denne emission. Valget kan udføres ved et grundigt miljørelateret studie af de råvarer, som indgår i den pågældende møbellak. Studiet bør primært koncentrere sig om lakkens monomere og bindemiddel, da de indgår med den største procentvise mængde i lakkens sammensætning. Monomeres og bindemidlers indhold af kemiske forbindelser vil i nogle tilfælde fremgå af deres lovpligtige sikkerhedsdatablad (hvor den procentvise grænse for stoffets farlighed er overskredet). Dette vil give en indikation af deres reaktivitet: Lavere reaktivitet (og utilstrækkelig UV-hærdning) medfører flere ureagerede forbindelser i lakken og medfører højere diffusion.

Ved samme litteraturstudie kan råvarer med deciderede sundheds- og miljøskadelige komponenter frasorteres.

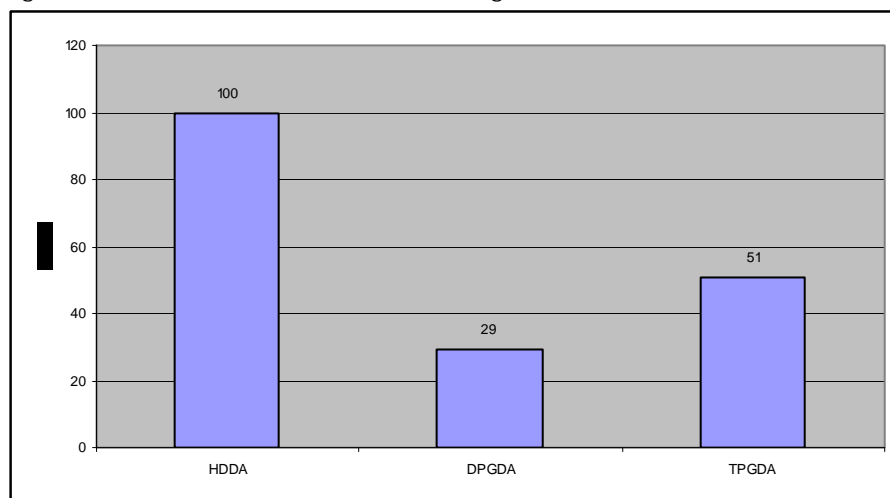
Senere når møbellakken er færdigudviklet – dvs. når dens ønskede tekniske og kommercielle egenskaber (hærdning, glans, hårdhed, pris, m.m.) er opnået – vil en kemisk analyse kunne vise lakkens emissionsniveau efter UV-hærdning.

Projektresultater

Foruden gennemgangen af sikkerhedsdatablade på ca. 40 monomere/oligomere og bindemidler til UV-lakker viste undersøgelsen, at der var store forskelle mellem de nævnte råvares tendens til diffusion efter UV-hærdning. Eksempelvis viste den kemiske analyse, at lakfabrikanten blot ved at ændre sin kommercielt benyttede monomer HDDA til DPGDA (dipropylenglycol diakrylat – CAS 57472-68-1) eller TPGDA (tripropylenglycol diakrylat – CAS 42978-66-5) kunne emissionen reduceres betydeligt, Figur 0-1.

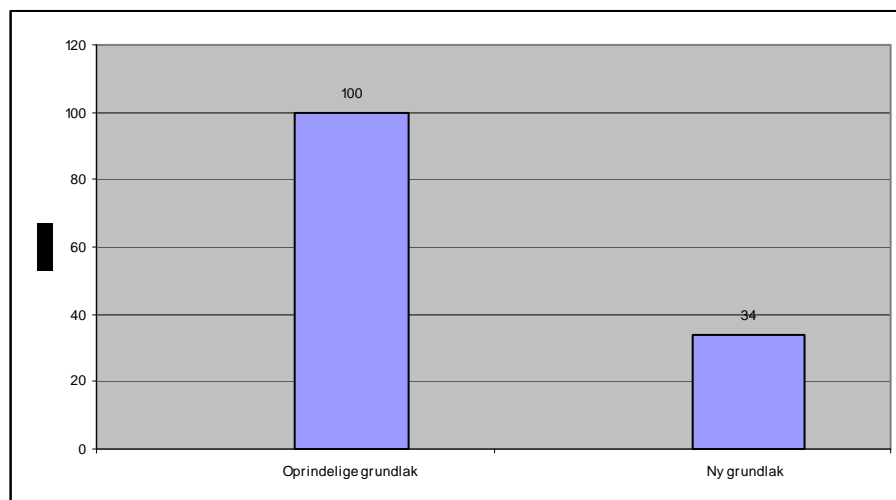
Skift fra HDDA til TPGDA betyder samtidigt, at der skiftes til akrylater med en større molekylvægt og dermed til mindre akut giftige akrylater.

Figur 0-1 Ekstrahérbar monomeremission mg/m^2 - indekseret



Denne optimering – sammen med en udskiftning af det benyttede bindemiddel – gav eksempelvis 2/3 reduktion på diffusionen af en tilfældigt udvalgt grundlak, Figur 0-2.

Figur 0-2 Ekstrahérbar monomeremission fra to UV-hærdede grundlakker mg/m²-indekseret



Skift til bindemidler (akrylater) med langt højere molekylvægt betyder samtidig, at den akutte giftighed af UV-lakken reduceres.

Denne optimering kunne ifølge de udførte forsøg og undersøgelser gennemføres uden tekniske eller økonomiske konsekvenser for lakfabrikanten – og dermed slutbrugeren. Teknos begyndte derfor allerede under projektets forløb at ændre sammensætningen på deres UV-hærdende lakker for at kunne markedsføre mindre emitterende lakker. Denne produktoptimeringsproces foregår stadig ved projektets afslutning.

Selvom den endelige formulering ikke lå endeligt fast ved projektets afslutning, tyder alt dog på at de nye formuleringer består af renere råvarer, dvs. færre indholdsstoffer i slutproduktet, hvilket må anses som en fordel, når ikke der er komplet viden om indholdsstoffernes miljø- og sundhedsmæssige egenskaber.

Akrylater anses generelt for at være allergifremkaldende. Skift til andre akrylater fjerner således ikke denne risiko, men projektets resultater viser, at den opnåede optimering vil medføre en mindre diffusion af monomere fra lakerede træmøbler og dermed kunne bidrage til en forbedring af indeklimaet hos slutbrugeren.

Summary and conclusions

Background and purpose

Danish furniture manufacturers use lacquers that cure by means of ultraviolet radiation as the most frequent surface treatment of wooden furnitures – in particular of plane products. UV curing primers and finishes are being applied by rollers or by spray guns, and are subsequently cured in special ovens with UV light. The advantage of the UV lacquers is their fast curing following the application, which allows handling and packaging after less than 10 seconds.

When UV-cured lacquers are applied, the part of the lacquer having the lowest viscosity will penetrate into the wood and become inaccessible to the UV radiation, thus remain un-cured. Additionally, the lacquer may contain monomers and binders that do not completely polymerize from the UV radiation. In this way, all these un-cured components may fairly easily emit from the wood and lacquer when the furniture is introduced at the end-user and will deteriorate the indoor climate.

One monomer used for UV-furniture lacquers is 1,6 hexandiolacrylate (HDDA, CAS 13048-33-4). According to the Nordic SPIN database, 31.8 tons of HDDA were used in Denmark in 2007. This monomer is classified as a local irritant with the risk designations R36/38 (Irritating to eyes and skin) and R43 (Irritant. May cause sensitization by skin contact). Accordingly it must be regarded as an allergenic.

Nordic environmental regulations consider the health impact of such allergic and/or carcinogenic residual monomers to be so large that separate requirements exist for the maximum content of residual monomers, e.g. the Ecolabel criteria for chemical building products.

The aim of the project was to eliminate or sharply reduce emitting substances in UVcuring furniture lacquers and thereby decrease allergens in the home environment. The examined primary component was HDDA.

The project

In cooperation with the paint manufacturer Teknos, FORCE Technology has carried out this project on reducing emitting substances in UV curing furniture lacquers.

A number of suppliers of monomers, oligomers and binders for UV-lacquers were contacted to obtain information on possible alternatives. In order to evaluate the alternatives forwarded a testing regime was created to search for the best possible combinations. The tests were carried out by FORCE Technology's department of Chemical Analysis.

Based on the laboratory tests the best combinations were formulated to UV lacquers, and applied and tested at a professional workshop.

Conclusion

The project has shown that UV-curing furniture lacquers contain more or less un-reacted monomers after UV curing and also their amount. However the varnish manufacturer can reduce such emissions by a careful choice of appropriate materials. The choice can be made by a thoroughly environmentally-related study of the ingredients included in the varnish. The study should primarily focus on the monomer and binder, since they contribute most to the varnish composition. Monomers' and binders' content of chemical compounds will be reflected in their statutory safety data sheet and will give an indication of their reactivity: Lower reactivity leads to more un-reacted compounds in the varnish and results in higher diffusion.

In the same literature study commodities with genuine health and environment-damaging components are discarded.

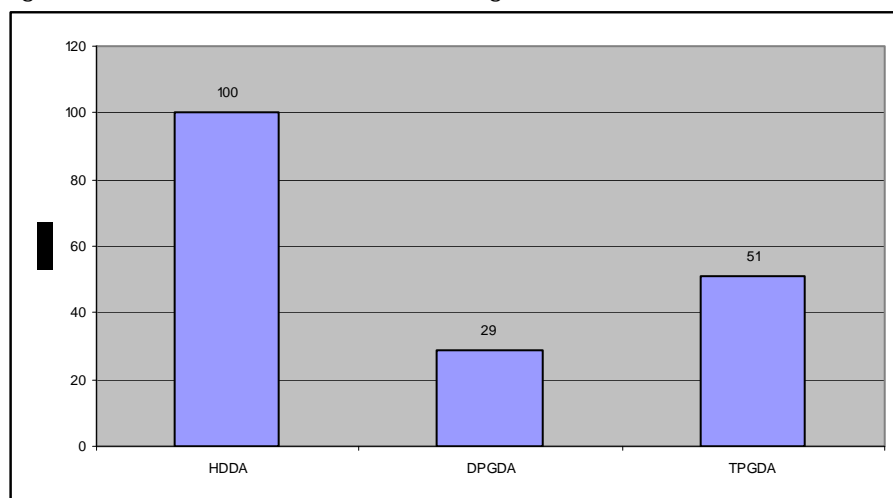
Later, when the furniture varnish is further developed – i.e. achieves its desired technical and commercial properties (curing, gloss, hardness, price, etc.) - chemical analysis could show comparative emission levels from the lacquers after UV curing.

Project results

Besides the review of safety data sheets of approx. 40 monomers/oligomers and binders for UV lacquers, the investigation showed that there were significant differences between the mentioned raw materials' tendency to diffusion after UV curing. For example, the chemical analysis showed that the lacquer manufacturer simply by changing his commercially used monomer HDDDA to DPGDA (Dipropylene diacrylat - CAS 57472-68-1) or TPGDA (Tripropylene glycol diacrylat - CAS 42978-66-5) could reduce emissions significantly, Figure 0-1.

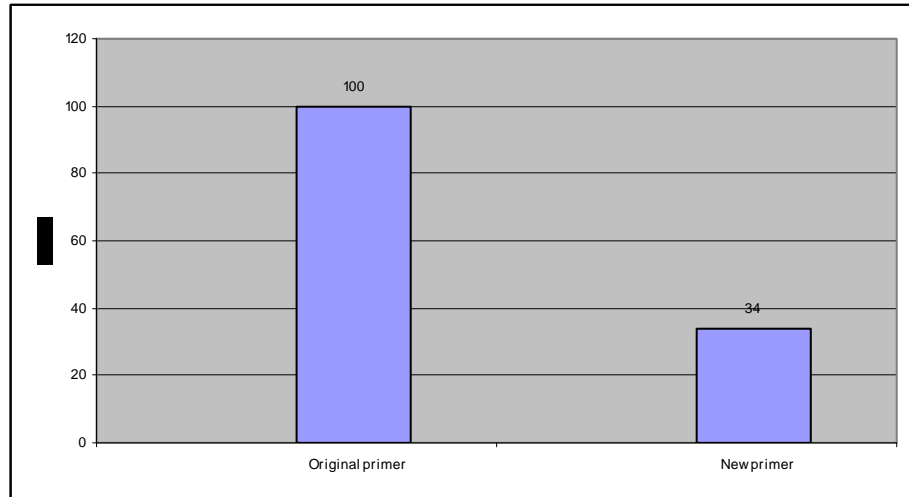
A shift from HDDDA to TPGDA means at the same time a change to acrylates with a higher molecular weight, and thereby to less acute toxic acrylates.

Figure 0-1 Extractable monomer-emission mg/m^2 - indexed



This optimisation - along with a replacement of the used binder - gave a 2 / 3 reduction in the diffusion of a random primer, Figure 0-2.

Figure 0-2 Extractable monomer-emission mg/m² from a furniture primer varnish - indexed



A change in primer - acrylates with much higher molecular weight at the same time means that the acute toxicity of the UV lacquers is reduced.

The monomer and binder replacements could be performed without considerable technical or financial consequences for the varnish manufacturer - and from this - at the end user. Actually, Teknos began the process of changing the composition of their UV-curing coatings to be marketed during the course of the project. This product optimisation process is still ongoing when this project ended.

Even though the final formulation of the UV lacquers was not available when this project ended, all results indicates that the new formulations consists of more pure raw materials, i.e. fewer constituents in the final product. This must be regarded as an advantage, as there is not complete knowledge about the health and environmental properties of the different constituents.

Acrylates are in general regarded as causing sensitisation. Changing to other acrylates does therefore not remove this risk. The results of the project do however, show that the achieved optimisation will lead to less diffusion of monomers from lacquered wooden furniture, and thereby help improve the indoor environment at the end user.

1 Indledning og formål

1.1 Baggrund

Lakker, som hærder ved bestråling med ultraviolet lys, er den væsentligste overfladebehandling i den danske møbelindustri. Alene Teknos A/S fremstillede i 2008 ca. 130.000 kg UV-hærdende grund- og dæklakker. De påføres med valse eller sprøjtning og hærdes herefter i specielle ovne med UV-lys. Lakkernes store fordel er en særdeles hurtig hærkning efter påføring på mindre end 10 sekunder.

Når UV-hærdende lakker anvendes på træ, vil en del af disse lakker trænge ind i træet og således ikke kunne nås af UV-lys og forblive uhærdet. Endvidere kan de efterfølgende lakker indeholde stoffer og bindemidler, som ikke krydsbindes helt ved UV-bestrålingen. Disse uhærdede stoffer kan således senere uhindret diffundere ud af træet og af lakbehandlingen, når møblerne ender hos slutbrugeren.

En af de monomere, som benyttes i UV-lakformuleringer, er HDDA (1,6-hexandioldiakrylat – CAS 13048-33-4). Dette bindemiddel er klassificeret som lokalirriterende med risikosætningerne R36/38 (Irriterer øjnene og huden) og R43 (Kan give overfølsomhed ved kontakt med huden), dvs. det er allergifremkaldende. Uhærdet HDDA kan således afdampe og eksponere forbrugere i boligmiljøet.

HDDA har tidligere optrådt på Miljøstyrelsens Liste over uønskede stoffer fra år 2000, men er pga. ændrede kriterier for optagelse på listen hverken på Listen over uønskede stoffer fra 2004 (Miljøstyrelsen, 2004) eller den nuværende liste fra 2009 (Miljøstyrelsen, 2010).

I den nordiske miljømærkning anses sundhedsbelastningen af allergi- og/eller kræftfremkaldende restmonomerer for at være så stor, at der stilles særskilte krav til det maksimale indhold af restmonomerer i f.eks. miljømærkekriterierne for kemiske byggeprodukter (produktgruppen indeholder bl.a. maling og lak). Her stilles blandt andet krav om et maksimalt indhold på 100 ppm restmonomer, som er klassificeret som meget giftigt, giftigt eller sundhedsskadeligt. (Nordisk Miljømærkning, 2008)

Ifølge den nordiske SPIN database, blev der brugt i alt 65,8 tons HDDA i 2007 i Danmark. Heraf blev næsten halvdelen – 31,8 tons anvendt til fremstilling af maling og lakker. (SPIN, 2009)

1.2 Formål

Formålet med projektet var at fjerne eller kraftigt reducere diffundérbare stoffer i UV-hærdende grundlakker til møbler og hermed formindske udledningen af allergifremkaldende stoffer i boligmiljøet. Den primære komponent, som arbejdet har været koncentreret om, var HDDA.

Et sekundært formål var at lade projektets resultater danne basis for udvikling af en helt ny serie af UV-møbellakker til møbelfabrikerne og til eksport.

2 Teknos: Eksisterende teknologi og produkter

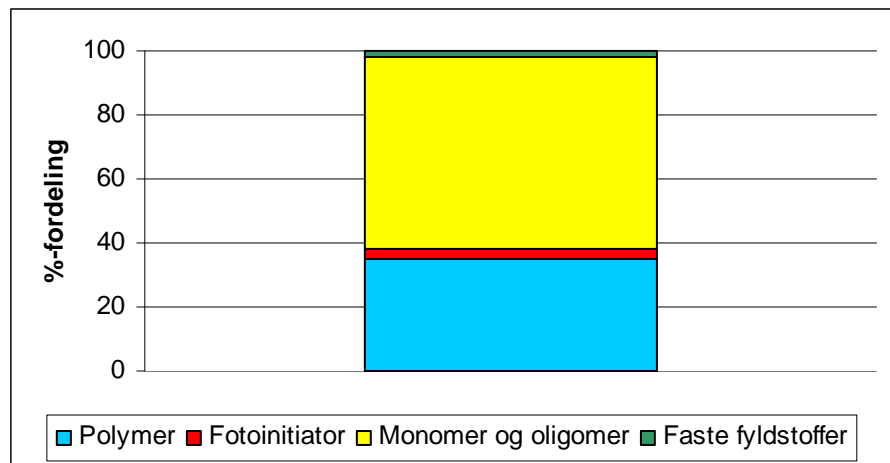
2.1 Sammensætningen af en typisk UV-GRUNDLAK

En UV-hærdende grundlak til møbellakering består i dag typisk af følgende (Slark & Simo, 2009):

- 30-95 % polymer (f.eks. akrylater)
- 5-40 % oligomer
- 5-40 % monomer
- 0,1-10 % fotoinitatorer
- Eventuelle fyldstoffer (organisk eller uorganisk)
- Andre additiver såsom ultraviolette absorbanter, lysstabilisatorer, blødgørere, pigmenter, befugtningsmidler osv.

Figur 2-1 viser en typisk sammensætning:

Figur 2-1 Typisk UV-hærdende grundlak med 60 % monomer/oligomer og 35 % polymer.



En polymer er en naturlig eller syntetisk forbindelse med høj molekylvægt, der er dannet af op til flere milliarder identiske eller i hvert fald sammenlignelige enheder (monomer). En oligomer er en polymer, der består af få monomerer, typisk under 20. Mængden af monomer og oligomer anvendes til at regulere lakkens viskositet: Jo højere indhold af polymer, des højere viskositet.

En fotoinitator er et stof, som ved absorption af lys genererer en reaktivt ion eller radikal, der starter en kemisk reaktion og herved bliver forbrugt.

2.2 UV-grundlakkens egenskaber

For at få en forståelse af de ved projektets begyndelse eksisterende UV-hærdende grundlakker til møbler, er det nødvendigt at vide, hvilke egenskaber der karakteriserer en god primer (grunder med forseglingssegenskaber):

- God vedhæftning til substratet.
- Hurtig hærdning.
- Lav viskositet ved påføring ved sprøjtning.
- Gode slibeegenskaber.
- God bund for toplakken.

