

Miljøprojekt Nr. 739 2002

# Substitution af phthalatblødgjort PVC-vandmadras hos Akva Waterbeds

Nils H. Nilsson, Jan Lorenzen og Ole Chr. Hansen  
Teknologisk Institut

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

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

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

# Indhold

FORORD	5
RESUMÉ	7
<b>1 SUBSTITUTIONSMULIGHEDER</b>	<b>11</b>
1.1 OPSTILLING AF KRAVSPECIFIKATIONER TIL PLASTFOLIEN	11
1.2 INDHENTNING AF VIDEN	12
1.3 VURDERING AF SUBSTITUTIONSMULIGHEDER	13
1.4 FREMSKAFFELSE AF DETAILOPLYSNINGER/PRØVEMATERIALE	14
1.5 FASTLÆGGELSE AF MATERIALE- OG APPLIKATIONSTESTS	15
<b>2 MATERIALE OG FUNKTIONSTESTS</b>	<b>17</b>
2.1 LABORATORIEUNDERSØGELSE AF MATERIALE- OG FUNKTIONSEGENSKABER	17
2.1.1 <i>Mekaniske egenskaber og ældning</i>	17
2.1.2 <i>Migrationsegenskaber</i>	17
2.1.3 <i>Mikrobiologiske egenskaber</i>	17
2.2 MILJØ-/SUNDHEDSVURDERING	18
2.2.1 <i>Grundpolymeren</i>	18
2.2.2 <i>Blødgørere/additiver</i>	18
2.3 MATERIALEMODIFIKATION	19
2.3.1 <i>Receptvurdering i relation til miljø- og procesforhold</i>	19
2.3.2 <i>Samarbejde med folieproducent om optimering</i>	19
2.3.3 <i>Vurdering af testresultater og miljøforhold i relation til pilotproduktion</i>	19
<b>3 PILOTPRODUKTION</b>	<b>20</b>
3.1 VURDERING AF TESTRESULTATER OG MILJØFORHOLD I RELATION TIL PILOTPRODUKTION	20
3.1.1 <i>Mikrobielle forhold i relation til brugsfasen</i>	20
 Bilag A	 23
Kravspecifikationer	
 Bilag B	 25
Miljø- og sundhedsvurdering af Mesamoll og Mesamoll II	



# Forord

Projektet "Substitution af phthalatblødgjort PVC" er udført på baggrund af et tæt samarbejde mellem Akva Waterbeds og Teknologisk Institut samt leverandøren af PVC-dugen Alkor Draka og fremstilleren af den phthalatfrie blødgører, Bayer. Baggrunden for projektet er Akva Waterbeds' ønske om at erstatte phthalatblødgjorte PVC-vandmadrasser med et mere miljøvenligt produkt.

Projektet blev gennemført fra 1. juli 2000 til 31. oktober 2001. Projektet har været opdelt i fire faser:

Fase 1: Substitutionsmuligheder i relation til phthalatblødgjort PVC-folie  
(Fra den 1. november 2000 til den 31. oktober 2001)

Fase 2: Materiale og funktionstest  
(Fra den 1. marts 2001 til den 31. oktober 2001)

Fase 3: Pilotproduktion  
(Fra den 1. marts 2001 til den 31. oktober 2001)

Fase 4: Rapportering  
(Fra den 1. juli 2001 til den 15. november 2001)

Til projektet har været knyttet en følgegruppe med repræsentanter fra Miljøstyrelsen (formandskab), Akva Waterbeds, Teknologisk Institut og Plastindustrien i Danmark. Dog bør det bemærkes at repræsentanter fra Plastindustrien i Danmark ikke har været i stand til at deltage i de afholdte følgegruppemøder.

Nærværende rapport beskriver i kortfattet form hovedresultaterne af projektet.



# Resumé

Akva Waterbeds har med succes udviklet en ny phthalatfri vandmadras.

Den miljøcertificerede virksomhed Akva Waterbeds har i et projekt støttet af Miljøstyrelsen samarbejdet med sine leverandører og Teknologisk Institut om at videreudvikle og dokumentere egenskaberne af en phthalatfri vandmadras. Phthalatblødgøreren er med succes blevet udskiftet med en blødgører der fremstilles af firmaet Bayer under varemærket Mesamoll II. Kundetilfredsheden er steget for Akva Waterbeds' nye vandmadras. Den nye blødgørertype er bl.a. godkendt til produkter der kommer i kontakt med fødevarer og kan anvendes i legetøj.