For at få en dybere forståelse af egenskaberne gennemgås de nedenfor.

God vedhæftning til substratet giver næsten sig selv, nemlig at den hæfter godt på emnet, som skal lakeres.

Hurtig hærdning kan være ønsket af flere grunde. Blandt andet fordi primeren ikke skal trænge for dybt ind i træet, hvor den ikke kan nås af UV-lyset under hærdningen. Men en hurtig hærdning kan også være ønskelig af hensyn til at få det til at passe sammen med det øvrige produktionssetup.

Lav viskositet i forbindelse med sprøjtevarer. En lak, som skal bruges i industrielle sprøjteanlæg, skal have en lav viskositet for at kunne sprøjtes jævnt på emnet. Det medfører, at det relative indhold af monomer og oligomer i lakken bør være højt – eksempelvis kan det udgøre 60 % af den totale laksammensætning (Fig. 1). Men en høj koncentration af monomeren i UV-lakken er uønsket, fordi dens lavviskose sammensætning nemmere kan fordampe og skabe miljømæssige belastninger.

Gode slibeegenskaber. For at kunne fjerne eventuel trærejsning som kan forekomme, når træet fugtes op af grundlakken, er det ønskeligt, at lakken er let at slibe i. Dvs. det er vigtigt at lakken ikke er termoplastisk og sætter sig i sandpapiret under slibningen.

God bund for toplakken. Med dette menes, at grundlakken skal have en sådan beskaffenhed, at toplakken kan hæfte på den, samt at den skal fremstå glat og jævn efter slibning, således at det færdige emne får en pæn og ensartet overflade.

2.3 Udvikling af Teknos' eksisterende produkter

Ved udviklingen af de eksisterende grundlakker i Teknos' produktsortiment er der lagt vægt på de opstillede krav. Teknos arbejder med at tilpasse hærdningshastigheden og egenskaberne ved at vælge de rigtige bindemidler og reaktive monomere i kombination med fotoinitiatorerne. Samtidig er det vigtigt at få den rigtige viskositet, således at produktet kan sprøjtes. Hvis ikke de flydende komponenter giver lakken gode slibeegenskaber efter hærdning, tilsættes desuden faste fyldstoffer, f.eks. talkum.

Ved udviklingen af Teknos' eksisterende UV-lak sortiment kom kravet til dokumentation af ekstraherbare (diffundérbare) stoffer oprindeligt ikke fra kunderne, og derfor har dette hidtil ikke været en parameter i forbindelse med udviklingen. Men Teknos har udført forskellige kemiske og mekaniske test som sikrede, at grundlakkernes ovennævnte egenskaber var tilfredsstillende.

Teknos har dog i de seneste år oplevet et øget miljøkrav til dokumenteret reduktion af diffundérbare stoffer i lakkerne. Denne reduktion er nu blevet væ-

sentlig for udviklingen af nye produktsortimenter og har derfor været den styrende faktor i dette projekt.

3 Identifikation af alternative råvarer

Ved identifikation af de alternative råvarer, er det vigtigt at tage udgangspunkt i de negative egenskaber i det nuværende produkt og specifikt dets emissions-egenskaber.

Derfor er projektets undersøgelser i første omgang koncentreret om lakmatri-
cen og specielt omkring monomererne og oligomerene, da det er dem, som
indeholder flest diffundérbare stoffer. Der er selvfølgelig også en indvirkning
fra bindemidlerne, da de ofte er tyndet med monomer for at opnå en viskosi-
tet, der gør dem lettere at håndtere. Derudover kan der også være en indvirk-
ning fra fotoinitiatoren. Imidlertid indgår den med en langt mindre procent-
andel i formuleringen end bindemiddel, oligomer og monomer, og derfor er
fotoinitiatorerne ikke medtaget i undersøgelserne.

Projektet har således fokuseret på bindemidler, monomer og oligomer og sam-
spillet imellem disse.

3.1 Udvælgelse af alternative råvarer

For at få så mange råvarer som muligt med i projektet blev der taget kontakt
til leverandører af UV bindemidler, oligomer og monomer. De blev præsen-
teret for projektets formål og blev opfordret til at sende prøver af de af deres
råvarer, som kunne opfylde kravene om et lavt indhold af diffundérbare stof-
fer i den færdige lakfilm.

Følgende otte råvareleverandører leverede prøver til projektet:

- Sartomer
- Eternal
- Rahn
- PC-Resin
- BASF
- Ashland
- Cytec
- Jobachem AGI Corporation

I alt blev følgende råvarer undersøgt og afprøvet:

- 1 accelerator (initiator)
- 14 bindemidler
- 4 bindemidler, amin modificeret
- 3 bindemidler med initiator
- 13 monomere
- 1 monomer med additiv
- 2 oligomere

3.2 "Sortering" i de alternative råvarer

For at vurdere de råvarer som leverandørerne fremsendte, blev der først foretaget en miljø- og sundhedsscreening af dem, for at se om det af den vej var muligt at finde nogle, som giver en mindre risiko for ekstraherbare stoffer i den færdige lak end de nuværende (denne miljø- og sundhedsscreening er beskrevet nærmere i kapitel 4). Derudover blev der i miljø- og sundhedsscreeningen også set på, om nogle af de alternative råvarer er mere eller mindre giftige og derfor allerede skulle kasseres før de indledende afprøvninger.

Efter miljø- og sundhedsscreeningen blev monomererne, oligomerene og bindemidler testet i en kendt lakblanding med henblik på at måle, hvor stor en mængde, der kan ekstraheres ud af den færdige film. Metoden, der er anvendt til bestemmelse af ekstraherbare stoffer, er IOS-TM-0002 (IKEA Specification, 2006). Metode og resultater er nærmere beskrevet i kapitel 5.

Metoden blev valgt, fordi IKEA har en velrenommeret kvalitetskontrol og præ-kvalificeringsprocedure i deres indkøbsorganisation og er en af møbelindustriens største kunder.

4 Screening af alternative råvarer

I dette kapitel præsenteres miljø- og sundhedsscreeningen af de alternative råvarer til UV-hærdende lakker. Formålet med screeningen var at vurdere, om de udvalgte alternativer var miljø- og sundhedsmæssigt bedre end de eksisterende produkter, før der blev udført en teknisk afprøvning (ekstraktionsanalyse).

Ifølge EU's liste over farlige stoffer er HDDA – en af de monomere, der i dag benyttes i UV-hærdende lakker – klassificeret som lokalirriterende med risikosætningerne R36/38 (Irriterer øjnene og huden) og R43 (Kan give overfølsomhed ved kontakt med huden), dvs. det er allergifremkaldende. Uhærdet HDDA kan således afdampe og eksponere forbrugere i boligmiljøet. LC_{50} -værdier for fisk tyder på, at HDDA er giftig for vandlevende organismer, men stoffet er let biologisk nedbrydeligt og ser ikke ud til at bioakkumulere.

Det har været hensigten med projektet at foretage produktformuleringen af de nye UV-hærdende lakker baseret på resultaterne af miljø- og sundhedsscreeningen for hermed at kunne udvælge de mest miljø- og sundhedsvenlige alternativer til test. Indenfor Arbejdsmiljøloven ligger der desuden regler vedrørende substitution, der foreskriver, at der skal substitueres til alternativer, der er ufarlige eller mindre farlige for sikkerhed og sundhed.

Der blev derfor foretaget en screening af miljø- og sundhedsegenskaberne af alternative råvarer, som blev vurderet til at være relativt mindre emitterende. På baggrund af denne screening blev der udvalgt en række alternativer til de tekniske afprøvninger. Der er i screeningen fokuseret på monomere, oligomere og bindemidler og alternativer til disse. Ved udskiftning af nogle råvarer kan der dog være behov for at ændre formuleringen på lakken, f.eks. af hensyn til viskositet og hærdeegenskaber. Derfor kan screeningen kun bruges til at give en indikation af miljø- og sundhedsprofilen for det samlede produkt. En mere detaljeret miljø- og sundhedsmæssig vurdering af de bedste afprøvede forsøgslakker er derfor nødvendig til sidst for at få en endelig vurdering af eventuelle forbedringer.

I screeningen - og i projektet i øvrigt - indgår ikke økonomiske overvejelser.

4.1 Miljø- og sundhedsscreening

På baggrund af identifikationen af alternative bindemidler og monomere/oligomere er der foretaget en screening af de miljø- og sundhedsmæssige effekter med henblik på at udelukke eventuelle miljø- eller sundhedsfarlige alternativer fra en afprøvning og senere industriel anvendelse. Tabel 4-1 og

Tabel 4-2 er en oversigt over hvilke alternative råvarer, der ser ud til at kunne anvendes (identificeret i dette projekt) i stedet. Oversigten tager ikke hensyn til, om det rent faktisk er lykkedes i dette projekt at foretage en effektiv substitution. Om en substitution vil være mulig afhænger f.eks. af kompatibilitet mellem den nye råvare og de øvrige råvarer, de opnåede påføringsegenskaber, lakkens tekniske egenskaber og i sidste ende produktionstekniske hensyn.

Miljø- og sundhedsscreeningen er foretaget på baggrund af umiddelbart tilgængelige data vedrørende miljø og sundhed. Dvs. oplysninger på sikkerhedsdatablade, søgninger i EU's liste over farlige stoffer, i Miljøstyrelsens liste til selvklassificering af farlige stoffer (Miljøstyrelsen, 2001 og 2009), Miljøstyrelsens liste over uønskede stoffer (Miljøstyrelsen, 2010), IARC, samt toksikologiske eller økotoksikologiske data fra forskellige databaser (TOXNET/HSDB, NTP, Ecotox, SRC Environmental Fate Database, IRIS, IUCLID, IPCS).

Der er udelukkende søgt på stoffer identificeret med CAS nummer. Det betyder således ikke, at disse produkter er "godkendte" i screeningen, men blot at en vurdering ikke er mulig på baggrund af de foreliggende informationer.

Tabel 4-1: Oversigt over alternative bindemidler. Miljø- og sundhedsoplysninger

Forsøgs navn	CAS nr.	Indholdsstoffer	Type	Screening sundhed	Screening miljø
B1	Ikke opgivet	Modified Polyetherpolyol acrylate	Bindemiddel	<i>CAS nummer ikke opgivet</i>	<i>CAS nummer ikke opgivet</i>
B2	Ikke opgivet	Modified Polyetherpolyol acrylate	Bindemiddel	<i>CAS nummer ikke opgivet</i>	<i>CAS nummer ikke opgivet</i>
B3	Ikke opgivet	Aminated polyester acrylate (amine modified polyester acrylate)	Bindemiddel	<i>CAS nummer ikke opgivet</i>	<i>CAS nummer ikke opgivet</i>
B4	Ikke opgivet	Aminated polyester acrylate (amine modified polyester acrylate)	Bindemiddel	<i>CAS nummer ikke opgivet</i>	<i>CAS nummer ikke opgivet</i>
B5	28961-43-5	Ethoxylated trimethylolpropane triacrylate	Bindemiddel	Xi; R36. LD50 oral rotte: >2000 mg/kg. Irriterende for øjne.	<i>Ingen oplysninger</i>
	15625-89-5	Trimethylolpropantriacrylate		XI;R36/38 R43; LD50 oral rotte > 5 g/kg, moderat irriterende for hud og øjne.	Vandforurenings-klasse (WKG 2)
B6	Ikke opgivet	Polyetherpolyol, acrylsyreester, umættet	Bindemiddel	<i>CAS nummer ikke opgivet</i>	<i>CAS nummer ikke opgivet</i>
	55818-57-0	4,4'-(1-methylethylidene)bisphenol, polymer with (chlormethyl)oxirane, acrylate		Xi; R43. Sensibiliserende.	<i>Ingen oplysninger</i>
	28961-43-5	Ethoxylated trimethylolpropane acrylate (TMP-EO-Acrylate)		Xi; R36. LD50 oral rotte: >2000 mg/kg. Irriterende for øjne.	<i>Ingen oplysninger</i>
B7	Ikke opgivet	Acrylated resin. Contains trimethylolpropane triacrylate.	Bindemiddel	<i>CAS nummer ikke opgivet</i>	<i>CAS nummer ikke opgivet</i>
B8	Ikke opgivet	Acrylated resin. Contains trimethylolpropane triacrylate.	Bindemiddel	<i>CAS nummer ikke opgivet</i>	<i>CAS nummer ikke opgivet</i>
B9	Ikke opgivet	Acrylated resin. Contains trimethylolpropane triacrylate.	Bindemiddel	<i>CAS nummer ikke opgivet</i>	<i>CAS nummer ikke opgivet</i>
B10	Ikke opgivet	Acrylated resin	Bindemiddel	<i>CAS nummer ikke opgivet</i>	<i>CAS nummer ikke opgivet</i>

Forsøgs navn	CAS nr.	Indholdsstoffer	Type	Screening sundhed	Screening miljø
B11	Ikke opgivet	Polyol acrylate (acrylated resin)	Bindemiddel	<i>CAS nummer ikke opgivet</i>	<i>CAS nummer ikke opgivet</i>
	42978-66-5	1-methyl-1,2-ethanediyl bis(oxy(methyl-2,1-ethanediyl)) diacrylate; tripropyleneglycol diacrylate		XI;R36/37/38 R43 N;R51/53 ; LD50 oral rotte: 6200 mg/kg	<i>Ingen oplysninger</i>
B12	Ikke opgivet	Acrylated resin	Bindemiddel	<i>CAS nummer ikke opgivet</i>	<i>CAS nummer ikke opgivet</i>
	Ikke opgivet	Phosphites		<i>CAS nummer ikke opgivet</i>	<i>CAS nummer ikke opgivet</i>
B13	Ikke opgivet	Aliphatic epoxy di-acrylate / epoxy acrylate resin	Bindemiddel	<i>CAS nummer ikke opgivet</i>	<i>CAS nummer ikke opgivet</i>
B14	Ikke opgivet	Tetra-functional polyester acrylate / polyester acrylate	Bindemiddel	<i>CAS nummer ikke opgivet</i>	<i>CAS nummer ikke opgivet</i>
B15	Ikke opgivet	Amine modified polyether acrylate	Bindemiddel, amin modificeret	<i>CAS nummer ikke opgivet</i>	<i>CAS nummer ikke opgivet</i>
B16	Ikke opgivet	Amine modified polyether acrylate	Bindemiddel, amin modificeret	<i>CAS nummer ikke opgivet</i>	<i>CAS nummer ikke opgivet</i>
B17	Ikke opgivet	Acrylated resin. Contains trimethylolpropane triacrylate.	Bindemiddel	<i>CAS nummer ikke opgivet</i>	<i>CAS nummer ikke opgivet</i>
B18	Ikke opgivet	Acrylated resin	Bindemiddel	<i>CAS nummer ikke opgivet</i>	<i>CAS nummer ikke opgivet</i>
B19	Ikke opgivet	Urethane acrylate resin	Bindemiddel, m. initiator	<i>CAS nummer ikke opgivet</i>	<i>CAS nummer ikke opgivet</i>
	4986-89-4	Pentaerythritol etraacrylate		XI;R36/38 R43	<i>Ingen oplysninger</i>
	57472-68-1	Dipropylene glycol diacrylate		Xi; R41, R38, R43, LD50 oral rotte 4600 mg/kg, MST selvkl.: R43	LD50 fish (96h): 2,15-4,64 mg/l. LogPow = 1,68-2,47.
	28961-43-5	Trimethylolpropane ethoxylate triacrylate		Xi; R36. LD50 oral rotte: >2000 mg/kg. Irriterende for øjne.	<i>Ingen oplysninger</i>
B20	28961-43-5	Trimethylolpropane ethoxylate triacrylate	Bindemiddel, m. initiator	Xi; R36. LD50 oral rotte: >2000 mg/kg. Irriterende for øjne.	<i>Ingen oplysninger</i>
	106-91-2	2,3-Epoxypropyl methacrylate		XN;R20/21/22 XI;R36/38 R43; LD50 oral rotte = 0,29 g/kg, vil svie hud og øjne, hudsensibiliserende, reproductionsskadeligt, ingen teratogene effekter, muligt genotokisk, Ames test positive (mutagent)	Let bioned-brydeligt, lavt bioakkumulerende potentiale log Pow = 0,96, LC50 14d fisk = 1,9 mg/l. Halveringstid i luft 19 timer. Meget høj mobilitet i jord.
	15625-89-5	Trimethylolpropane triacrylate		XI;R36/38 R43; LD50 oral rotte > 5 g/kg, moderat irriterende for hud og øjne.	Vandforurenings-klasse (WKG 2)
B21	15625-89-5	Trimethylolpropane triacrylate	Bindemiddel, m. initiator	XI;R36/38 R43; LD50 oral rotte > 5 g/kg, moderat irriterende for hud og øjne.	Vandforurenings-klasse (WKG 2)
	106-91-2	2,3-Epoxypropyl methacrylate		XN;R20/21/22 XI;R36/38 R43; LD50 oral rotte = 0,29 g/kg, vil svie hud og øjne, hudsensibiliserende, reproductionsskadeligt, ingen teratogene effekter, muligt genotokisk, Ames test positive (mutagent)	Let bioned-brydeligt, lavt bioakkumulerende potentiale log Pow = 0,96, LC50 14d fisk = 1,9 mg/l. Halveringstid i luft 19 timer. Meget høj mobilitet i jord.

Tabel 4-2: Oversigt over alternative monomere/oligomere. Miljø- og sundhedsoplysninger

Forsøgsnavn	CAS nr.	Indholdsstoffer	Type	Screening sundhed	Screening miljø
A1	Ikke opgivet	Reactive amine additive /acrylated amine	Accelerator (initiator)	<i>CAS nummer ikke opgivet</i>	<i>CAS nummer ikke opgivet</i>
M1	39420-45-6	Polypropylene glycol monomethacrylate	Monomer	Xi; R36/38. Irriterende for hud og øjne.	<i>Ingen oplysninger</i>
M2	30145-51-8	Hydroxypivalylhydroxypivalate diacrylate	Monomer	MST selvkl.: R43	<i>Ingen oplysninger</i>
M3	28961-43-5	Ethoxylated trimethylolpropane triacrylate	Monomer	Xi; R36. LD50 oral rotte: >2000 mg/kg. Øjenirriterende.	<i>Ingen oplysninger</i>
M4	51728-26-8	Ethoxylated (5) pentaerythritol tetraacrylate	Monomer	Xi; R36. Langvarig eller gentagen eksponering af huden kan forårsage allergiske reaktioner i visse tilfælde. Ifølge AGI Corp. Datablad fundet på Internettet, er produktet mærket R41 Fare for alvorlig øjenskade.	<i>Ingen oplysninger</i>
M5	64401-02-1	Ethoxylated (4) bisphenol A diacrylate	Monomer	Xi; R36. Langvarig eller gentagen eksponering af huden kan forårsage allergiske reaktioner i visse tilfælde. Ifølge AGI Corp.: Lav hud irritation.	<i>Ingen oplysninger</i>
M6	57472-68-1	Dipropylene glycol diacrylate	Monomer	Xi; R41, R38, R43, LD50 oral rotte 4600 mg/kg, MST selvkl.: R43	LD50 fisk (96t): 2,15-4.64 mg/l. LogPow = 1,68-2,47.
M7	84170-74-1	Propoxylated (2) neopentyl diacrylate	Monomer	Xi; R36. Langvarig eller gentagen eksponering af huden kan forårsage allergiske reaktioner i visse tilfælde. Ifølge AGI Corp.: Lav hud irritation.	<i>Ingen oplysninger</i>
M8	28961-43-5	Ethoxylated (3) trimethylolpropane triacrylate	Monomer	Xi; R36. LD50 oral rotte: >2000 mg/kg. Irritating to eyes.	<i>Ingen oplysninger</i>
M9	7328-17-8	2-(2-ethoxyethoxy)ethylacrylate (EOEOEA)	Monomer/additiv	Xn; R21, R22, R38, R41, R43	N;R51/53
	52628-03-2	2-hydroxyethyl methacrylate phosphate		Xi; R38, R41	<i>Ingen oplysninger</i>
M10	Ikke opgivet	Epoxy acrylate oligomer	Oligomer	<i>CAS nummer ikke opgivet</i>	<i>CAS nummer ikke opgivet</i>
M11	28961-43-5	Ethoxylated trimethylolpropane triacrylate	Oligomer	Xi; R36. LD50 oral rotte: >2000 mg/kg. Irriterende for øjne.	<i>Ingen oplysninger</i>
M12	13048-33-4	1,6-hexandioldiacrylat	Monomer	XI;R36/38 R43, LD50 oral rotte: > 2000 mg/kg. Lokalirriterende. Some acrylates are embryotoxic.	LC50 fisk 96 h: 1-10 mg/l. Let biologisk nedbrydelig. Log Pow=2,81.
M13	57472-68-1	Dipropylenglycol diacrylat	Monomer	Xi; R41, R38, R43, LD50 oral rotte 4600 mg/kg, MST selvkl.: R43	LD50 fish (96h): 2,15-4.64 mg/l. LogPow = 1,68-2,47.
M14	42978-66-5	Tripropylenglycol diacrylat	Monomer	XI;R36/37/38 R43 N;R51/53 ; LD50 oral rotte: 6200 mg/kg	<i>Ingen oplysninger</i>
M15	Ikke opgivet	Polyol acrylate (acrylated resin)	Oligomer	<i>CAS nummer ikke opgivet</i>	<i>CAS nummer ikke opgivet</i>
	42978-66-5	1-methyl-1,2-ethanediyl bis(oxy(methyl-2,1-ethanediyl)) diacrylate; tripropyleneglycol diacrylate		Xi;R36/37/38 R43 N;R51/53 ; LD50 oral rotte: 6200 mg/kg	<i>Ingen oplysninger</i>
M16	Ikke opgivet	Isobutylated urea-formaldehyd resin	Oligomer	<i>CAS nummer ikke opgivet</i>	<i>CAS nummer ikke opgivet</i>

Det ses, at mange af alternativerne har samme eller lignende mærkning, dvs. lokalirriterende med R36 "Irriterer øjnene" eller R36/38 "Irriterer øjnene og huden". Enkelte af alternativerne er desuden mærket med R43 "Kan give overfølsomhed ved kontakt med huden" eller der er en anmærkning i sikkerhedsdatabladet a la "Længerevarende eller gentagen eksponering af hud kan forårsage allergiske reaktioner i visse tilfælde". Generelt anses akrylater for at være allergifremkaldende på trods af, at de enkelte akrylater ikke nødvendigvis er klassificeret som sådan (Corazza et al., 2000).

Ifølge Arbejdstilsynet¹ er acrylater som hovedregel mere akut irriterende end de tilsvarende methacrylater, og methacrylaterne er også svagere allergener end acrylaterne. Af denne årsag bør man hvor det er teknisk muligt, f.eks. substituere acrylater med de mere tungtflygtige methacrylater eller mono(meth)acrylater til di- eller tri(meth)acrylater.

Ud fra de tilgængelige oplysninger er der ikke noget, der tyder på, at f.eks. oligomerer skal foretrækkes fremfor monomerer. Mange af alternativerne – hvad enten det er monomerer, oligomerer eller bindemidler – har samme eller lignende miljømæssige egenskaber.

Det har ikke været muligt at finde oplysninger om miljø- og/eller sundhedsmæssige egenskaber for alle alternativer. Især miljøoplysningerne er mangelfulde. På trods af de manglende informationer var det alligevel muligt at udelukke enkelte alternativer på grund af deres miljø- og sundhedsmæssige egenskaber. Det drejer sig om alternativer med følgende indholdsstof, da stoffet er reproduktionsskadeligt, genotoksisk, mutagent og giftigt for vandlevende organismer:

- 2,3-epoxypropyl methakrylat (CAS 106-91-2)

Herudover bør det overvejes at undgå alternativer med følgende indholdsstoffer, da de er giftige for vandlevende organismer.

- Trimethylolpropantriakrylat (CAS 15625-89-5)
- Dipropylene glycol diakrylat (CAS 57472-68-1)
- EOEOEA (2-(2-ethoxyethoxy)ethylakrylat) (CAS 7328-17-8).

Det er dog svært helt at afvise alternativer med disse indholdsstoffer, da det stort set er de eneste stoffer, for hvilke der er fundet oplysninger om de miljømæssige egenskaber. Ingen oplysninger om de miljømæssige egenskaber for de andre alternativer, er nødvendigvis ikke ensbetydende med, at de er "godkendte" eller ikke er skadelige for vandmiljøet.

¹ Korrespondance med Louise Thorup Mark, Arbejdstilsynet.

5 Indledende forsøg/formuleringer

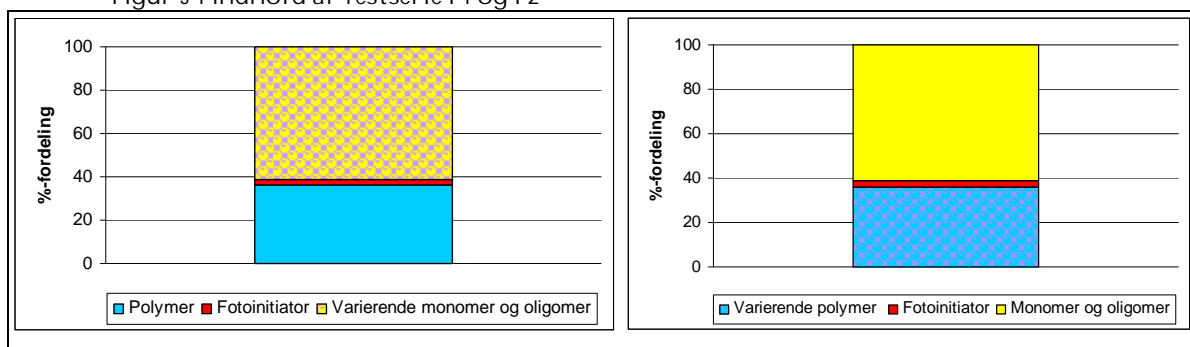
Den indledende miljø- og sundhedsscreening af de alternative råvarer gav ikke et klart billede af om nogle råvarer var mere miljø- og/eller sundhedsvenlige end andre. Nogle enkelte stoffer kunne udelukkes som værende gode alternativer, men ellers var der ikke noget entydigt svar på, hvilke alternativer, der skulle sættes på i det videre forløb. Målet var derfor at finde frem til en lakblanding, som efter hærkning, afgav mindst mulig restmonomer til indeklimaet.

5.1 Metode

Der blev udført to forsøgsrunder, Testserie I og Testserie II, hvor mængden af fri restmonomer efter lakpåføring på bøgetræ og UV-hærkning blev målt. Testserie I bestod igen af to forsøgsrækker:

I Testserie I-1 blev en række monomere og oligomere kombineret med det samme bindemiddel og i Testserie I-2 blev én monomer kombineret med en række bindemidler. Resten af UV-blandingen forblev identisk, Figur 5-1:

Figur 5-1 Indhold af Testserie I-1 og I-2



Testserie I-1
Varierende monomer og oligomer og samme bindemiddel.

Testserie I-2
Varierende bindemiddel og samme monomer/oligomer.

Der er udført forsøg med i alt 18 bindemidler og 13 monomere/oligomere, samt de eksisterende typiske anvendte UV monomere HDDA (1,6-hexandioldiakrylat – CAS 13048-33-4), DPGDA (dipropylenglycol diakrylat – CAS 57472-68-1), og TPGDA (tripropylenglycol diakrylat – CAS 42978-66-5).

Det skal nævnes, at ikke alle bindemidler og monomere/oligomere var fuldt kommercielt tilgængelige og markedsført. Leverandørerne fremsendte også prøver fra deres udviklingsafdelinger. Den kommercielle tilgængelighed blev derfor også en faktor i den endelige udvælgelse.

De i alt 34 forskellige UV-lakblandinger blev påført på et stykke træ i et tyndt lag på 60 µm med applikator, hvorefter det blev hærket ved UV-lys. Efter hærkning blev laklaget skrælet af, og der blev på dette lag analyseret for indhold af ekstraherbar fri monomer (HDDA, DPGDA og TPGDA). Den detaljerede forsøgsbeskrivelse er skildret neden for.

De monomerer/oligomerer og bindemidler med den laveste koncentration af fri ekstraherbar monomer blev udvalgt til anden testrunde, Testserie II, hvor der blev sammensat forskellige kombinationer af monomer/oligomer og bindemidler for at teste, hvilken kombination, der fungerede bedst (dvs. hærdet godt m.m.), og som samtidig havde den laveste koncentration af fri, ekstraherbar monomer.

Specifikt udvalgte seks forskellige bindemidler (to af dem aminmodificerede) og fire forskellige monomerer/oligomerer til Testserie II. Forsøgene i Testserie II blev foretaget på samme måde som i Testserie I.

5.1.1 Forsøgsopstilling og beskrivelse

Til test af restmonomer i UV-lak blev de forskellige nye UV-lak formuleringer påført samme træsort: Ovntørret, høvlet og slebet bøgetræ-paneler i dimensionen 250 x 90 x 20 mm.

For at undersøge træsortens indflydelse udførtes indledningsvist en ekstraktionsanalyse på tre ubehandlede træsorter: Fyr, ask og bøg. Ingen af træsorterne viste rester af monomere.

UV-lak blandingerne blev påført på bøgepanelerne i 6 cm's bredde med en fire-sidet spalteapplikator model **Sheen 1107/60**. Den valgte spalteåbning for alle applikationer var 60 µm, hvilket målt til en påført tør lakmængde svarende til 31-35 g lak/m². Denne lakmængde anbefales af Teknos og møbelproducenterne som højeste mængdestandard for behandling af bøgetræ, når man ønsker en fyldig behandling.

Lakken blev hærdet på en laboratorieforsøgs UV-lampe med transportør model **Efsen Engineering F300S/LT-6**. Lampens effekt var 120W/cm. Fremførehastighed var 15 m/min for alle forsøg med træpaneler.

Inden for 3 timer efter påføringen blev de lakerede bøgepaneler opskåret i stave i bredder på 20 mm, således at stavenes ene langside var helt dækket med lak. Herefter blev den lakerede side skåret fri som tynde lakerede træstrimler i en tykkelse på 2 mm. Efter denne opskæring blev strimlerne skåret igennem på tværs med 20 mm's afstand. Herved blev 2 x 25 stk. "lak-kuponer" i dimensionen 20 x 20 x 2 mm fremstillet. Hver portion med 25 kuponer blev overført til en fordampningskolbe i en ekstraktionsopstilling og overhældt med 100 ml ekstraktionsvæske, hvorefter kuponerne blev dampet i en time ved 120 °C. Efter behandlingen blev kolbens kuponer filtreret fra, skyllet med acetone, og ekstraktet efterfyldt til 100 ml, også med acetone. 2 ml af væsken blev derefter udtaget til GC-analyse.

Ekstraktionsvæsken bestod af 300 mg intern standard (methylheptadecanoat) og 300 mg inhibitor MEHQ (hydroquinon monomethyl ether) - efterfyldt til 1 liter med acetone.

Der blev foretaget dobbeltbestemmelser på alle lakprøver.

Den beskrevne opskærings- og analysemetode følger anvisningerne i IKEA-normen.

5.2 Første forsøgsrunde

For at kunne sammenholde resultaterne af de målte mængder frie monomer i de forskellige blandinger, blev der i første forsøgsrunde holdt én af parametrene fast (dvs. enten fast monomer/oligomer eller fast bindemiddel). På denne måde var det muligt at udvælge de monomere/oligomere eller bindemidler med den laveste mængde uhærdet monomer (fri monomer).

5.2.1 Formulering af testlakker – første testserie

5.2.1.1 Testserie I-1. Formulering af testlak til prøvning af monomer og oligomer

Der blev fremstillet en forholdsvis simpel blanding til testen, som kun indeholdt bindemiddel og fotoinitiator, samt 65% af den monomer eller oligomer, der skulle testes. Blandingen blev sammensat som vist i tabellen herunder.

Tabel 5-1 Standardformuleringer til test af monomer og oligomer

Råvare	%-indhold
Epoxy acrylate oligomer (samme)	30,0%
2-hydroxy-2-methyl-1-phenyl-propan-1-one	5,0%
Monomer/oligomer, der blev testet (varierende)	65,0%

5.2.1.2 Testserie I-2. Formulering af testlak til prøvning af bindemidler

Til test af bindemidlerne er der fremstillet to formuleringer, da nogle bindemidlerne er amin modificeret og derfor kræver en anden formulering. Formuleringen til test af de ikke amin modificerede bindemidler kan ses i Tabel 5-2 herunder.

Tabel 5-2: Standardformuleringen til test af bindemiddel

Råvare	%-indhold
Bindemiddel der skal testes (varierende)	30,0%
2-hydroxy-2-methyl-1-phenyl-propan-1-one	5,0%
DPGDA (samme)	65,0%

De aminmodificerede bindemidler er testet i følgende formulering, Tabel 5-3.

Tabel 5-3 Standardformuleringer til test af aminmodificerede bindemidler

Råvare	%-indhold
Bindemiddel der skal testes (varierende)	30,0%
2-hydroxy-2-methyl-1-phenyl-propan-1-one	2,0%
Benzophenone	3,0%
DPGDA (samme)	65,0%

De tre standardformuleringer skal således først og fremmest illustrere egenemissionen fra de enkelte individuelle bindemidler hhv. monomere/oligomere. Formuleringerne indeholder derfor grundlæggende ikke komponenter, som kan reagere med hinanden og binde eventuelle emitterende monomere.

5.2.2 Analyseresultater – første forsøgsrunde

5.2.2.1 Viskositet og hærkning

I forbindelse med fremstillingen af de forskellige blandinger blev viskositeten for disse også målt. Målingen blev foretaget i en DIN CUP 4 ved 20 °C. Derudover blev blandingerne sammenlignet med Teknos' på det tidspunkt markedsførte UV-sprøjtelakker **Uvilux 1493-11-HY9889 og Uvilux 1490-11-HY3300**. I tabellerne nedenfor kan de forskellige monomere/oligomere og bindemidler ses, samt viskositeten for de forskellige monomer/oligomerblandinger (Testserie I-1). Der målte ikke viskositet på blandingerne med

forskellige bindemidler (Testserie I-2), da den benyttede samme monomer (DPGDA) var særdeles tynd, så alle blandinger var sprøjteegnede.

Tabel 5-4 Testserie I-1. Viskositetsmålinger og hærdeegenskaber på monomer og oligomer blandinger

Betegnelse	Viskositet DIN Cup 4 [sek.]	Hærdning*)
M1	39	#
M2	31	OK
M3	50	OK
M4	104	OK
M5	409	OK
M6	17	OK
M7	23	OK
M8	51	OK
M9	32	OK
M10	335	OK
M11	52	OK
M12	15	OK
M13	18	OK
M14	21	OK
M15	91	OK
M16	416	OK

Note: * 30 mμ appliceret på glas sammen med standarden og UV-hærdet ved 10 m/min..

Hærder dårligt selv ved 5 m/min

Jo højere viskositet jo mindre vil produktet være egnet til sprøjtepåføring, fordi høj viskositet vil kræve en fortynding af den endelige lakformulering. Monomere, som i denne sammenhæng medfører viskositetsværdier over ca. 150 sek./DIN 4, vurderes derfor som ikke egnede og frasorteres til en slutformulering.

Tabel 5-5 Testserie I-2.
Hærdeegenskaber på bindemiddelblandinger

Betegnelse	Hærdning*)
B1	OK
B2	OK
B3	OK
B4	OK
B5	OK
B6	OK
B7	OK
B8	OK
B9	OK
B10	OK
B11	OK
B12	OK
B13	OK

Betegnelse	Hærdning*)
B14	OK
B18	OK

Note: * 30 m μ appliceret på glas sammen med standarden og UV-hærdet ved 10 m/min.

Tabel 5-6 Testserie I-2. Hærdeegenskaber på amin-modificerede bindemiddelblandinger

Betegnelse	Hærdning*)
B15	OK
B16	OK
B17	OK

Note: * 30 m μ appliceret på glas sammen med standarden og UV-hærdet ved 10 m/min.

5.2.2.2 Måling af restmonomer

Der er målt på summen af DPGDA (D) + HDDA (H) + TPGDA (T) emissioner, samt den totale emission. Kolonnen "andre" dækker således over uspecificerede akrylater, som f.eks. akrylsyre og polyethylenglycol-diakrylat.

Tabellerne 5-7 og 5-8 angiver emissionerne fra blandinger med hhv. varierende monomere (Testserie I-1) og varierende bindemidler (Testserie I-2).

Tabel 5-7 Ekstraherbar monomer emission mg/m² med fast bindemiddel og varierende monomere/oligomere

Betegnelse	Sum D+H+T *)	Sum andre**)	Total
M1	Hærder ikke		
M2	342	0	342
M3	228	77	306
M4	37	0	37
M5	25	0	25
M6	2100	0	2100
M7	Hærder ikke		
M8	105	35	140
M9	1957	0	1957
M10	55	0	55
M11	228	68	296
M12	7848	0	7848
M13	2222	62	2284
M14	3994	0	3994
M15	315	0	315
M16	67	0	67

*) Summen af DPGDA+HDDA+TPGDA emissioner

**) Uspecificerede akrylater

Tabel 5-8 Ekstraherbar monomer emission mg/m² med fast monomer/oligomer og varierende bindemidler

Betegnelse	Sum D+H+T*)	Sum andre**)	Total
B1	2450	850	3300
B2	2350	650	3000
B3	3200	450	3650
B4	3150	350	3500
B5	6650	2100	8750
B6	3400	700	4100
B7	4100	1100	5200
B8	5000	1100	6100
B9	2350	450	2800
B10	2350	500	2850
B11	6900	700	7600
B12	3550	500	4050
B13	3200	500	3700
B14	3150	400	3550
B15	3900	600	4500
B16	2950	800	3750
B17	2050	750	2800
B18	3950	450	4400

*) Summen af DPGDA+HDDA+TPGDA emissioner

**): Uspecificerede akrylater

I de to testserier vil de formuleringer med de laveste emissionsværdier være interessante for videre forsøg, men viskositetsmålingerne angivet i tabel 5-4 vil også influere på udvælgelsen. F.eks. kunne blanding M5 være interessant pga. blandingens lave emission på 25 mg/m² (Tabel 5-7), men blandingens høje viskositet på 409 sek. (Tabel 5-4) umuliggør dens praktiske anvendelse.

5.2.2.3 Konklusion

Ud fra de to testserie-målinger blev fire monomer-blandinger udvalgt, som på den ene side havde de laveste viskositeter, men samtidigt også de laveste emissioner: M3, M4, M8 og M5.

Desuden blev de seks bindemiddelblandinger, som havde de laveste emissioner valgt: B9, B17, B10, B2, B1, B4.

Kombinationer af disse indgik i næste forsøgsrunde.