## Baggrund

Akva Waterbeds har som sit kerneforretningsområde fremstilling og salg af vandsenge tilpasset kundernes individuelle behov. Samtidig har virksomheden en grundlæggende etisk holdning og bevidsthed om bæredygtig og ansvarlig produktion der gør at virksomheden ønsker at fremstille sine produkter så miljørigtigt som muligt. Det drejer sig både om miljøvenlige produktionsprocesser, godt arbejdsmiljø, miljømæssig optimering af materialer og konserveringsmidler i vandet samt bortskaffelse af produkterne under hensyntagen til det ydre miljø. Virksomheden er miljøcertificeret i henhold til ISO 14001, og det er en integreret del af virksomhedens politik løbende at foretage miljøforbedrende foranstaltninger.

Akva Waterbeds anvender blødgjort vinyl til fremstilling af sine vandmadrasser og arbejder løbende på at ændre recepten for vinylen, så den er så miljøvenlig som muligt.

Akva Waterbeds har også undersøgt mulighederne for at erstatte vinylen med en klorfri plasttype, men har indtil videre måttet opgive at udfase vinylen, da de alternative materialer ikke kunne leve op til Akva Waterbeds funktionskrav med hensyn til svejsbarhed, vandbarriere, varmemstabilitet og hygiejne.

Derfor har Akva Waterbeds valgt at ændre recepten for vinylen for at gøre den så miljøvenlig som mulig under hensyntagen til funktionskravene.

Man har således i trin et skiftet fra phthalatblødgøreren DEHP til DINP, da der blev rejst sundhedsmæssige betænkeligheder over for brugen af DEHP i vinyl. I næste trin har firmaet udfaset bly- og cadmiumstabilisatorer og erstattet den med zink- og bariumbaserede stabilisatorer.

På baggrund af at man har rejst betænkeligheder over for phthalatblødgørere i bredere forstand har Akva Waterbeds ønsket at gå endnu et skridt videre i sin materialesubstitution ved at udfase DINP med en ikke phthalatbaseret blødgører.

Trin tre i substitutionen er udfasning af DINP med den phthalatfrie blødgører Mesamoll II fra Bayer.

I forbindelse med substitutionen er det som tidligere nævnt vigtigt for Akva Waterbeds at kunne dokumentere at man ikke går på kompromis med hensyn til madrassernes funktionsegenskaber og levetid. Derfor er der i nærværende projekt lagt vægt på at substitutionen af DINP i vinylen med en phthalatfri blødgører skulle ske i et tæt samarbejde med Akva Waterbeds' leverandører og Teknologisk Institut for at sikre at det nye materiale lever op til Akva Waterbeds' funktionskrav til vinylen.

## Konklusion

Projektet har vist at den nye phthalatfrie vinyl dug baseret på alkylsulfonsyre esteren Mesamoll II lever op til Akva Waterbeds' funktionskrav. Endvidere er der opnået større kundetilfredshed med den nye madrastype. Dette udtrykkes ved en væsentlig forbedret reklamationsstatistik, idet antallet af kundeklager er faldet. Det er dokumenteret at den nye phthalatfrie blødgører er et betydeligt dårligere næringssubstrat for mikroorganismer. Vækst af mikroorganismer i vandsengen der giver anledning til ubehagelig lugt, har ved phthalatblødgjorte madrasser været en hyppig reklamationsårsag. Det er dog stadig nødvendigt for Akva Waterbeds at tilsætte konserveringsmidler til vandet. Der er i projektet i begrænset omfang foretaget forsøg med henblik på at udvikle mere skånsomme og miljøvenlige konserveringsmidler. Men det vil kræve et nyt udviklingsprojekt at komme videre med en miljøoptimering af konserveringsmidlerne.

Den nye blødgørertype fremstilles af firmaet Bayer, og firmaet har foretaget omfattende tests af blødgørerenes miljømæssige forhold. Det har bl.a. udmøntet sig i at blødgøreren er godkendt til brug i plast der kommer i kontakt med fødevarer. Umiddelbart vurderes det på baggrund af erfaringerne gjort i projektet at der inden for andre produktområder skulle være gode muligheder for at substituere phthalatblødgørere ikke alene i produkter baseret på vinyl, men også produkter fremstillet af polyurethan eller nitrilgummi. Fordelen ved den nye phthalatfrie blødgører er at den har procesmæssige egenskaber meget tæt på eller bedre end de phthalat baserede blødgørere og at den samtidig er mere stabil over for hydrolyse og bakterieangreb.