5.2.2.4 Måling på kommercielle lakker

Til sammenligning blev der foretaget tilsvarende målinger af fri ekstraherbar restmonomer på to af Teknos' daværende UV-hærdende møbellakker. Resultaterne er præsenteret nedenfor.

Tabel 5-9 Ekstraherbar monomer emission mg/m² for to af Teknos' daværende produkter

Betegnelse	Navn	Sum D+H+T *	Sum andre**)	Total
Toplak	UVILUX 1490-11 HY3300 clear	600	500	1100
Grundlak	UVILUX 1493-11 HY7257 clear	675	225	900

*) Summen af DPGDA+HDDA+TPGDA emissioner

**): Uspecificerede akrylater

Det ses, at de ved forsøgets start markedsførte lakker ikke opfylder IKEAs emissionsgrænser på maksimalt 800 mg/m². Da forsøgsresultatet blev kendt i 2008, blev lakkerne derfor øjeblikkeligt omformuleret.

5.3 Anden forsøgsrunde

5.3.1 Udvalgelse af monomere/oligomere og bindemidler til Testserie II

5.3.1.1 Monomererne og oligomererne

En almindelig lak påført ved sprøjtning fortyndes med f.eks VOC-holdig cellulosefortynder, men det specielle ved UV-lakker er, at monomeren kan fungere som en råvare, der fortynder UV-lakken, men som også hærdner til et (næsten) ufordampeligt fast stof efter UV-hærdning. Som beskrevet oven for blev monomererne/oligomererne derfor valgt ud fra, hvor meget de bidrog til mængden af ekstraherbare stoffer, men også hvor stor en fortyndingseffekt de havde. Som nævnt blev følgende monomer/oligomer-blandinger valgt:

- M3
- M4
- M8
- M15

5.3.1.2 Bindemidlerne

Bindemidlerne blev udvalgt på baggrund af deres bidrag til ekstrahérbar materiale, således at de bidrog med så lidt som muligt. Ud fra en vurdering af resultaterne blev grænsen for dem sat til 3500 mg/m². Følgende seks bindemidler blev udtaget i den videre test:

- B1
- B2
- B4
- B9*
- B10
- B17*

Bindemidlerne mærket med * er amin-modificerede bindemidler og derfor blev de afprøvet i en speciel formulering, se nedenfor.

5.3.2 Formuleringer i Testserie II

På forhånd kunne det ikke forudsiges, hvor godt de forskellige monomere og oligomere ville fortynde bindemidlerne. Derfor blev en DPGDA-blanding fremstillet, som indeholdt de øvrige råvarer fra formuleringen; og i denne blanding blev forholdet mellem disse øvrige råvarer holdt konstant. DPGDA-blandingen blev benyttet, når viskositeten skulle bringes ned til intervallet 20-28 sek/DIN 4.

Formuleringerne, der blev benyttet til at teste de to typer af bindemidler i kan ses herunder. Bindemidlerne blev kombineret enkeltvis med en monomer/oligomer, dvs. hver eneste af de udvalgte seks bindemidler blev testet med hver af de udvalgte fire monomere/oligomere.

Tabel 5.9. Testserie II. afprøvning af almindelige bindemidler

Formulering 1		DPGDA blanding 1	
Bindemiddel	35,0%	DPGDA	90,0%
Monomer	55,0%	Stabilisator	3,0%
Stabilisator	3,0%	Fotoinitator X	2,0%
Fotoinitator X	2,0%	Fotoinitator Y	5,0%
Fotoinitator Y	5,0%		
DPGDA Blanding 1 til fortynding			

Tabel 5.10. testserie II. afprøvning af amin-modificerede bindemidler

Formulering 2		DPGDA blanding 2	
Bindemiddel	34,0%	DPGDA	88,0%
Monomer	54,0%	Fotoinitator Z	1,0%
Fotoinitator Z	1,0%	Fotoinitator W	2,0%
Fotoinitator W	2,0%	Fotoinitator Q	2,9%
Fotoinitator Q	2,9%	Fotoinitator C	6,1%
Fotoinitator C	6,1%		
DPGDA Blanding 2 til fortynding			

Kombinationerne til Testserie II blev derved:

Tabel 5.12. testserie II. Benyttede kombinationer af bindemidler og monomere/oligomere

Forsøgsnavn	Kombination
II-1	B9+M3
II-2	B9+M4
II-3	B9+M8
II-4	B9+M15
II-5	B17+M3
II-6	B17+M4
II-7	B17+M8
II-8	B17+M15
II-9	B1+M3
II-10	B1+M4
II-11	B1+M8
II-12	B1+M15
II-13	B2+M3
II-14	B2+M4
II-15	B2+M8
II-16	B2+M15
II-17	B4+M3
II-18	B4+M4
II-19	B4+M8
II-20	B4+M15

Forsøgsnavn	Kombination
II-21	B10+M3
II-22	B10+M4
II-23	B10+M8
II-24	B10+M15

Desuden havde Teknos fremstillet et antal forsøgslakker baseret på eksisterende produkter, men hvor man inkluderede erfaringer fra Testrunde I. Disse forsøgslakker – angivet med et referencenummer - blev både påført og analyseret som grundlakker alene eller som fulde laksystemer, dvs. med påført og UV-hærdet grundlak, let mellemslibning og UV-hærdet dæklak:

Tabel 5.13. testserie II. Forsøgslakker fra teknoS

Forsøgsnavn	Grundlak forsøgsnummer	Dæklak forsøgsnummer
II-T1	1399059	Ingen
II-T2	1749809	Ingen
II-T3	1399332	Ingen
II-T4	1399059	1399059
II-T5	1399059	1638066
II-T6	1399059	1770414
II-T7	1749809	1399059
II-T8	1749809	1638066
II-T9	1749809	1770414
II-T10	1399332	1399059
II-T11	1399332	1638066
II-T12	1399332	1770414

5.3.3 Analyseresultater – Testserie II

Efter påføring, UV-hærdning og analyse blev følgende værdier målt:

Tabel 5.12. testserie II. Kombinationer.
Ekstraherbar monomer emission mg/m²

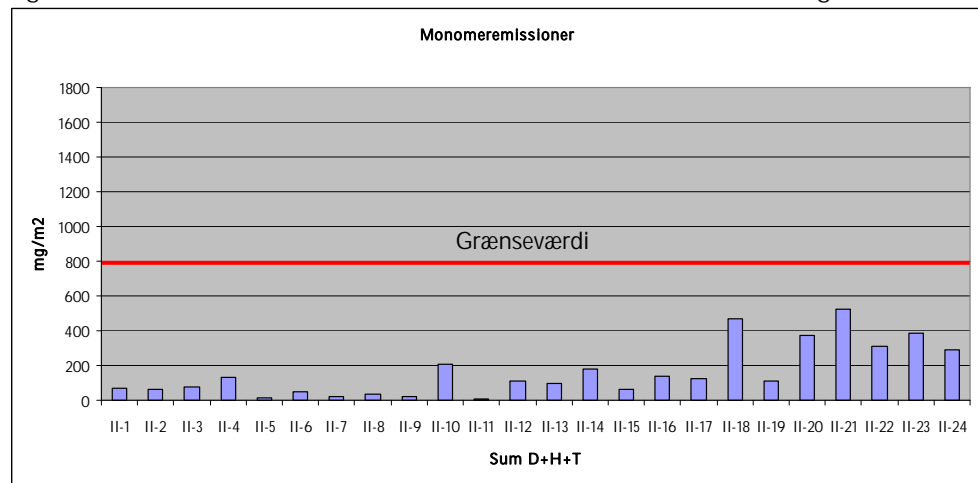
Forsøgsnavn	Sum D+H+T*)
II-1	67
II-2	60
II-3	77
II-4	129
II-5	12
II-6	47
II-7	24
II-8	34
II-9	18
II-10	206

Forsøgsnavn	Sum D+H+T*)
II-11	8
II-12	111
II-13	94
II-14	180
II-15	65
II-16	136
II-17	126
II-18	469
II-19	107
II-20	371
II-21	527
II-22	313
II-23	386
II-24	290

*) Summen af DPGDA+HDDA+TPGDA emissioner

Alle målte værdier ligger under IKEA's fastsatte ekstraktionsgrænse på 800 mg/m², fig. 5-2.

Figur 5-2. testserie II. Kombinationer. Ekstraherbar monomer emission mg/m²



Modsat resultaterne fra Testserie 1 ses, at en optimering af bindemiddel- og monomer/oligomer sammensætningerne kan give emissionsværdier som ligger under tidligere individuelle værdier. Eksempelvis:

Testserie I:	Testserie II:
- B1: 3300 mg/m ²	Kombination II-11:
- M8: 140 mg/m ²	- B1+M8: 8 mg/m ²

De reagerende komponenter i hhv. bindemiddel og monomer/oligomer har ved deres polymerisation – forårsaget af UV-bestrålingen - drastisk begrænset de flygtige stoffer i lakblandingen.

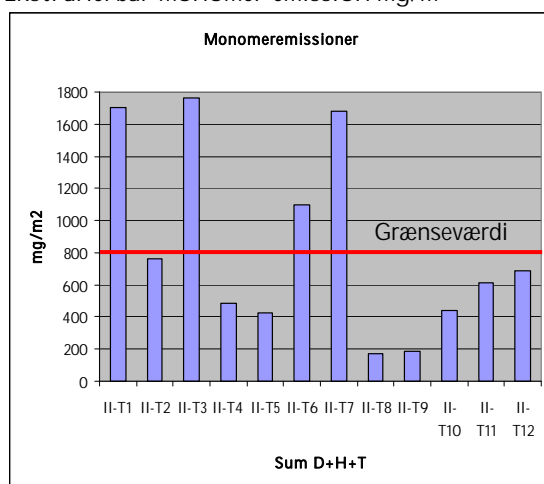
Emissionen fra Teknos' forsøgslakker var:

Tabel 5-10 testserie II. Forsøgslakker fra teknos.
Ekstraherbar monomer emission mg/m²

Forsøgsnavn	Sum D+H+T*)
II-T1	1706
II-T2	764
II-T3	1760
II-T4	483
II-T5	429
II-T6	1095
II-T7	1683
II-T8	169
II-T9	184
II-T10	439
II-T11	614
II-T12	687

Også i dette forsøg ses, at adskillige lakker ligger under den ønskede grænse, fig. 5-3.

Figur 5-3 testserie II. Kombinationer.
Ekstraherbar monomer emission mg/m²



Det skal fremhæves, at de undersøgte lakbehandlinger fra II-T4 til og med II-T12 i modsætning til tidligere består af **to** lag lak. Dette medfører bl.a. at grundlakken bliver UV-belyst to gange. Det har også en indflydelse på emissionen: UV-grundlakken polymeriserer bedre og får derved mindre emission. Eksempelvis:

Testserie II:

- 1 x forsøgslak 1399059:
II-T1: 1706 mg/m²

Testserie II:

- 2 x forsøgslak 1399059:
II-T4: 483 mg/m²

Endvidere har den manglende absorption af det sidste lag lak ind i træet også betydet en bedre lakkhærdning – og dermed også medført reduktion af monomer-emissionen.

5.3.4 Konklusion

Testserie II viser, at de 24 kombinationer af de fra testserie I udvalgte fire monomere/oligomere og seks bindemidler alle havde emissionsgrænser under IKEA's grænseværdi på 800 mg/m^2 for fri ekstraherbar monomer (på det færdige produkt efter UV-hærdning (IKEA Specifications, 2006)), når de blev påført og hærdet én gang. De kunne derfor i princippet alle benyttes at lakere møbler med.

Teknos' forsøgslakker var baseret på resultaterne fra de 24 blandinger samt tidligere kommercielle og tekniske erfaringer inden for UV-lak udvikling. Nogle af lakkerne var også tidligere forsøgsblandinger fra før projektets start. Nogle af dem viste sig ikke at opfylde emissionsgrænsen, f.eks. lakkombination II-T7.

Testserie II viste også, at når der påføres to lag fås helt andre emissioner end hvis der kun påføres et lag – det første lag lak spærrer for yderligere indtrængning i træet fra dæklakken, og de to gange UV-belysning af grundlakken udhærder denne bedre med mindre emissioner til følge.

6 Færdige formuleringer

6.1 Fremstilling af forsøgslakker til kommerciel test. Testserie III

Ud fra resultaterne i Testserie I + II, inklusive resultater fra egne forsøgslakker, valgte Teknos at fremstille prøveproduktioner med følgende kombinationer:

Grundlak III-T1: B18 + M14
Dæklak III-T2: B18 + M4
Dæklak III-T3: B18 + M5

Årsagen til dette valg af bindemiddel og monomere var en vurdering og optimering af følgende egenskaber ved den enkelte laks sammensætning:

- Monomer-emission, bestemt ved Testserie I og II
- Påføringsegenskaber
- Hærdning
- Hårdhed
- Glans
- Transparens ("Dybde" i lakeringen)
- Lagerstabilitet
- Lak-modstandsdygtighed over for dagligt brug, f.eks. spild og varme
- Kommerciel tilgængelighed
- Pris

Disse tre lak-sammensætninger blev benyttet til de efterfølgende storforsøg (fuldskalaforsøg).

7 Fuldskalaforsøg

7.1 Beskrivelse af forsøgene

Forsøgene i kommerciel skala blev udført på Teknos' lakforsøgscenter i Vamdrup. I centret fandtes påførings- og hærdeudstyr svarende til aktuelt benyttede maskiner og anlæg på møbelfabrikkerne, herunder professionelt valse- og sprøjteudstyr. Endvidere fandtes udstyr, som var vigtigt i forsøgssammenhæng, bl.a. nøjagtige vægte og en båndsav til udskæring.

Teknos' ingeniører og laboranter assisterede ved forsøgene og blev ledet af FORCE Technology's laboratortekniker. Den pågældende havde også forestået den praktiske gennemførelse af forsøgene i Testserie I og II.

Laboratorteknikeren havde medbragt bøgetræpaneler af samme type som blev benyttet ved de tidligere forsøg men 10 cm længere (350 x 90 x 20 mm), og al lakering blev udført på disse paneler.

Påføringen af lakkerne blev gennemført som i mange fabriksanlæg: Efter slibning og afstøvning af panelerne påførtes grundlak III-T1 ved valsepåføring i to omgange med UV-hærdning både efter første og andet lag grundlak. Grundlakken blev hærdes således, at den stadig var let klæbrig, før dæklakken blev påført, for at sikre fuld vedhæftning mellem lagene. Den påførte samlede mængde grundlak målte til ca. 44 g/m².

Fire paneler blev derefter udvalgt til påføring af dæklak.

De udvalgte og grundede paneler blev efterfølgende delt i to grupper, og dæklakkerne III-T2 hhv. III-T3 påført ved luftsprøjtning. Herefter blev lakkerne fuldt hærdes i UV-ovnen.

De påførte dæklak-mængder målte til:

III-T2: 38 g/m²

III-T3: 70 g/m².

Umiddelbart efter hærdes blev de fire fuldt lakerede paneler samt to paneler kun med påført grundlak skåret op, og lakkuponerne overført til seks mørke prøveflasker. Herefter kørtes mod analyselaboratoriet i Brøndby, hvor analysen blev indledt maksimalt 3 timer efter påføringen.

7.2 Analyseresultater

Analyserne viste følgende værdier af ekstrahérbar monomere:

Tabel 7-1 testserie III. Fuldskalaforsøg på teknos' testcenter.
Ekstraherbar monomer emission mg/m²

Laksystem	Lakmængde g/m ²	Målte værdier Sum D+H+T*)	Korrigerede værdier Sum D+H+T*)
III-T1, grundlak alene	44	383	305
III-T1 + III-T2, fuldt laksystem	44+38	238	203
III-T1 + III-T3, fuldt laksystem	44+ 70	269	165

*) Summen af DPGDA+HDDA+TPGDA emissioner

De påførte mængder blev korrigeret til lakmængder på 35 g/m², hhv 2 x 35 g/m², for at kunne sammenlignes med de tidligere målinger.

Både de aktuelt målte værdier og de korrigerede værdier ligger under kravet på 800 mg/m² for en fuld lakbehandling. Det ses også, at en ikke helt udhærdet grundlak bidrager med en relativ stor emission, som kan blive op til 50% reduceret ved fuld UV-hærdning.

7.3 Øvrige undersøgelser

De to fulde laksystemer (III-T1+III-T2, samt III-T1+III-T3) blev desuden undersøgt for en normal møbellaks egenskaber, eksempelvis hårdhed og resistens mod spild, jfr. IKEA Test Methods.

Alle krav hertil blev opfyldt.

8 Miljø- og sundhedsvurdering af de mest lovende alternative formuleringer

På baggrund af afprøvningens resultater blev der foretaget en miljø- og sundhedsvurdering af de mest lovende alternativer og dette blev sammenholdt med en miljø- og sundhedsvurdering af de eksisterende formuleringer.

En UV-lak består af en række råvarer, der er blandet sammen. Hver råvare kan stamme fra forskellige leverandører og hver råvare indeholder som oftest flere forskellige stoffer. Det var ikke været muligt at fremskaffe den fuldstændige indholdsrecept på hverken de eksisterende formuleringer eller de nye formuleringer. Miljø- og sundhedsvurderingen er derfor baseret på oplysningerne fra produktsikkerhedsdatabladene for de enkelte indgående råvarer, hvor udelukkende de fareklassificerede stoffer er angivet i sikkerhedsdatabladets punkt 2. Dvs. der er stoffer, der enten ikke var klassificeret som farlige eller stoffer, som af hensyn til fortrolighed af oplysninger ikke var angivet ved deres CAS-nummer på produktsikkerhedsbladet. Disse stoffer indgår således ikke i miljø- og sundhedsvurderingen.

For de daværende to UV-lakkers tilfælde (beskrevet i Tabel 5-9, samt listet nedenfor) indgår der henholdsvis 2 og 4 stoffer, for hvilke, der ikke er angivet noget CAS nummer, men udelukkende en beskrivelse af den væsentligste kemiske gruppe (som f.eks. akrylatpolymer). For de nye formuleringer af UV-lakker, som er resultatet af dette projekt, var der ikke angivet noget CAS nummer for et enkelt af stofferne, men et CAS nummer blev fundet ved søgning på stofnavnet.

Ovenstående betyder, at det ikke var muligt at foretage en fuldstændig sammenligning af de miljø- og sundhedsmæssige egenskaber af de eksisterende UV-lakker kontra de nyudviklede UV-lakker. Men det var dog muligt at komme med nogle indikationer på forskellene.

8.1 Eksisterende formuleringer kontra nye formuleringer

Nedenstående to produkter repræsenterer et UV-lak sortiment, som Teknos ønskede at finde en alternativ løsning til:

- UVILUX 1493 – UV Grundlak
- UVILUX 1490 – UV Dæklak

Deres emissionsegenskaber blev undersøgt i projektet, jfr. Tabel 5.9.

Indholdet af disse to UV-lakker er angivet i nedenstående tabel, dog udelukkende med koncentrationsintervaller af fortroligheds hensyn. I tabellen nedenfor er angivet de stoffer, der skal klassificeres på et sikkerhedsdatablad.

De nyudviklede produkter i dette projekt består af en grundlak og to forskellige UV dæklakker. En del af råvarerne i lakkerne er de samme, men der indgår

forskellige monomerråvarer. I tabellen nedenfor er angivet de anvendte indholdsstoffer.

Tabellen nedenfor indeholder en opstilling af indholdsstofferne i de eksisterende UV-lakker og de nyudviklede UV-lakker. Hvis UV-lakken indeholder stoffet, er der angivet en indholdsprocent i feltet. Indholdsprocenten er angivet ved en procentvis ramme af fortrolighedsmæssige hensyn. Projektgruppen har haft adgang til de præcise indholdsmæssige procenter undervejs i projektperioden, og denne viden indgår i den samlede vurdering.

Som det ses af tabellen indeholder de nyudviklede UV-lakker langt færre indholdsstoffer (råvarer). Det er f.eks. fordi deres påføringsmæssige egenskaber først skal optimeres med små mængder additiver. Med andre ord, så er de nyudviklede UV-lakker ikke endeligt færdigudviklede, men hovedformuleringen er på plads. Der er derfor angivet en række "?" i tabellen nedenfor, der indikerer, at et eller flere af disse stoffer forventes at komme til at indgå i den endelige formulering af UV-dæklakkerne i små mængder (< 1-5 %). Mængderne afhænger af, hvilke mængder, der er behov for, for at opnå f.eks. optimal viskositet i forhold til påføringsmæssige og visuelle (glans, dybde, m.m.) egenskaber.

Nogle af indholdsstofferne går igen i de nyudviklede UV-lakker, men i mindre koncentrationer end i de eksisterende UV-lakker, mens andre er helt nye indholdsstoffer.

De daværende UV-lakker indeholder en lang række fyldstoffer, såsom voks, kalk m.m. (f.eks. viskositetsregulerende midler) i mindre koncentrationer, samt en lang række indholdsstoffer i koncentrationer mindre end 0,1 % i den samlede UV-lak. Disse fyldstoffer og disse indholdsstoffer i koncentrationer under 0,1 % er der ikke foretaget en miljø- og sundhedsvurderingen af i det følgende. Af disse stoffer er det primært phosphitter og nonylphenol, der er af betydning for især miljøvurderingen, da det begge er stoffer, der er meget giftige for vandmiljøet (nonylphenol er bl.a. på Miljøstyrelsens Liste over uønskede stoffer 2009). Stofferne forekommer dog i så små koncentrationer i de eksisterende UV-lakker, at de vurderes at have minimal betydning for den overordnede miljøvurdering. Dog forventes det ikke, at hverken phosphitter eller nonylphenol vil indgå i de endelige formuleringer for de nyudviklede UV-lakker, da disse stoffer har indgået som fyldstoffer i nogle af de råvarer, som de eksisterende UV-dæklak bestod af.

Det forventes, at det primært vil være UV-dæklakkerne, der har behov for eventuelle tilsætninger af fyldstoffer. UV-grundlakken vil ikke nødvendigvis blive tilsat fyldstoffer.

Tabel 8-1 Indholdsstoffer i Teknos' eksisterende UV-lakker + de nyudviklede lakker (ifølge sikkerhedsdatablade)

Indholdsstoffer/Produkt	UVILUX 1493 UV grundlak	UVILUX 1490 UV Dæklak	III-T1 UV grund- lak	III-T2 UV dæklak	III-T3 UV dæklak
Tripropylenglycoldiacrylat (CAS 42978-66-5) (N; Xi; R36/37/38, R43, R51/53)	10-25 %		10-30 %	2,5 - 10 %	2,5 - 10 %
Dipropylenglycoldiacrylat (CAS 57472-68-1) (Xi; R38, R41, R43)	25-50 %	10-25 %			
1,6-hexandioldiacrylat (CAS 13048-33-4) (Xi; R36/38, R43)		10-25 %			
Benzophenon (CAS 119-61-9) (N; R50/53)	2,5 - 10 %	0 - 2,5 %			
2-hydroxy-2-methylpropiophenon (CAS 7473-98-5) (N ; Xn ; R22, R50/53)		2,5 - 10 %		2,5 - 10 %	2,5 - 10 %
Diphenyl(2,4,6-trimethylbenzoyl)phosphinoxid (CAS 75980-60-8) (N ; R51/53)	<1 %	0 - 2,5 %			
Acrylatpolymer (CAS ikke opgivet) (N ; R51/53)		25-50 %			
Acrylatpolymer (CAS ikke opgivet) Ikke klassificeret			50 - 75 %	15-25 %	15-25 %
Bisphenol A Epoxy Diacrylate (acrylated resin) (CAS ikke opgivet (men sandsynligvis 55818-57-0)) (Xi; R36/38, R43)				10-20 %	10-20 %
Ethoxylated (5) pentaerythritol tetraacrylate (CAS 51728-26-8) (Xi; R36)				50-70 %	
Ethoxylated (4) bisphenol A diacrylate (CAS 64401-02-1) (Xi; R36)					50-70 %
Hydroxycyclohexyl-phenyl-keton (CAS 947-19-3) (Xi ; R36)	1-5 %	1-5 %			
Reaktiv tertiær amin (CAS ikke angivet) (R52/53)	5-10 %	1-5 %			
Nonylphenol (CAS 25154-52-3) (Rep3, R62-63, Xn; R22, C; R34, N; R50-53)	<< 0,01 %	<< 0,01 %			
Phosphitter (CAS ikke opgivet) (N ; R50)	< 0,1 %	< 0,1 %			
Xylen (CAS 1330-20-7) (Xn; R20/21, Xi; R38, R10)		< 0,5 %			
2,6-dimethyl-4-heptanon (diisobutylketon) (CAS 108-83-8) (Xi; R10, R37)		<< 0,1 %			
Micronized wax (CAS ikke angivet)		< 1 %		?	?
Amorf silicumdioxid (CAS 7631-86-9)		< 2 %		?	?
Parrafinvoks og carbonhydridvoks (CAS 63231-60-7)		< 2 %		?	?
Calciumcarbonat (CAS 1317-65-3)		1-5 %		?	?
Talc (CAS 14807-96-6)		1-5 %		?	?
Dolomit, calciummagnesiumcarbonat (CAS 16389-88-1)		< 0,5 %		?	?

8.2 Miljø- og sundhedsvurdering af de nævnte enkeltstoffer

Oplysninger til brug for denne miljø- og sundhedsvurdering er søgt fra bl.a. følgende kilder: TOXNET (HSDB), ATSDR, IARC, IRIS, IPCS, ECO-TOX, IUCLID, SRC Environmental Fate Database, EU's liste over farlige stoffer, Miljøstyrelsens vejledende liste til selvklassificering af farlige stoffer (baseret på QSAR-modeller) m.m., samt via generelle søgninger via Internet.

Generelt gælder, at de fleste af de anvendte stoffer ikke er særlig velundersøgte. Det har derfor ikke været muligt at indhente fyldestgørende informationer vedrørende stoffernes miljø- og sundhedsmæssige egenskaber. Det har dog været muligt at indhente en begrænset mængde oplysninger, som derfor ligger til grund for miljø- og sundhedsvurderingen i det følgende.

Stofferne, der beskrives nærmere i det følgende er:

Akrylater – monomere:

- Tripropylenglycoldiakrylat (CAS 42978-66-5), N; Xi; R36/37/38, R43, R51/53
- Dipropylenglycoldiakrylat (CAS 57472-68-1), Xi; R38, R41, R43
- 1,6-hexandioldiakrylat (CAS 13048-33-4), Xi; R36/38, R43

Akrylater:

- Bisphenol A Epoxy Diacrylate (acrylated resin) (CAS ikke opgivet (men sandsynligvis 55818-57-0)), Xi; R36/38, R43
- Ethoxylated (5) pentaerythritol tetraacrylate (CAS 51728-26-8), Xi; R36
- Ethoxylated (4) bisphenol A diacrylate (CAS 64401-02-1), Xi; R36

Fotoinitiatorer:

- Benzophenon (CAS 119-61-9), N; R50/53
- 2-hydroxy-2-methylpropiophenon (CAS 7473-98-5), N; Xn; R22, R50/53
- Diphenyl(2,4,6-trimethylbenzoyl)phosphinoxid (CAS 75980-60-8), N; R51/53
- Hydroxycyclohexyl-phenyl-ke-ton (CAS 947-19-3), Xi; R36

Andre indholdsstoffer:

- Xylen (CAS 1330-20-7), Xn; R20/21, Xi; R38, R10

8.2.1 Akrylater

8.2.1.1 Akrylater generelt

Der findes generelt få data om de miljø- og sundhedsmæssige egenskaber af akrylater.

Sundhed

Den akutte toksicitet af akrylater ser ud til at falde med stigende molekylvægt (HSDB). Sundhedsfaren af akrylater varierer, men de angives som regel til at være sundhedsskadelige eller irriterende (Grafiska Miljörådet, 2002). Dyreforsøg viser, at akrylater generelt er lokalirriterende (HSDB).

Generelt anses akrylater for at være allergifremkaldende på trods af, at de enkelte akrylater ikke nødvendigvis er klassificeret som sådan (Corazza et al.,

2000). Der er i litteraturen rapporteret om adskillige tilfælde af allergiske reaktioner ved arbejde med akrylater, blandt andet i den grafiske industri, men også hos tandlæger (Frost et al, 1992). Der er set både svage, moderate og stærke sensibiliserende egenskaber for forskellige typer af akrylater. Der er dog noget, der tyder på, at de alifatiske akrylater er mere potente kontaktallergener end de aromatiske akrylater (Björkner, 1989).

Der er gennemført en række undersøgelser vedrørende mutagene effekter af akrylater. Ifølge disse undersøgelser ser akrylater ikke ud til at være mutagene. (Christiansen, 1983).

Dyreforsøg har vist fosterskadelig effekt af en række akrylater, men dette har været ved meget høje doser, hvor der samtidigt har været en giftig effekt på moderdyrene. Der foreligger ingen humane data (Christiansen, 1983).

Akrylater er under mistanke for at være kræftfremkaldende. Ethyl akrylat er som den eneste akrylat vurderet af IARC som værende mulig kræftfremkaldende for mennesker (IARC vol 39, 1986), (Arbejds miljø, 2000).

Det vides, at akrylater aldrig kan hærdes 100 % ved brug i UV-lakker og at akrylaterne derfor er i stand til at migrere ud af det UV-lakerede materiale (Arbejds miljø, 2000). Målet er derfor at sikre, at en så lav koncentration som muligt af fri uhærdet akrylat, for derigennem at minimere risikoen for irritationer af hud, øjne og åndedrætsorganer, samt risikoen for allergiske reaktioner.

Miljø

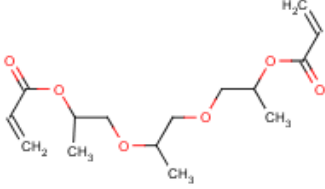
Akrylater kan være miljøfarlige (Grafiska Miljörådet, 2002), men generelt er der meget lidt viden om akrylaternes miljøfarlighed, da de sundhedsmæssige egenskaber af akrylater har været i fokus – især de sensibiliserende egenskaber.

US EPA beskriver på deres hjemmeside, at økotoksiciteten af akrylater afhænger af $\log K_{ow}$. Akrylaterne udviser højest toxicitet ved lavere $\log K_{ow}$, dvs. værdier på < 5 , og det er typisk akrylater med en lav molekylvægt (dvs. < 1000), der udviser miljømæssig bekymring (US EPA Acrylates, 2002).

8.2.1.2 Tripropylenglycol diakrylat (CAS 42978-66-5)

En af de monomere, som benyttes i UV-lakformuleringer, er TPGDA (tripropylenglycol diakrylat – CAS 42978-66-5). Monomere anvendes typisk i UV-lakken til at justere viskositeten, så UV-lakken bliver sprøjtbar.

Identifikation

Kemisk navn	Trippropylenglycol diakrylat
CAS-Nr.	42978-66-5
EINECS Nr.	256-032-2
Bruttoformel	C ₁₅ H ₂₄ O ₆
Molekylstruktur	
Molekylvægt	300,39 g/mol
Synonymer	TPGDA (1-methyl-1,2-ethandiyol)bis[oxy(methyl-2,1-ethandiyol)]diakrylat

Fysisk-kemiske data

Fysisk tilstandsform	Klar farveløs væske	BASF TPGDA
Smeltepunkt	<i>Ingen oplysninger</i>	
Kogepunkt	109 °c ved 0,3 mbar	BASF TPGDA
Damptryk	< 10 ⁻⁵ mbar	BASF TPGDA
Vandopløselighed	0,036 g/100 ml	BASF TPGDA
Octanol-vand fordelingskoefficient (log K _{ow})	Beregnet værdi via QSAR: 1,47	http://www.terrabase-inc.com/sunscreens.html
Bionedbrydelighed	Let nedbrydeligt	IUCLID

Klassificering

EU's liste over farlige stoffer (EU Forordning 1272, 2008)	Xi; R36/37/38, R43, N; R51-53	Irriterer øjnene, åndedrætsorganerne og huden. Kan give overfølsomhed ved kontakt med huden. Giftig for organismer, der lever i vand; kan forårsage uønskede langtidsvirkninger vandmiljøet
Listen over uønskede stoffer (Miljøstyrelsen, 2004 og 2010)	Nej/Nej*	
MST Selvklassificering (Miljøstyrelsen, 2001), (Miljøstyrelsen 2009)	Nej	

* Angiver om stoffet er på Listen over uønskede stoffer fra henholdsvis 2004 og/eller 2010.

Akrylater polymeriseres let under påvirkning af lys, varme eller peroxider. Når akrylater anvendes er de ofte polymeriserede til en vis grad for senere at blive polymeriseret videre til slutproduktet. De rester af akrylater, der ikke polymeriseres til lange kæder (f.eks. den del af en UV-lak, der ikke nås af UV-lyset) er mere aggressive end polymererne. (Grafiska Miljörådet, 2002). Det er derfor vigtigt at f.eks. UV-lakken bliver hærdet ordentligt for at undgå, at der frigives akrylater til arbejdsmiljøet eller som forbrugere kan eksponeres for.

Sundhed

Den akutte toksicitet af akrylater ser ud til at falde med stigende molekylvægt (HSDB). TPGDA har en molekylvægt der ligger i den lavere ende sammenlignet med de andre akrylater, der er vurderet i dette projekt. TPGDA er klassificeret som irriterende for både øjne, åndedrætsorgan og huden, og som allergifremkaldende ved kontakt med huden. Den akutte toksicitet af TPGDA er ifølge sikkerhedsdatablade for stoffet angivet til at være > 5000 mg/kg (oral LD50 rotte). Dvs. lav akut toksicitet.

US EPA beskriver på deres hjemmeside, at akrylater er irriteranter og allergifremkaldende. De angiver desuden, at akut og kronisk toxicitet er mulig ved $\log K_{ow} < 5$, og at kronisk toxicitet er mulig ved $\log K_{ow} < 8$ (US EPA Acrylates, 2002). Dvs. at der med den beregnede $\log K_{ow}$ er mulighed for både akut og kronisk toxicitet for TPGDA.

TPGDA har vist sig at være hudirriterende ved forsøg med kaniner. Der er rapporteret om hudsensibiliserende egenskaber ved dyreforsøg og der er også rapporteret om et enkelt tilfælde af allergiske reaktioner hos mennesker (Bibra, 1991). Ifølge forsøg med marsvin anses TPGDA for at være moderat sensibiliserende (Björkner, 1984).

Der er observeret effekter på centralnervesystemet ved gentagen eksponering via huden hos kaniner (Bibra, 1991).

Der er observeret mutagene aktiviteter (ikke entydige beviser) i cellekulturer, men TPGDA er ikke mutagent ifølge Ames test (Bibra, 1991).

Miljø

TPGDA er klassificeret som værende giftig for vandlevende organismer og med R53, dvs. at stoffet ikke er let nedbrydeligt eller $\log K_{ow} \geq 3$ (dvs. at stoffet er bioakkumulerbart), (BEK 329, 2002). Data fra IUCLID viser imidlertid, at stoffet er et let nedbrydeligt. Der er ikke fundet data for $\log K_{ow}$ for TPGDA, men virksomheden TerraBase Inc., der har udviklet et QSAR program til forudsigelse af sundheds- og miljømæssige egenskaber af stoffer på baggrund af deres struktur, angiver på deres hjemmeside, at $\log K_{ow}$ for TPGDA er beregnet til 1,47, dvs. at stoffet ikke forventes at være bioakkumulerbart (TerraBase, 2004).

US EPA beskriver på deres hjemmeside, at økotoksiciteten af akrylater afhænger af $\log K_{ow}$. Akrylaterne udviser højest toxicitet ved lavere $\log K_{ow}$, dvs. værdier på < 5, og det er typisk akrylater med en lav molekylvægt (dvs. < 1000), der udviser miljømæssig bekymring (US EPA Acrylates, 2002). Baseret på den estimerede $\log Kow$ værdi på 1,43, sammenholdt med den lave molekylvægt, så må TPGDA anses for at udvise en forholdsvis høj miljøfarlighed.

8.2.1.3 Dipropylenglycol diakrylat (CAS 57472-68-1)

En anden af de monomere, som benyttes i UV-lakformuleringer, er DPGDA (dipropylenglycol diakrylat – CAS 57472-68-1). Monomere anvendes typisk i UV-lakken til at justere viskositeten, så UV-lakken bliver sprøjtbar.

Identifikation

Kemisk navn	Dipropylenglycol diakrylat
CAS-Nr.	57472-68-1
EINECS Nr.	260-754-3
Bruttoformel	C ₁₂ H ₁₈ O ₅
Molekylstruktur	
Molekylvægt	242,3 g/mol
Synonymer	Oxybis(Methyl-2,1-Ethandiy)Diakrylat 2-Propenoic acid, oxybis(methyl-2,1-ethanediy) ester Lauryl akrylat DPGDA

Fysisk-kemiske data

Fysisk tilstandsform	Klar farveløs væske	Lookchem.com
Smeltepunkt	<i>Ingen oplysninger</i>	
Kogepunkt	119-121 °C	Lookchem.com
Damptryk	0,0194 mmHg ved 25 °C	SRC PhysProp Database
Vandopløselighed	1,53 g/100 ml 0,0969 g/100 ml ved 25 °C	BASF Laromer DPGDA TDS SRC PhysProp Database
Octanol-vand fordelingskoefficient (log K _{ow})	1,68 1,68-2,47	SRC PhysProp Database MSDS for stoffet
Bionedbrydelighed	<i>Ingen oplysninger</i>	

Klassificering

EU's liste over farlige stoffer (EU Forordning 1272, 2008)	Nej	Men angives på sikkerhedsdatablade som værende: Lokalirriterende Xi; R38, R41, R43, dvs. Irriterer huden Risiko for alvorlig øjenskade Kan give overfølsomhed ved kontakt med huden
Listen over uønskede stoffer (Miljøstyrelsen, 2004 og 2010)	Nej/Nej*	
MST Selvklassificering (Miljøstyrelsen, 2001), (Miljøstyrelsen 2009)	Ja	Xn; Carc3 R40; R43 Mulighed for kræftfremkaldende effekt Kan give overfølsomhed ved kontakt med huden

* Angiver om stoffet er på Listen over uønskede stoffer fra henholdsvis 2004 og/eller 2010.

Generelt er det begrænset med oplysninger, der er fundet for DPGDA. De fleste oplysninger er fundet via sikkerhedsblade for en ren udgave af stoffet.

Sundhed

Dipropylenglycol diakrylat (DPGDA) er ikke akut giftigt, da LD50 værdien for rotter er på 4600 mg/kg legemsvægt (ChemIDplus; BASF Laromer DPGDA, 1997). Den akutte toksicitet af akrylater ser ud til at falde med stigende molekylvægt (HSDB), men DPGDA har en molekylvægt, der ligger i

den lave ende sammenlignet med de akrylater, der er vurderet i dette projekt. DPGDA er således en af de akrylater, der har den højeste akutte giftighed af de akrylater, der er vurderet i dette projekt. På baggrund af den angivne LD50-værdi er DPGDA dog ikke specielt akut giftigt.