Det anses ikke for realistisk at substituere selve basispolymeren vinyl med et alternativt materiale ud fra de erfaringer Akva Waterbeds har haft mulighed for at afprøve. Det materiale man som regel erstatter vinylen med er en termoplastisk polyurethan. Men dette materiale har for høj end vandgennemtrængelighed som resulterer i mug- og skimmeldannelse på madrassens overflade har det vist sig ved forsøg hos Akva Waterbeds. Gode elastiske egenskaber finder man ved gummimaterialer eksempelvis EPDM gummi. Problemet med gummi er imidlertid at det ikke kan svejses og derfor kræver en limning der i sig selv er miljøbelastende både med hensyn til arbejdsmiljø og emissioner af opløsningsmidler, samtidig med at metoden er meget arbejdskrævende. Det blev forsøgt at anvende en dug bestående af ethylvinylacetat og polyethylen, men denne dug kunne ikke modstå temperaturen over varmelegemet. Selvom der sker en spændende udvikling inden for polyolefinbaserede materialer som følge af en ny generation af katalysatorer (metallocener), vurderes denne udvikling på baggrund af de nyeste informationer ikke at kunne resultere i en udfasning af vinylen inden for den nærmeste 5-10 års periode for vandsenge. Derimod må det forventes at der kan ske substitution inden for andre anvendelsesområder, eksempelvis kontorartikler, med en kortere tidshorison.



## Projektresultat

Akva Waterbeds stiller høje krav til kvalitet og miljøvenlighed.

Akva Waterbeds har i samarbejde med sin leverandør af vinylslug, råvareleverandøren af phthalatfri blødgørere, Bayer og Teknologisk Institut gennemført et projekt med sigte på at erstatte den tidligere anvendte phthalatholdige vinylslug med et 100% phthalatfrit materiale til sine vandmadrasser, dog under forudsætning af at Akva Waterbeds' gældende kravspecifikationer kunne overholdes af den nye vinylslug.

Projektet er blevet gennemført i perioden 1. juli 2000 til 31. oktober 2001. Projektperioden har været lidt længere end oprindeligt beregnet. Forlængelsen af perioden har først og fremmest været begrundet i ønsket om at kunne dokumentere langtidsegenskaberne af den nye slug, idet Akva Waterbeds har et krav om ti års holdbarhed.

Ikke alle langtidstestene er afsluttet endnu, men intet tyder på at dette krav ikke skulle være opfyldt for den nye madras. Der er endda begrundet formodning om at den nyudviklede slug har længere holdbarhed end phthalatblødgjorte slug, idet den nye blødgørertype, der er en alkylsulfonsyreester, har vist sig som et dårligere substrat for bakterievækst på indersiden af vinylslugen som er i kontakt med vandet. Ældning af vinylslug skyldes bl.a., at bakterier bruger blødgøreren som næringssubstrat. Det resulterer før eller senere i at vinylslugen bliver stiv og ubrugelig. Samtidig er den nye blødgørertype også vanskeligere at hydrolysere. Inden projektets start var Akva Waterbeds begyndt på at undersøge mulighederne for at skifte til en phthalatfri, blødgjort slug, men forudså et behov for at dokumentere den nye slugs funktionsegenskaber. Akva Waterbeds har også som led i sin miljøpolitik før projektets start udfaset bly- og cadmiumstabilisatorer i slugen med zink og barium.

## Dokumentation af mikrobielle forhold

Akva Waterbeds har i projektforløbet lagt stor vægt på at vigtige parametre i relation til funktionsegenskaber og miljøforhold skulle dokumenteres for den nyudviklede phthalatfrie vinylslug. Dette er realiseret ved et tæt samarbejde mellem Akva Waterbeds, firmaets leverandør af vinylslug, råvareleverandøren Bayer, plejemiddelfremstilleren Kemex og Teknologisk Institut.

Undersøgelserne har omfattet en lang række mikrobielle tests og identifikation af mikrofloraen. Dette er sket netop fordi mikrobiel nedbrydning af blødgøreren anses for en af de væsentligste faktorer for vinylslugens levetid. Samtidig er der gjort forsøg på at identificere hvilke stoffer i madrassen der giver anledning til ubehagelig lugt af vinylmadrassen. Lugtgener i forbindelse med phthalatblødgjorte madrasser har netop været en væsentlig kilde til reklamation.

Undersøgelserne er foretaget ved mikrofaseopkoncentrering (SPME) efterfulgt af en gaschromatografisk massespektroskopisk identifikation (GC/MS). Der er påvist små mængder af estere af lavere alkoholer og carboxylsyrer som kan forklare en blomsteragtig lugt der af og til optræder ved reklamation. I andre prøver er der konstateret tilstedeværelse af terpener der også er kraftigt lugtende. Mikrobielle tests på ekstrakter af phthalatblødgører (DINP) og sulfonsyreesteren Mesamoll II har vist at DINP

er et væsentligt bedre substrat for bakterievækst end Mesamoll II. Undersøgelser på selve de to dugtyper har ikke vist en tilsvarende forskel. Det vurderes at dette skyldes at dugene tilsættes et konserveringsmiddel, som både virker mod bakterie- og svampevækst.

#### Dokumentation af andre ældnings- og miljøparametre

Der er udført migrationsundersøgelser ved kontakt med vand ved henholdsvis stuetemperatur og 30°C. Mængden af blødgørere der vandrer over i vandet, er blevet bestemt ved at måle det totalt afgivne kulstof (TOC) efter kontakttider på 72 timer ved omdannelse til kuldioxid og infrarød måling af koncentrationen. Blødgørervandringen for DINP- og Mesamoll-blødgjorte duge er af samme størrelsesorden.

Forsøg udført af firmaet Bayer hvor vinylduge blødgjort med henholdsvis DINP og Mesamoll II bringes i kontakt med vand ved henholdsvis stuetemperatur, 40°C og 60°C, og efterfølgende måling af mekaniske egenskaber har endnu ikke vist signifikante forskelle på ændring af de to dugtypers ældningsegenskaber. Forsøgene fortsætter ud over projektperioden. Derimod udviser Mesamoll II betydeligt større hydrolysebestandighed end phthalatblødgørerne DINP og DEHP. Dette vurderes på sigt at give en gevinst til Mesamoll II blødgjorte dugtyper i form af længere funktionstid.

#### Hvad er status og hvordan ser fremtiden ud

Projektet har vist at Akva Waterbeds i øjeblikket fremstiller vandmadrasser med den bedst tilgængelige teknologi (BAT) både hvad angår produktionsprocesser og materialevalg. Projektet peger også på muligheden af at virksomheder der fremstiller andre produkter i vinyl, skulle have gode muligheder for at udfase phthalater med alkylsulfonsyreestere (Mesamoll II). Muligheden for at udfase vinyl som grundpolymer ligger ikke lige for inden for den næste 5-10 års horisont. Derimod kan man inden for andre produktkategorier forvente at de nye typer af metallocenbaserede polyolefintyper kan bevirke en udfasning af vinyl inden for en kortere tidshorisont. Her skal peges på kontorartikler. Med hensyn til Akva Waterbeds' muligheder for yderligere miljøforbedringer er der en forventning om at man i et nyt udviklingsprojekt kan optimere forholdene omkring hygiejne og mere skånsom konservering af vandet med så få kemikalier som muligt.

# 1 Substitutionsmuligheder

## 1.1 Opstilling af kravspecifikationer til plastfolien

For at kunne foretage en substitution af den phthalatholdige PVC-folie skal kravspecifikationerne til substitutionsmaterialet være klarlagt.

Før opstarten af dette projekt har Akva Waterbeds afprøvet forskellige materialer som mulige kandidater for substitution for PVC-dugen, men der er endnu ingen som har kunnet leve op til alle firmaets specifikationer.

En meget vigtig materialeegenskab for et substitutionsmateriale er at materialet udviser elasticitet ved lav kraft kombineret med at det er muligt at bruge en rationel produktions- og samlemetode for vandmadrassen, samt at der er en god tæthed over for vand og diffusion af vanddamp. Ingen af de alternative duge som Akva Waterbeds har afprøvet indtil nu, har haft tilstrækkeligt gode egenskaber til at disse overordnede krav har været opfyldt.

Et meget stort problem er at de naturligt forekommende bakterier i vandet i vandsengsmadrasserne kan leve af bestanddele i dugen. Bakterierne bliver med tiden resistente over for de anvendte konserveringsmidler, og som en konsekvens af tilstedeværelsen af bakterierne kan der udvikles kraftige lugtgener som følge af flygtige stofskifteprodukter produceret af bakteriefloraen.

Et andet problem har været at de afprøvede alternative materialer ikke er formstabile nok. Ligeledes kan de ikke bearbejdes med HF-svejsning som er den bedst egnede svejseteknik til samling af madrasserne, idet man ved HF-svejsning ikke blot får opvarmet materialets overflader, men varmen frembringes også momentant helt inde i kernen af materialet hvorved opnås en meget stærk og sikker samling. Derudover har HF-svejsning i sammenligning med andre teknikker en række arbejdsmiljømæssige fordele.

Ud over at substitutionsmaterialet skal kunne løse ovenstående problemer, stilles der en række andre grundlæggende krav til materialet (Bilag A).