DPGDA er irriterende for hud, slimhinder og øjne. Dampene af DPGDA er irriterende for åndedrætsorganet. (BASF Laromer DPGDA).

DPGDA virker sensibiliserende og er også klassificeret med R43 "Kan give overfølsomhed ved kontakt med huden".

US EPA beskriver på deres hjemmeside, at akrylater generelt er irritanter og allergifremkaldende. De angiver desuden, at akut og kronisk toxicitet er mulig ved $\log K_{ow} < 5$, og at kronisk toxicitet er mulig ved $\log K_{ow} < 8$ (US EPA Acrylates, 2002). Dvs. at der med den beregnede $\log K_{ow}$ er mulighed for både akut og kronisk toxicitet for DPGDA.

Miljøstyrelsen har i 2009 udgivet en ny version af den vejledende liste til selvklassificering af farlige stoffer baseret på QSAR. Ifølge den nye liste bør DPGDA klassificeres som sundhedsskadelig med R40 "Mulighed for kræftfremkaldende effekt" og R43 "Kan give overfølsomhed ved kontakt med huden".

Miljø

I og med at octanol-vand fordelingskoefficienten ($\log K_{ow}$) er mindre end 3 forventes DPGDA ikke at være bioakkumulerbart. Der er ikke fundet oplysninger om stoffets bionedbrydelighed. Ifølge et sikkerhedsdatablad for en ren udgave af stoffet er der observeret en LC50 værdi (96 timer) overfor fisk på 2,15-4,64 mg/l, hvilket svarer til en klassificering som R51 "Giftig for organismer, der lever i vand" ifølge BEK 329, 2002.

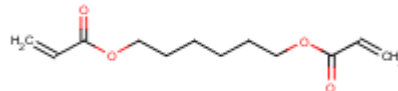
US EPA beskriver på deres hjemmeside, at økotoksiciteten af akrylater afhænger af $\log K_{ow}$. Akrylaterne udviser højest toxicitet ved lavere $\log K_{ow}$, dvs. værdier på < 5 , og det er typisk akrylater med en lav molekylvægt (dvs. < 1000), der udviser miljømæssig bekymring (US EPA Acrylates, 2002). Baseret på den angivne $\log Kow$ værdi på 1,68, sammenholdt med den lave molekylvægt, så må DPGDA anses for at udvise en forholdsvis høj miljøfarlighed.

8.2.1.4 HDDA/1,6-hexandioldiakrylat (CAS 13048-33-4)

En tredje af de monomere, som benyttes i UV-lakformuleringer, er HDDA (1,6-hexandioldiakrylat – CAS 13048-33-4). Monomere anvendes typisk i UV-lakken til at justere viskositeten, så UV-lakken bliver sprøjtbar. HDDA er klassificeret som lokalirriterende med risikosætningerne R36/38 (Irriterer øjnene og huden) og R43 (Kan give overfølsomhed ved kontakt med huden), dvs. det er allergifremkaldende. Uhærdet HDDA kan afdampe og eksponere forbrugere i boligmiljøet.

HDDA har tidligere optrådt på Miljøstyrelsens Liste over uønskede stoffer fra år 2000, men er pga. ændrede krav til stoffernes klassificeringer ikke på den nuværende Liste over uønskede stoffer fra 2009 (2010).

Identifikation

Kemisk navn	1,6-hexandioldiakrylat
CAS-Nr.	13048-33-4
EINECS Nr.	235-921-9
Bruttoformel	C ₁₂ H ₁₈ O ₄
Molekylstruktur	
Molekylvægt	226,3 g/mol
Synonymer	Hexamethylen diakrylat 1,6-Hexamethylen diakrylat Hexanglycol diakrylat HDDA

Fysisk-kemiske data

Fysisk tilstandsform	Klar gul væske	Lookchem.com
Smeltepunkt	6 °C	Lookchem.com
Kogepunkt	295 °C	Lookchem.com
Damptryk	< 0,01 mm Hg ved 20°C	Chemicalbook.com
Vandopløselighed	Uopløselig < 0,01 mg/100 ml ved 18°C	Lookchem.com
Octanol-vand fordelingskoefficient (log K _{ow})	3,08 (estimeret) 2,81 (målt)	HSDB VCI.de
Bionedbrydelighed	Ingen oplysninger	

Klassificering

EU's liste over farlige stoffer (EU Forordning 1272, 2008)	Ja	Xi; R36/38, R43, dvs. Irriterer øjnene og huden Kan give overfølsomhed ved kontakt med huden
Listen over uønskede stoffer (Miljøstyrelsen, 2004 og 2010)	Nej/Nej*	Men var på den tidligere liste over uønskede stoffer i år 2000.
MST Selvklassificering (Miljøstyrelsen, 2001), (Miljøstyrelsen 2009)	Nej	

* Angiver om stoffet er på Listen over uønskede stoffer fra henholdsvis 2004 og/eller 2010.

Sundhed

HDDA er ikke akut giftigt, da LD50 værdien for rotter er på 5.000 mg/kg legemsvægt (HSDB; VCI HDDA, 2008b). Den akutte toksicitet af akrylater ser ud til at falde med stigende molekylvægt (HSDB). HDDA har den laveste molekylvægt sammenlignet med de akrylater, der er vurderet i dette projekt. HDDA er således en af de akrylater, der har den højeste akutte giftighed af de akrylater, der er vurderet i dette projekt (selvom LD50 værdien for rotter stadig indikerer en lav akut giftighed). Den akutte giftighed gennem huden (forsøg med kaniner) er lav (Bibra, 1990).

HDDA er klassificeret som værende irriterende for øjne og huden. Der er rapporteret om alvorlige hudirritationer hos mennesker og forsøg med mar-

svin indikerer moderate til stærke sensibiliserende egenskaber for HDDA (Bibra, 1990), (Björkner, 1984).

Der er rapporteret om flere tilfælde af allergiske hudreaktioner blandt personer, der via deres arbejde udsættes for HDDA (HSDB). HDDA er da også klassificeret med R43 "Kan give overfølsomhed ved kontakt med huden".

US EPA beskriver på deres hjemmeside, at akrylater er irriterende og allergifremkaldende. De angiver desuden, at akut og kronisk toxicitet er mulig ved $\log K_{ow} < 5$, og at kronisk toxicitet er mulig ved $\log K_{ow} < 8$ (US EPA Acrylates, 2002). Dvs. at der med den beregnede $\log K_{ow}$ er mulighed for både akut og kronisk toxicitet for HDDA.

Dyreforsøg med rotter viser, at nogle akrylater er embryotoksiske, dvs. giftige overfor fostre. Effekten ses imidlertid ved en dosis af monomeren, der er væsentlig højere end den dosis, der forventes at forekomme i arbejdsmiljøet. (HSDB). Upublicerede studier viser ikke tegn på reproduktionsskadelige effekter, når gravide rotter var eksponeret via huden eller tegn på kræftfremkaldende effekter når hanmus var eksponeret via huden. (Bibra, 1990).

HDDA er ikke mutagen ifølge Ames test (TOXLINE; VCI HDDA, 2008b).

Miljø

Der er observeret en LC50 værdi (96 timer) overfor fisk (*Leuciscus idus*) på 1-10 mg/l, hvilket svarer til en klassificering som R51 "Giftig for organismer, der lever i vand" ifølge BEK 329, 2002 (VCI HDDA, 2008a). HDDA er let nedbrydelig i miljøet ifølge OECD kriterierne (VCI HDDA, 2008b). HDDAs $\log K_{ow}$ ligger omkring 3 (estimeret værdi over 3, målt værdi under 3), hvilket tyder på, at HDDA ikke er bioakkumulerbart.

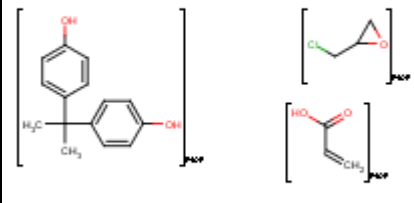
US EPA beskriver på deres hjemmeside, at økotoksiciteten af akrylater afhænger af $\log K_{ow}$. Akrylaterne udviser højest toxicitet ved lavere $\log K_{ow}$, dvs. værdier på < 5 , og det er typisk akrylater med en lav molekylvægt (dvs. < 1000), der udviser miljømæssig bekymring (US EPA Acrylates, 2002). Baseret på den angivne $\log Kow$ værdi på omkring 3, sammenholdt med den lave molekylvægt, så må HDDA anses for at udvise en forholdsvis høj miljøfarlighed.

8.2.1.5 Bisphenol A Epoxy Diakrylat (CAS 55818-57-0)

Bisphenol A Epoxy Diakrylat er en af de akrylater, der anvendes i de nye lakformuleringer.

Hverken stofnavn eller CAS nummer er opgivet på sikkerhedsdatabladet for denne råvare. Af andet materiale fra firmaet er det dog beskrevet, at råvaren indeholder en Bisphenol A epoxy diakrylat. Ved søgningen på Internettet fremkommer CAS nummeret 55818-57-0 for denne forbindelse, hvilket i det følgende er blevet anvendt til søgning efter miljø- og sundhedsmæssige data for stoffet sammen med stofnavnet "Bisphenol A epoxy diakrylat".

Identifikation

Kemisk navn	Bisphenol A epoxy diakrylat
CAS-Nr.	55818-57-0
EINECS Nr.	NLP No. 500-130-2
Bruttoformel	$C_{21}H_{25}ClO_5$ $(C_{15}H_{16}O_2 \cdot C_3H_5ClO) \cdot x \cdot C_3H_4O_2$
Molekylstruktur	
Molekylvægt	392,87 g/mol
Synonymer	Bisphenol A diglycidyl diakrylat Bisphenol A propoxylat diakrylat Bisphenol A-epichlorohydrin akrylat AED 60 4,4'-(1-methylethyliden)bis-phenol, polymer med (chlor-methyl)oxiran, akrylat 4,4'-Isopropylidendiphenol, oligomerisk reaktionsprodukt med 1-chlor-2,3-epoxypropan, ester Med en akrylsyre

Fysisk-kemiske data

Fysisk tilstandsform	Gennemsigtig væske	Agisyn MSDS
Smeltepunkt	<i>Ingen oplysninger</i>	
Kogepunkt	400,8 °C ved 760 mm Hg	Lookchem
Damptryk	Lav flygtighed (<i>damptryk ikke fundet</i>)	Sartomer CN104 MSDS
Vandopløselighed	Uopløseligt	Agisyn MSDS
Octanol-vand fordelingskoefficient (log K_{ow})	<i>Ingen oplysninger</i>	
Bionedbrydelighed	<i>Ingen oplysninger</i>	

Klassificering

EU's liste over farlige stoffer (EU Forordning 1272, 2008)	Nej	Er set i sikkerhedsdatablade klassificeret som Xi; R36/38, R43 eller som Xi; R36/37/38, dvs. Irriterer øjnene og huden Irriterer øjnene, åndedrætsorganerne og huden
Listen over uønskede stoffer (Miljøstyrelsen, 2004 og 2010)	Nej/Nej*	
MST Selvklassificering (Miljøstyrelsen, 2001), (Miljøstyrelsen 2009)	Nej	

* Angiver om stoffet er på Listen over uønskede stoffer fra henholdsvis 2004 og/eller 2010.

Denne akrylat indeholder som molekylstrukturen viser en Bisphenol A enhed. Navnet Bisphenol A epoxy diakrylat hentyder til at stoffet er fremkommet ved en reaktion mellem bisphenol A ($C_{15}H_{16}O_2$) og epichlorohydrin (C_3H_5ClO), som er en typisk epoxy, samt akrylsyre ($CH_2CHCOOH$).

Sundhed

Den akutte toksicitet af akrylater ser ud til at falde med stigende molekylvægt (HSDB). Bisphenol A epoxy diakrylat har en højere molekylvægt end f.eks. tripropylenglycoldiakrylat, dipropylenglycoldiakrylat og HDDA (de andre akrylater i de eksisterende UV lakker). Dette falder i tråd med information fra et sikkerhedsdatablad, hvor stoffet angives som ikke akut giftigt, da LD50-værdien (oral) for rotter er målt til større end 15.000 mg/kg lgv (SIKA MSDS, 1999).

Ifølge et sikkerhedsdatablad (Agisyn 1010 MSDS) angives Bisphenol A epoxy akrylat som irriterende for hud, øjne og åndedrætsorganer. Desuden angives at stoffet er allergifremkaldende og let giftigt ved absorption gennem huden eller ved indtagelse.

Diakrylater baseret på Bisphenol A eller epoxy er blevet undersøgt for sensibiliserende egenskaber hos marsvin. Her viser resultaterne, at disse diakrylater har ingen/lavt til højt sensibiliserende potentiale afhængig af den undersøgte diakrylat (der er ikke undersøgt Bisphenol A epoxy diakrylat i undersøgelsen) (Björkner et al, 1984).

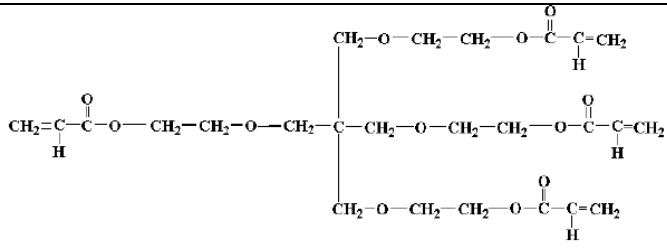
Miljø

Der er ikke fundet oplysninger om stoffets miljømæssige egenskaber.

8.2.1.6 Ethoxyleret (5) pentaerythritol tetraakrylat (CAS 51728-26-8)

Ethoxyleret (5) pentaerythritol tetraakrylat er en af de akrylater, der anvendes i de nye lakformuleringer.

Identifikation

Kemisk navn	Ethoxyleret pentaerythritol tetraakrylat
CAS-Nr.	51728-26-8
EINECS Nr.	500-111-9
Bruttoformel	C ₂₅ H ₃₆ O ₁₂
Molekylstruktur	
Molekylvægt	528,5 g/mol
Synonymer	Poly(oxy-1,2-ethanediyl),R-hydro-ö-[(1-oxo- 2-propenyl)oxy]-,ether med 2,2-bis(hydroxymethyl)-1,3-propanediol (4:1) Pentaerythritol, ethoxyleret, ester med acrylsyre PPTTA

Fysisk-kemiske data

Fysisk tilstandsform	Klar væske	Agi Corp. MSDS
Smeltepunkt	< 0 °C	Agi Corp. MSDS
Kogepunkt	> 200 °C	Agi Corp. MSDS
Damptryk	< 0,01 mm Hg ved 20 °C	Agi Corp. MSDS
Vandopløselighed	Uopløselig	Agi Corp. MSDS
Octanol-vand fordelingskoefficient (log K _{ow})	Ingen oplysninger	
Bionedbrydelighed	Ingen oplysninger	

Klassificering

EU's liste over farlige stoffer (EU Forordning 1272, 2008)	Nej	Men er set på sikkerhedsdatablade klassificeret som Xi; R36 eller Xi; R36/38, dvs. Irriterer øjnene Irriterer huden
Listen over uønskede stoffer (Miljøstyrelsen, 2004 og 2010)	Nej/Nej*	
MST Selvklassificering (Miljøstyrelsen, 2001), (Miljøstyrelsen 2009)	Nej	

* Angiver om stoffet er på Listen over uønskede stoffer fra henholdsvis 2004 og/eller 2010.

Der er fundet meget få data for ethoxileret pentaerythriol tetraakrylat (PPTTA). Der er udelukkende fundet sparsomme data fra sikkerhedsdatablade for stoffet.

Sundhed

Den akutte toksicitet af akrylater ser ud til at falde med stigende molekylvægt (HSDB). Da denne akrylat, PPTTA, som bliver brugt i de alternative formuleringer udviklet i dette projekt, har en molekylvægt, der er væsentlig højere end for akrylaterne i de eksisterende Teknos formuleringer, er det derfor sandsynligt at PPTTA vil have en lavere akut toksicitet sammenlignet med akrylaterne i de eksisterende formuleringer.

Ifølge sikkerhedsdatablade fundet på Internettet er stoffet klassificeret som lokalirriterende med R36 "Irriterer øjnene" og/eller R38 "Irriterer huden" eller R41 "Risiko for alvorlig øjenskade". På et enkelt sikkerhedsdatablad står også beskrevet, at langvarig eller gentagen eksponering i nogle tilfælde kan give allergiske reaktioner.

Der er ikke fundet andre sundhedsmæssige oplysninger om PPTTA.

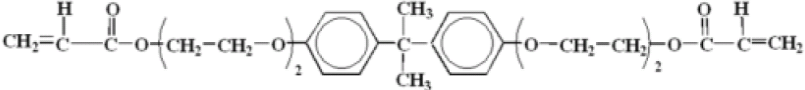
Miljø

Der er ikke fundet nogen oplysninger om PPTTAs miljømæssige egenskaber.

8.2.1.7 Ethoxileret (4) bisphenol A diakrylat (CAS 64401-02-1)

Ethoxileret (4) bisphenol A diakrylat er en af de akrylater, der anvendes i de nye lakformuleringer.

Identifikation

Kemisk navn	Ethoxileret bisphenol A diakrylat
CAS-Nr.	64401-02-1
EINECS Nr.	260-130-0
Bruttoformel	$C_{37}H_{43}O_8$ (varierer afhængig af ethoxileringsgrad)
Molekylstruktur	
Molekylvægt	615 g/mol (varierer afhængig af ethoxileringsgrad)
Synonymer	2-ethanediyloxy-1,1-dimethyl-4,4'-oxydiphenylpropanoate diacrylate Bisphenol A ethoxylat diakrylat BPA4EODA

Fysisk-kemiske data

Fysisk tilstandsform	Klar til svag gul væske	Sigma Aldrich MSDS
Smeltepunkt	< 0 °C	AgiSyn MSDS
Kogepunkt	215 °C	Cognis MSDS
Damptryk	< 0,01 mm Hg ved 20 °C	AgiSyn MSDS
Vandopløselighed	Uopløselig	AgiSyn MSDS
Octanol-vand fordelingskoefficient (log K _{ow})	<i>Ingen oplysninger</i>	
Bionedbrydelighed	<i>Ingen oplysninger</i>	

Klassificering

EU's liste over farlige stoffer (EU Forordning 1272, 2008)	Nej	Men er set klassificeret i sikkerhedsdatablade som Xi; R36/37/38; R43, dvs. Irriterer øjnene Irriterer åndedrætsorganerne Irriterer huden Kan give overfølsomhed ved kontakt med huden
Listen over uønskede stoffer (Miljøstyrelsen, 2004 og 2010)	Nej/Nej*	
MST Selvklassificering (Miljøstyrelsen, 2001), (Miljøstyrelsen 2009)	Nej	

* Angiver om stoffet er på Listen over uønskede stoffer fra henholdsvis 2004 og/eller 2010.

Der er fundet meget få data for ethoxileret Bisphenol A diakrylat (BPA4EODA). Der er udelukkende fundet sparsomme data fra sikkerhedsdatablade for stoffet.

Sundhed

Den akutte toksicitet af akrylater ser ud til at falde med stigende molekylvægt (HSDB). Da denne akrylat, BPA4EODA, som bliver brugt i de alternative formuleringer udviklet i dette projekt, har en molekylvægt, der er væsentlig højere end for akrylaterne i de eksisterende Teknos formuleringer, er det derfor sandsynligt at BPA4EODA vil have en lavere akut toksicitet sammenlignet med akrylaterne i de eksisterende formuleringer. Der er fundet et enkelt sikkerhedsdatablad, der angiver at den akutte toksicitet, idet LD50 værdien for rotter er større end 2000 mg/kg lgv (der er grænsen for, hvornår stoffer skal klassificeres som sundhedsskadelige) (Cognis Photomer 4028 MSDS).

Ifølge sikkerhedsdatablade fundet på Internettet er stoffet klassificeret som lokalirriterende med R36 "Irriterer øjnene" eller R36/37/38 "Irriterer øjnene, åndedrætsorganerne og huden". På sikkerhedsdatablade står også beskrevet, at langvarig eller gentagen eksponering i nogle tilfælde kan give allergiske reaktioner. Der er sikkerhedsdatablade, der både angiver lav hudirritation for stoffet og hudirritation. Der er sikkerhedsdatablade, der angiver stoffet som værende allergifremkaldende ved kontakt med huden.

Diakrylater baseret på Bisphenol A eller epoxy er blevet undersøgt for sensibiliserende egenskaber hos marsvin. Her viser resultaterne, at disse diakrylater har ingen/lavt til højt sensibiliserende potentiale afhængig af den undersøgte diakrylat (der er ikke undersøgt ethoxileret Bisphenol A diakrylat i undersøgelsen) (Björkner et al, 1984).

Der er ikke fundet andre sundhedsmæssige oplysninger om PPTTA.

Miljø

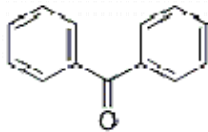
Der er ikke fundet nogen oplysninger om BPA4EODAs miljømæssige egenskaber.

8.2.2 Fotoinitatorer

8.2.2.1 Benzophenon (119-61-9)

Benzophenon benyttes i UV-lakker som fotoinitator, dvs. ved absorption af lys genererer stoffet en reaktiv ion eller radikal, der initierer en kemisk reaktion. UV-lakker indeholder typisk 5-10% fotoinitator. Benzophenon bliver som fotoinitator ikke brugt fuldstændig i forbindelse med hærkning af lakken med UV-lys, og det bliver heller ikke irreversibelt bundet i den hærkede UV-lak (EFSA, 2009).

Identifikation

Kemisk navn	Benzophenon
CAS-Nr.	119-61-9
EINECS Nr.	204-337-6
Bruttoformel	C ₁₃ H ₁₀ O
Molekylstruktur	
Molekylvægt	182,23 g/mol
Synonymer	Benzoylbenzen Diphenylketon Diphenylmethanon alpha-oxidiphenylmethan

Fysisk-kemiske data

Fysisk tilstandsform	Hvidt/råhvidt krystallinsk pulver	Lookchem.com
Smeltepunkt	47-49 °C	Lookchem.com
Kogepunkt	305 °C	Lookchem.com
Damptryk	1 mm Hg ved 108°C 1,93 x 10 ⁻³ mm Hg ved 25°C	Lookchem.com Meti.go.jp/english
Vandopløselighed	Uopløseligt (< 0,1 g/100 ml ved 25°C)	Lookchem.com
Octanol-vand fordelingskoefficient (log K _{ow})	3,18 3,58	Lookchem.com IUCLID
Bionedbrydelighed	Ringe (BOD=0%, 14 dage)	Meti.go.jp/english

Klassificering

EU's liste over farlige stoffer (EU Forordning 1272, 2008)	Nej	Men i sikkerhedsdatablade klassificeres stoffet som: Xi; R36/37/38, N; R50/53, dvs. Irriterer øjnene, åndedrætsorganerne og huden Meget giftig for organismer, der lever i vand; kan forårsage uønskede langtidsvirkninger i vandmiljøet
Listen over uønskede stoffer (Miljøstyrelsen, 2004 og 2010)	Nej/Nej*	
MST Selvklassificering (Miljøstyrelsen, 2001), (Miljøstyrelsen 2009)	Nej	

* Angiver om stoffet er på Listen over uønskede stoffer fra henholdsvis 2004 og/eller 2010.

Benzophenon er flygtigt og forventes kun at forekomme på gasform ved stuetemperatur.

Sundhed

Benzophenon er ikke akut giftigt, da LD50 værdien for rotter er større end 10.000 mg/kg legemsvægt (IUCLID). Den akutte giftighed gennem huden (forsøg med kaniner) er lav (Bibra, 1995).

Benzophenon anses ifølge IUCLID for at være let irriterende for huden. Ifølge sikkerhedsdatablade fundet via Internettet klassificeres benzophenon som værende irriterende for øjne, åndedrætsorganer og huden. Benzophenon anses ifølge IUCLID ikke for at være sensibiliserende og Bibra (1995) angiver, at benzophenon har et lavt allergifremkaldende potentiale.

Under EFSA (European Food Safety Authority) har et panel omhandlende fødevarerkontaktmaterialer foretaget en risikovurdering af benzophenon, da stoffet bl.a. bruges i UV-lakker til fødevareremballager. Panelet konkluderer følgende (EFSA, 2009): Benzophenon har ikke genotoksisk potentiale (er bl.a. ikke mutagent i Ames test). Lever og nyre er det primære målorgan for benzophenon toksicitet i mus og rotter. Benzophenon forårsager lever hypertrofi (forstørrelse af organ uden dannelse af nye celler) i rotter ved laveste dosis (ca. 6 mg/kg lgv/dag) i et to-generationsstudie, men i et kronisk studie for test af kræftfremkaldende egenskaber forårsager benzophenon ikke lever tumorer. Benzophenon forårsager godartede svulster i nyrer i rotter (ved laveste dosis på ca. 15 mg/kg lgv/dag) i et kronisk studie for test af kræftfremkaldende egenskaber, men er ikke et bevis på kræftfremkaldende effekter (Bibra, 1995).

Miljø

I og med at octanol-vand fordelingskoefficienten ($\log K_{ow}$) er større end 3 forventes benzophenon at være bioakkumulerbart. Benzophenon ser ud til ikke at være bionedbrydeligt idet der ved test er observeret 0% nedbrydelighed (IUCLID; METI, 2008).

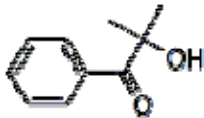
Ifølge IUCLID er der observeret en LC50 værdi (96 timer) overfor fisk (pimephales promelas) på 15,3 mg/l, hvilket svarer til en klassificering som R52 "Skadelig for organismer, der lever i vand" ifølge BEK 329, 2002. Der er dog sikkerhedsdatablade, der klassificerer benzophenon som R50, dvs. "Meget giftig for organismer, der lever i vand".

8.2.2.2 2-hydroxy-2-methylpropiophenon (CAS 7473-98-5)

2-hydroxy-2-methylpropiophenon anvendes som fotoinitiator i UV-lakker, dvs. ved absorption af lys genererer stoffet en reaktiv ion eller radikal, der initierer en kemisk reaktion. UV-lakker indeholder typisk 5-10% fotoinitiator.

Generelt er der fundet meget få oplysninger om de sundhedsmæssige og miljømæssige egenskaber for 2-hydroxy-2-methylpropiophenon. De fleste oplysninger er fundet via databladet for en ren udgave af stoffet.

Identifikation

Kemisk navn	2-hydroxy-2-methylpropiophenon
CAS-Nr.	7473-98-5
EINECS Nr.	231-272-0
Bruttoformel	C ₁₀ H ₁₂ O ₂
Molekylstruktur	
Molekylvægt	164,2 g/mol
Synonymer	1-Phenyl-2-hydroxy-2-methylpropan-1-on 2-hydroxy-2-methyl-1-phenyl-1-propanon alpha-Hydroxyisobutyrophenone Benzoyl isopropanol Dimethyl hydroxy acetophenone DMHA

Fysisk-kemiske data

Fysisk tilstandsform	Klar til svar gul væske	Lookchem.com
Smeltepunkt	4 °C	Ciba MSDS
Kogepunkt	80-81 °C	Lookchem.com
Damptryk	0,000737 mm Hg ved 25 °C	SRC PhysProp Database
Vandopløselighed	Uopløselig	Lookchem.com
Octanol-vand fordelingskoefficient (log K _{ow})	1,08 1,66	SRC PhysProp Database Ciba MSDS
Bionedbrydelighed	Biologisk nedbrydeligt, men ikke let (59 %)	Ciba MSDS

Klassificering

EU's liste over farlige stoffer (EU Forordning 1272, 2008)	Nej	Men klassificeres på nogle sikkerhedsdatablade som Xn; R22, N; R50/53, dvs. Farlig ved indtagelse Meget giftig for organismer, der lever i vand; kan forårsage uønskede langtidsvirkninger i vandmiljøet
Listen over uønskede stoffer (Miljøstyrelsen, 2004 og 2010)	Nej/Nej*	
MST Selvklassificering (Miljøstyrelsen, 2001), (Miljøstyrelsen 2009)	Nej	

* Angiver om stoffet er på Listen over uønskede stoffer fra henholdsvis 2004 og/eller 2010.

Sundhed

Ifølge sikkerhedsdatablade for 2-hydroxy-2-methylpropiophenon på Internettet er stoffet akut toksisk idet LD50 værdien for rotter er fundet til 1694 mg/kg lgv (TOXNET). Stoffet er således også klassificeret på sikkerhedsdatablade som sundhedsskadelig med R22 "Farlig ved indtagelse".

2-hydroxy-2-methylpropiophenon er hverken en lokalirritant for øjne eller huden. Stoffet ser ikke ud til at udvise sensibiliserende egenskaber.

Stoffet er ikke mutagent ifølge Ames test. Der er ikke fundet oplysninger om kræftfremkaldende eller reproduktionsskadelige egenskaber.

Miljø

2-hydroxy-2-methylpropiophenon er biologisk nedbrydeligt, men ikke let nedbrydeligt. Der er målt en nedbrydelighed på 59 % over 28 dage (Ciba MSDS, 2006). Der er målt en LC50 værdi for fisk (96 timer) på 160 mg/l, dvs. stoffet ikke skal klassificeres som farligt for vandlevende organismer. Oc-

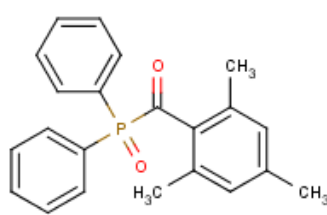
tanol-vand koefficienten er < 3 , dvs. at stoffet ikke forventes at bioakkumulere. Alligevel påpeges det i sikkerhedsdatablad for stoffet, at det er farligt for vandlevende organismer og det klassificeres som miljøfarligt med R50/53 "Meget giftig for organismer, der lever i vand; kan forårsage uønskede langtidsvirkninger i vandmiljøet".

8.2.2.3 Diphenyl(2,4,6-trimethylbenzoyl)phosphinoxid (CAS 75980-60-8)

Diphenyl(2,4,6-trimethylbenzoyl)phosphin oxid anvendes som fotoinitiator i UV-lakker, dvs. ved absorption af lys genererer stoffet en reaktiv ion eller radikal, der initierer en kemisk reaktion. UV-lakker indeholder typisk 5-10% fotoinitiator.

Generelt er der fundet meget få oplysninger om de sundhedsmæssige og miljømæssige egenskaber for diphenyl(2,4,6-trimethylbenzoyl)phosphin oxid. De fleste oplysninger er fundet via sikkerhedsdatablade for stoffet.

Identifikation

Kemisk navn	Diphenyl(2,4,6-trimethylbenzoyl)phosphin oxid
CAS-Nr.	75980-60-8
EINECS Nr.	278-335-8
Bruttoformel	$C_{22}H_{21}O_2P$
Molekylstruktur	
Molekylvægt	348,37 g/mol
Synonymer	Photocure TPO 2,4,6-trimethylbenzoyldiphenylphosphin oxid Diphenyl(2,4,6-trimethylbenzoyl)- Diphenyl (2,4,6-trimethylbenzoyl) phosphine

Fysisk-kemiske data

Fysisk tilstandsform	Hvidt eller svagt gult krystallinsk pulver	Chemicalbook.com
Smeltepunkt	88-92 °C	Lookchem.com
Kogepunkt	<i>Ingen oplysninger</i>	
Damptryk	<i>Ingen oplysninger</i>	
Vandopløselighed	<i>Ingen oplysninger</i>	
Octanol-vand fordelingskoefficient (log K_{ow})	<i>Ingen oplysninger</i>	
Bionedbrydelighed	Dårlig biologisk nedbrydelighed	MSDS BASF

Klassificering

EU's liste over farlige stoffer (EU Forordning 1272, 2008)	Nej	Men er set klassificeret på sikkerhedsdatablade som Xn; R22, dvs. Farlig ved indtagelse eller N; R51/53, Xn; R62, dvs. Giftig for organismer, der lever i vand; kan forårsage uønskede langtidsvirkninger i vandmiljøet Mulighed for skade på forplantningsevnen
Listen over uønskede stoffer (Miljøstyrelsen, 2004/2010)	Nej/Nej*	
MST Selvklassificering (Miljøstyrelsen, 2001), (Miljøstyrelsen 2009)		

* Angiver om stoffet er på Listen over uønskede stoffer fra henholdsvis 2004 og/eller 2010.

Sundhed

Diphenyl(2,4,6-trimethylbenzoyl)phosphin oxid er ikke akut toksisk idet LD50 værdien for rotter er fundet til større end 5000 mg/kg lgv (Oxford University, 2007). I modsætning til denne oplysning er stoffer imidlertid klassificeret som sundhedsskadelig med R22 "Farlig ved indtagelse", der ifølge BEK nr. 329, 2002 anvendes ved LD50-værdier mindre end 2000 mg/kg lgv.

Stoffet er i sikkerhedsdatablade også mærket med R62 "Mulighed for skade på forplantningsevnen", dvs. der er mulighed for reproduktionsskadelige effekter. Stoffet er på en liste over stoffer², hvis sundhedseffekter skal diskuteres under risikovurderingskomitéen i det Europæiske Kemikalieagentur (The Risk Assessment Committee of the European Chemicals Agency). Her angives det, at stoffets reprotoksiske egenskaber skal diskuteres.

Miljø

Der er udelukkende fundet miljørelevante oplysninger om stoffet via et sikkerhedsdatablad for stoffet. Heraf fremgår det, at diphenyl(2,4,6-trimethylbenzoyl)phosphin oxid har en dårlig biologisk nedbrydelighed, og at biokoncentreringsfaktoren er mindre end 40, dvs. at stoffet ikke forventes at være bioakkumulerbart³. Der er på samme sikkerhedsdatablad angivet, at der er målt en LC50 værdi (48 timer) for fisk på 1-10 mg/l, hvilket svarer til en klassificering som giftig for vandlevende organismer (R51), som også er angivet på sikkerhedsdatabladet (R51/53 Giftig for organismer, der lever i vand; kan forårsage uønskede langtidsvirkninger i vandmiljøet).

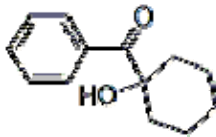
8.2.2.4 Hydroxycyclohexyl phenyl keton

Hydroxycyclohexyl phenyl keton benyttes i UV-lakker som fotoinitiator, dvs. ved absorption af lys genererer stoffet en reaktiv ion eller radikal, der initierer en kemisk reaktion. UV-lakker indeholder typisk 5-10% fotoinitiator. Fotoinitiator bliver ikke brugt fuldstændig i forbindelse med hærdning af lakken med UV-lys, og det bliver heller ikke irreversibelt bundet i den hærdede UV-lak (EFSA, 2009).

² [http://ecb.jrc.it/classlab/otherdocs/Substances_for_ECHA_\(ex-WaitingList\)r1_\(in%20progress\).doc](http://ecb.jrc.it/classlab/otherdocs/Substances_for_ECHA_(ex-WaitingList)r1_(in%20progress).doc)

³ Stoffe med en biokoncentreringsfaktor på over 100 forventes at være bioakkumulerende.

Identifikation

Kemisk navn	Hydroxycyclohexyl phenyl keton
CAS-Nr.	947-19-3
EINECS Nr.	213-426-9
Bruttoformel	C ₁₃ H ₁₆ O ₂
Molekylstruktur	
Molekylvægt	204,27 g/mol
Synonymer	1-hydroxycyclohexyl phenyl keton Methanone, (1-hydroxycyclohexyl)phenyl- (1-hydroxycyclohexyl)-phenylmethanone alpha-hydroxycyclohexyl phenylketon

Fysisk-kemiske data

Fysisk tilstandsform	Hvidt krystalagtigt pulver	Lookchem.com
Smeltepunkt	Ca. 46 – 50 °C	Lookchem.com
Kogepunkt	175 °C	Lookchem.com
Damptryk	<i>Ingen oplysninger</i>	
Vandopløselighed	Selvantændelig	Lookchem.com
Octanol-vand fordelingskoefficient (log K _{ow})	2,348	MSDS Sigma-aldrich
Bionedbrydelighed	<i>Ingen oplysninger</i>	

Klassificering

EU's liste over farlige stoffer (EU Forordning 1272, 2008)	Nej	Er set angivet med Xi;R36 "Irriterer øjnene" på sikkerhedsdatablade.
Listen over uønskede stoffer (Miljøstyrelsen, 2004 og 2010)	Nej/Nej*	
MST Selvklassificering (Miljøstyrelsen, 2001), (Miljøstyrelsen 2009)	Nej	

* Angiver om stoffet er på Listen over uønskede stoffer fra henholdsvis 2004 og/eller 2010.

Sundhed

Hydroxycyclohexyl phenyl keton er ikke at finde på EU's Liste over farlige stoffer, men er på nogle datablade klassificeret som lokalirriterende med R36 "Irriterer øjnene". Stoffet kan ligeledes forårsage hudirritation. Stoffet er ikke akut giftigt, da LD50-værdien for rotter (oral) er på 2800 mg/kg lgv, men værdien ligger kun lige over grænsen på de 2000 mg/kg for at blive klassificeret som skadeligt ved indtagelse. På sikkerhedsdatablade er stoffet beskrevet som "kan være skadeligt ved inhalation eller indtagelse" (MSDS Sigma-aldrich).

Miljø

Der er fundet meget få data vedrørende stoffets miljømæssige egenskaber. Der er blot fundet en log K_{ow} værdi på < 3, hvilket indikerer, at stoffet ikke forventes at være bioakkumulerbart.

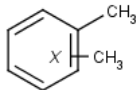
8.2.3 Andre indholdsstoffer

En af de eksisterende UV-lakker indeholdt opløsningsmidlet xylen, som nu ikke længere er en del af de nye UV-lakker.

8.2.3.1 Xylen (CAS 1330-20-7)

Der foreligger en del vurderinger af xylen, enten som de forskellige isomere (ortho-, meta-, para-) eller som en blanding af disse isomere. Blandt andet IPCS INCHEM (International Programme on Chemical Safety), US EPA og ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry) har foretaget toksikologiske vurderinger af xylen. I det følgende gengives et udpluk af oplysninger fra ATSDR "Toxicological profile for Xylene" (ATSDR, 2007), da dette er den nyeste og mest omfattende vurdering.

Identifikation

Kemisk navn	Xylen
CAS-Nr.	1330-20-7
EINECS Nr.	215-535-7
Bruttoformel	C ₈ H ₁₀
Molekylstruktur	
Molekylvægt	106,16 g/mol
Synonymer	Xylen, blandet isomere Dimethyl benzen

Fysisk-kemiske data

Fysisk tilstandsform	Farveløs væske	IPCS
Smeltepunkt	- 47 °C, - 25 °C og 13-14 °C afhængig af isomer (p-, m-, o-)	ATSDR Xylen
Kogepunkt	Ca. 137 – 143 °C ved 1013 hPa afhængig af isomer	IUCLID
Damptryk	6-16 mm Hg ved 20 °C for blanding, 5-6,5 mm Hg ved 20 °C for de forskellige isomere	EPA Toxprofile Xylene
Vandopløselighed	Stort set uopløseligt (161-178 mg/l ved 25 °C for de forskellige isomere, og 106 mg/l ved 25 °C for blanding)	ATSDR Xylen
Octanol-vand fordelingskoefficient (log K _{OW})	2,77 – 3,15 3,12 – 3,20 for blanding	IUCLID, ATSDR Xylen
Bionedbrydelighed	Nedbrydes i jord og vandmiljø, hvis ikke fordampes først	ATSDR Xylen

Klassificering

EU's liste over farlige stoffer (EU Forordning 1272, 2008)	Ja	R10, Xn; R20/21, Xi; R38, dvs. Brandfarlig Farlig ved indånding og ved hudkontakt Irriterer huden
Listen over uønskede stoffer (Miljøstyrelsen, 2004 og 2010)	Nej/Nej*	
MST Selvklassificering (Miljøstyrelsen, 2001), (Miljøstyrelsen 2009)	Nej	

* Angiver om stoffet er på Listen over uønskede stoffer fra henholdsvis 2004 og/eller 2010.

Sundhed

Xylener er pga. deres lipofile (fedtelskende) egenskaber hurtigt absorberet via alle eksponeringsveje og distribueres hurtigt i kroppen, men udskilles også

hurtigt igen via udåndingsluften. Xylen ser ikke ud til at akkumulere i kroppen (da det er flygtigt), men kan pga. de lipofile egenskaber være længere tid om at udskilles fra kroppen med større mængder kropsfedt. (ATSDR, 2007)

De primære effekter af xylen eksponering er påvirkning af centralnervesystemet, åndedrætsorganerne, nyre, lever og kropsvægt. Selv ved lave koncentrationer (50 ppm) er xylen irriterende for øjne, hud og slimhinder. Xylen er også klassificeret med R38 Irriterer huden. Ved eksponering med højere koncentrationer ses neurologiske effekter (påvirkning af centralnervesystemet, bl.a. nedsat reaktionstid, nedsat hukommelse og påvirkning af balanceevnen). Svimmelhed og kvalme er set ved eksponering for xylen i arbejdsmiljøet (ATSDR, 2007).

Den akutte giftighed af xylen er moderat. Xylen er farligt ved indånding og hudkontakt og er klassificeret sådan (ATSDR, 2007).

Et tilfælde viser, at xylen kan være allergifremkaldende, men generelt mangler der oplysninger om xylen eventuelle allergifremkaldende potentiale. (ATSDR, 2007)

Forsøg indikerer, at xylen ikke er mutagent. Ligeledes er der ikke noget endeligt bevis for at xylen er kræftfremkaldende for mennesker, og langtidsforsøg med rotter tyder heller ikke på kræftfremkaldende effekter. Der er set reproduktionsskadelige effekter ved dyreforsøg, men effekter på fostre er kun set ved koncentrationer, der også er giftige for moderdyret. Der er således ikke noget entydigt svar på om xylen er reproduktionsskadelig. (ATSDR, 2007)

Miljø

Ifølge IUCLID er LC50 (96 timer) for fisk 26,7 mg/l, dvs. svarende til en klassificering som skadelig for vandlevende organismer (R52).

Xylens log K_{ow} værdi ligger lige omkring 3, der er grænsen for hvornår stoffer anses for at bioakkumulere. Ifølge HSDB er der målt en BCF (biokoncentrationsfaktor) på < 100 for xylen ($BCF = 20$), hvilket betyder, at det ikke forventes at xylen er bioakkumulerende.

Ifølge ATSDR (2007) vil xylen nedbrydes i jord- eller vandmiljøet, hvis det ikke fordamper først.

8.3 Miljø- og sundhedsvurdering af eksisterende formuleringer og de valgte alternativer

Der findes generelt få miljø- og sundhedsmæssige oplysninger om de anvendte akrylater og fotoinitiatorer, der er hovedingredienserne i både de eksisterende og de nye formuleringer af UV-lakker udviklet i dette projekt. Det er derfor svært at sige noget entydigt om forskellen i den miljø- og sundhedsmæssige profil af de eksisterende kontra de nye UV-lakker.

Tabel 8-1 viser imidlertid, at de nye UV-lakker indeholder færre indholdsstoffer end de eksisterende. Det skal dog pointeres, at de nye UV-lakker endnu ikke er endeligt formuleret, dvs. der kan forekomme tilsætning af fyldstoffer til f.eks. ændre på viskositeten for at optimere de påføringsmæssige egenskaber. Det forventes, at disse fyldstoffer vil blive svarende til fyldstofferne i de eksisterende UV-lakker, dvs. voks, kalk eller lignende. Under alle omstændigheder indeholder de nye UV-lakker mere rene råvarer end de eksisterende UV-

lakker, forstået på den måde, at de nye UV-lakker indeholder råvarer, der består af enten kun ét stof eller færre stoffer end råvarerne anvendt til de eksisterende råvarer. Det tyder således på, at de endelige formuleringer af de nyudviklede UV-lakker vil komme til at bestå af færre indholdsstoffer end de eksisterende, hvilket – set ud fra forsigtighedsprincippet - i sig selv må være en fordel, idet ikke alle miljø- og sundhedsmæssige egenskaber af de nu ikke anvendte stoffer er kendte.

Omformuleringen af UV-lakkerne har fokuseret på bindemidler, oligomer og monomer. En fotoinitiator går derfor igen i både de eksisterende og i de nye UV-lak formuleringer og i omtrentlig de samme koncentrationer. Forskellen er imidlertid, at der anvendes flere fotoinitiatorer i de eksisterende UV-lakker, mens der udelukkende anvendes én fotoinitiator i de nye UV-lakker.

En akrylat (TPGDA) – en monomer - bliver ligeledes anvendt i både de eksisterende og i de nye UV-lak formuleringer. Dog med den forskel, at hvor TPGDA udelukkende blev anvendt i den eksisterende grundlak, så er TPGDA nu anvendt i både den nyudviklede grundlak og de nye dæklakker. Koncentrationen af TPGDA i ny og eksisterende grundlak er stort set uændret. I de nyudviklede dæklakker er TPGDA anvendt (sammen med andre akrylater) i stedet for DPGDA og HDDA, der har en lavere molekylvægt end TPGDA.

Der er sket et skift i brugen af akrylater, og der anvendes i de nye UV-lakker akrylater med en langt større molekylstørrelse (molvægt mellem 300 og 615 g/mol) end i de eksisterende UV-lakker (molvægt mellem 226 og 300 g/mol). Dette vurderes i sig selv som værende til fordel for de nye UV lakker, idet det generelt vurderes, at akrylater med større molekylstørrelse er mindre akut giftige end akrylater med lav molekylstørrelse (iflg. HSDB lader den akutte toksicitet af akrylater til at falde med stigende molekylvægt). Teoretisk vil polymere med større molekylstørrelse også penetrere relativt mindre ind i træet og derfor også kunne UV-hærdes nemmere.

HDDA, der tidligere har optrådt på Miljøstyrelsens Liste over uønskede stoffer, som er klassificeret med R43 "Kan give overfølsomhed ved kontakt med huden" og som er den af de anvendte akrylater med den laveste molekylvægt, anvendes ikke længere i de nye UV-lak formuleringer, hvilket også vurderes som en klar forbedring.

DPGDA, der ifølge Miljøstyrelsens nye version af den vejledende liste til selvklassificering af farlige stoffer bør klassificeres som sundhedsskadelig med R40" Mulighed for kræftfremkaldende effekt", anvendes ligeledes ikke længere i de nye UV-lak formuleringer, hvilket også må anses som en forbedring

Hertil kommer, at hvor den tidligere formulering ikke kunne overholde IKEA standardens krav om fri uhærdet monomer i de færdige UV-lakerede træmøbler på maks. 800 mg/m², så ligger begge de nye UV-lakker langt under denne grænseværdi med værdier på omkring 200 mg/m² i total mængde af frie monomerer (der kan forårsage allergiske reaktioner). Det er således lykkedes at fremstille nye UV-lakker, der frigiver langt mindre allergifremkaldende monomerer end de eksisterende UV-lakker, hvilket kommer både personer, der håndterer de UV-lakerede møbler og forbrugerne til gode.

Det er dog ikke muligt på baggrund af de fundne oplysninger at vurdere om de nyudviklede UV-lakker har et lavere eller højere sensibiliseringspotentiale

end de eksisterende UV-lakker. Dvs. om de nye UV-lakker er mere eller mindre allergifremkaldende end de eksisterende UV-lakker. Men som nævnt ovenfor er det positivt, at mængden af fri (allergifremkaldende) monomer er reduceret væsentligt.

Bisphenol A, der er byggestenen i to af de akrylater, der indgår i de nye UV-lakker, er ekstremt omdiskuteret i øjeblikket pga. dets østrogenlignende egenskaber. Bisphenol A er dog bundet i akrylaterne, og de målinger, der er foretaget i dette projekt, indikerer ikke, at der skulle være frit Bisphenol A til stede efter hærningen af de nye UV-lakker påført træprodukter.

Alt i alt vurderes det at de nye UV lakker er miljømæssigt og sundhedsmæssigt bedre produkter, idet:

- De indeholder akrylater med større molekylvægt, hvilket betyder at den akutte giftighed relateret til akrylatindholdet reduceres.
- En monomer (HDDA), som tidligere var at finde på Miljøstyrelsens liste over uønskede stoffer, er fjernet i de nye UV lakker.
- De nye UV lakker, ser ud til at komme til at indeholde færre indholdsstoffer end de eksisterende – er i hvert fald baseret på færre råvarer. Dette må – set ud fra forsigtighedsprincippet - i sig selv være en fordel, idet ikke alle miljø- og sundhedsmæssige egenskaber af de nu ikke anvendte stoffer er kendte. Bl.a. nonylphenol og opløsningsmidlet xylen er ikke en del af de nye UV lakker.
- De nye UV lakker udleder nu blot omkring 200 mg/m^2 fri uhærdet monomerer, mod tidligere over 800 mg/m^2 fri uhærdet monomerer.

Det skal dog pointeres, at vurderingen er foretaget på baggrund af en relativt begrænset mængde af informationer og det anbefales (om en årrække, når der foreligger yderligere informationer) at opdatere denne miljø- og sundhedsvurdering.

9 Referencer

Agisyn 1010 MSDS. MSDS for epoxy acrylate resin CAS 55818-57-0.
<http://www.canadacolors.com/docs/msds/english/120082.pdf>

Arbejdsmiljø, 2000. "Fire mænd med en sag". Artikel i bladet Arbejdsmiljø, nr. 10, 2000.

ATSDR, 2007. Toxicological profile for xylene. US Department of Health and Human Services, Public Health Service, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, August 2007.
<http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp71.html>

BASF Laromer DPGDA, 1997. Technical datasheet.
<http://www2.basf.us/rawmaterials/pdfs/DPGDA.PDF>

BEK 329, 2002. Bekendtgørelse nr. 329 af 16.5.2002 om klassificering, emballering, mærkning, salg og opbevaring af kemiske stoffer og produkter.

Bibra. Bibra Toxicology advice & consulting. BIBRA Information Services Ltd. Abstracts om de sundhedsmæssige egenskaber af stoffer.
<http://www.bibra-information.co.uk>

Björkner, 1984. The sensitizing capacity of multifunctional acrylates in the guinea pig. Contact Dermatitis 1984; 11; 236-246. Bert Björkner. Department of Occupational Dermatology, Departments of Dermatology in Lund and Malmö and Department of Experimental Research, General Hospital, Malmö, Sweden.

Björkner et al, 1984. The sensitizing potential of di-(meth)acrylates based on bisphenol A or epoxy resin in the guinea pig. Contact Dermatitis 1984; 10; 286-304. Bert Björkner, Bo Niklasson and Karin Persson. Section of Occupational Dermatology, Department of Dermatology, General Hospital, Malmö; Department of Occupational Dermatology, University Hospital, Lund; Department of Experimental Research, General Hospital, Malmö, Sweden.

Björkner et al, 1989. Kontaktallergi för ultraviolet härdande akrylatprodukter i färger og lacker. Bert Björkner. Arbete og Hälsa, 1989:20.

ChemIDplus. United States National Library of Medicine. TOXNET Toxicology Data Network. Søgninger foretaget i November 2009.
<http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/htmlgen?CHEM>

Christiansen, 1983. Arbete og Hälsa, 1983:21. Nordiska expertgruppen för gränsvärdokumentation. 42. Acrylater och methacrylater. Mogens L. Christiansen.

Ciba MSDS, 2006. Sikkerhedsdatablad for 95-100 % indhold af 2-hydroxy-2-methyl-1-fenyl-1-propanon (CAS 7473-98-5).
<http://www.rit.edu/kgco/ue/courses/0305-676/reference/Imprint/DAROCUR%201173%20MSDS%20USA.PDF>

Corazza et al., 2000. Anaerobic sealants: Still a problem today. Corazza M, Bacillieri S, Virgili A, Dipartimento di Medicina Clinica e Sperimentale, Sezione di Dermatologia, Università degli Studi di Ferrara, Via Savonarola 9, 44100 Ferrara, Italy. European Journal of Dermatology, Vol. 10, No. 6, September 2000. Fundet på <http://www.jle.com/fr/revues/medecine/ejd/e-docs/00/01/88/34/article.md>.

EFSA, 2009. Scientific Opinion of EFSA prepared by the Panel on food contact materials, enzymes, flavourings and processing aids (CEF) on Toxicological evaluation of benzophenone. The EFSA Journal (2009) 1104, 1-30. http://www.efsa.europa.eu/cs/BlobServer/Scientific_Opinion/cef_ej1104_benzophenone_op_en.pdf?ssbinary=true

EU Forordning 1272, 2008. Europa-parlamentets og Rådets Forordning (EF) Nr. 1272/2008 af 16. december 2008 om klassificering, mærkning og emballering af stoffer og blandinger og om ændring og ophævelse af direktiv 67/548/EØF og 1999/45/EF og om ændring af forordning (EF) nr. 1907/2006. Listen over farlige stoffer indgår som del 3 af bilag VI "Harmoniseret klassificering og mærkning af visse farlige stoffer". <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=CONSLEG:2008R1272:20090120:DA:PDF>

Frost et al, 1992. "UV-hærdende akrylater – potente kontaktallergener i arbejdsmiljøet". Ugeskrift for læger 154/51, 14. december 1992, Videnskab og praksis. Poul Frost, Jens Peter E. Bonde, Ann Mürer & Kristian Thestrup-Pedersen.

Grafiska Miljörådet, 2002. Kemikalier i grafiska branschen och tidningsbranschen. Grafiska Miljörådet, 2002.

HSDB. United States National Library of Medicine. TOXNET Toxicology Data Network. Hazardous Substances Data Bank. **Søgninger foretaget i November, 2009.** <http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/htmlgen?HSDB>

IARC vol 39, 1986. WHO International Agency for Research on Cancer. IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans. Volume 39 Some Chemicals used in Plastics and Elastomers. Ethyl acrylate. Updated 1999. <http://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol39/volume39.pdf>

IKEA Specification, 2006. IOS-MAT-0066 IKEA Specification, 20.1.2006. Surface requirements, general. Version no. AA-163938-2.

IKEA Specification – Test methods, 2006. IOS-TM-0002 IKEA Specification, 20.1.2006.

IUCLID. IUCLID Chemical Data Sheets. **Søgninger foretaget i November, 2009.** <http://ecb.jrc.ec.europa.eu/esis/>

METI, 2008. Hazard assessment of benzophenone, CAS No. 119-61-9. METI Ministry of Economy, Trade and Industry, Japan. September, 2008. <http://www.meti.go.jp/english/report/downloadfiles/gED0305e.pdf>

Miljøstyrelsen, 2001. Rapport om vejledende liste til selvklassificering af farlige stoffer. Miljøprojekt nr. 635, 2001, Miljøstyrelsen. Søgningen er foretaget

på Miljøstyrelsens hjemmeside:
<http://www.mst.dk/Kemikalier/Stoflister+og+databaser/Vejledende+liste+til+selvklasse-ring+af+farlige+stoffer/Søgning+i+listen+til+selvklasificering+af+farlige+stoffer.htm>

Miljøstyrelsen, 2004. "Listen over uønskede stoffer 2004". Orientering fra Miljøstyrelsen nr. 8, 2004. Miljøstyrelsen.

Miljøstyrelsen, 2009. The Advisory list for self-classification of dangerous substances. Environmental project No. 1303, 2009. Danish EPA.
<http://www.mst.dk/Kemikalier/Stoflister+og+databaser/Vejledende+liste+til+selvklasificering+af+farlige+stoffer/>

Miljøstyrelsen, 2010. "Listen over uønskede stoffer 2009". Orientering fra Miljøstyrelsen nr. 3, 2010. Miljøstyrelsen.
http://www.mst.dk/Virksomhed_og_myndighed/Kemikalier/Stoflister+og+databaser/listen+over+uønskede+stoffer/

Nordisk Miljømærkning, 2008. Svanemærkning af kemiske byggeprodukter, Version 1.0, 29. maj 2008 – 30. juni 2011. Nordisk Miljømærkning.

NTP. National Toxicology Program. Department of Health and Human Services. ***Søgninger foretaget i November, 2009.*** <http://ntp.niehs.nih.gov>

Oxford University, 2007. The Physical and Theoretical Chemistry Laboratory, Oxford University. Informationer fundet på hjemmesiden i November, 2009. <http://msds.chem.ox.ac.uk/>

SIKA MSDS, 1999. MSDS for en blanding hvori CAS 55818-57-0 indgår. <http://www.sika.ca/con-msds-sikapronto11sub-zero-e.pdf>

Slark & Simo, 2009. Patent title: UV Curable Coating Composition, Inventors: AT Slark, MD Simo, National Starch and Chemical Company, Bridgewater, NJ US. <http://www.faqs.org/patents/app/20090082485>

SPIN, 2009. Søgning i SPIN (Substances in Preparations in Nordic Countries) maj 2009. <http://195.215.251.229/DotNetNuke/default.aspx>

SRC PhysProp Database. <http://www.srcinc.com/what-we-do/databaseforms.aspx?id=386>

TerraBase, 2004. TerraQSAR – LOGP. Free samples of LogP values for some substances on their website. <http://www.terrabase-inc.com/sunscreens.html>

TOXLINE. United States National Library of Medicine. TOXNET Toxicology Data Network. Toxicology Literature Online.. Søgninger foretaget i November, 2009. <http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search>

TOXNET. United States National Library of Medicine. TOXNET Toxicology Data Network. Søgninger foretaget i November, 2009. <http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search>

US EPA Acrylates, 2002. TSCA New Chemicals Program (NCP) Chemical Categories. Last revised October 2002.
www.epa.gov/opptintr/newchems/pubs/cat02.htm

VCI HDDA, 2008a. Verband der Chemischen Industrie e.V. REACH Praxisführer zur Expositionsbewertung und zur Kommunikation in den Lieferketten. Materialband. M4: Erweitertes Sicherheitsdatenblatt HDDA.
http://www.vci.de/template_downloads/tmp_VCIInternet/125022Mat-B4.pdf?DokNr=125022&p=101

VCI HDDA, 2008b. Verband der Chemischen Industrie e.V. REACH Praxisführer zur Expositionsbewertung und zur Kommunikation in den Lieferketten. Materialband. M3: Stoffsicherheitsbericht HDDA (Chemical Safety Report Format).
http://www.vci.de/template_downloads/tmp_VCIInternet/125022Mat-B3.pdf?DokNr=125022&p=101