Akva Waterbeds har således fastsat en levetid på 10 år som kvalitetsmål for vandsengsmadrasserne. Substitutionsmaterialet bør således kunne leve op til dette krav. I denne sammenhæng er der nogle basale fysisk-kemiske og biologiske egenskaber som materialet skal kunne overholde:

- Materialet må ikke være let hydrolyserbart da dette vil medføre kort levetid.
- Materialet skal være formstabilt.
- Materialet må ikke ældes i utide.
- Migration af blødgørere skal være lav.

- Materialet skal være modstandsdygtigt over for ydre fysiske og kemiske påvirkninger som lys, rengøringsmidler og kropsvæsker.
- Materialet skal være modstandsdygtigt over for bakterie- og svampeangreb.
- Materialet må ikke afgive stoffer der kan være levegrundlag for patogene bakterier eller mikroorganismer der kan forårsage dårlig lugt.

Da mikroorganismer ikke kan undgås i en vandseng, skal der bruges midler til konservering af vandet, og materialet skal naturligvis være kompatibel med det valgte konserveringsmiddel.

I forhold til anvendeligheden af et nyt materiale er det væsentligt at materialet har den rette træk-, brud-, rive- og punkteringsstyrke samt den rette elasticitet, således at madrassen ikke mister sin funktionsevne ved almindeligt brug.

Det er endvidere vigtigt at madrassen kan holde til meget lave temperaturer uden at blive sprød da der ellers vil kunne opstå skader under transport.

Da materialet også skal bruges i et varmelegeme, skal det sekundært medvirke til at beskytte mod elektrisk kortslutning.

Endelig stiller forbrugerne krav om rengørings- og plejevenlige madrasser. De skal også være lugtfri og støjfri, og der skal være mulighed for indfarvning og ændring af materialets tekstur.

Med hensyn til fremstilling af dugen er der som sådan ingen særlige krav til processen, dog er det vigtigt at de rette dugbredder kan fremstilles for at undgå unødvendigt mange sammenføjninger af materialet. Endvidere er det ønskeligt at kunne styre materialets overfladeegenskaber, idet en lav friktion er væsentlig for fremstillingsprocessen. Derudover stilles der af sikkerhedsmæssige årsager krav til en ensartet tykkelse af dugen. På baggrund af de nævnte forhold er det mest hensigtsmæssigt at dugen fremstilles ved kalandrering. Det vurderes at en laminering af to eller flere materialer til en samlet dug på nuværende tidspunkt vil være for dyr en løsning. Dog vil en effektiv produktion af flerlagsprodukter være mulig ved coekstrudering, men ved denne teknik kan de ønskede dugbredder ikke fremstilles. På trods af disse problemer bør udviklingen inden for disse laminater fortsat overvåges.

Og sluttelig må prisen på et nyt materiale ikke resultere i at produktet bliver så dyrt at det ikke kan sælges.

## 1.2 Indhentning af viden

Akva Waterbeds har igennem flere år forgæves forsøgt at finde egnede substitutionsmaterialer for phthalatblødgjort PVC via forskellige dugfabrikanter og kemiproducenter. Da dette har været forgæves, er det nu forsøgt at indhente viden om eventuelle substitutionsmaterialer ad andre kanaler.

Det blev først undersøgt via Internettet hvilke materialer andre vandsengsfabrikanter anvender ved fremstilling af madrasser. Det viste sig at alle anvender PVC med phthalatblødgørere.

Det har vist sig at være problematisk at foretage målrettede internetsøgninger på deciderede plastdatabaser da disse giver et alt for stort antal hits som det ikke er muligt at sortere i. Der er derfor lavet en søgning på litteraturlæsebasen "Compendex, Engineering Village 2". Af nedenstående tabel fremgår de brugte søgeprofiler etc.

Søgeord	Antal hits	Kommentar
Thermoplastic and seal or waterproof	90	Plasticizer free coated textiles in water protection systems TPU (Thermoplastic polyurethanes) in automobile design Use of TPO (Thermoplastic polyolefines) vs. PVC for automotive interior
Laminate and polyurethane or PU or polyethylene or PE or polypropylene or PP or Chloroprene or CR or EPDM	129	Use of TPO for automotive interior

Tabel 1. Gennemført litteratursøgning efter alternativer til PVC på databasen "Compendex, Engineering Village 2".

Søgningen viste at alternative materialer til PVC især bliver brugt i automobilindustrien. Det anvendte TPO/TPU er dog ikke umiddelbart anvendeligt som materiale til fremstilling af vandmadrasser blandt andet på grund af en for høj gennemtrængelighed for vand. Coatede tekstiler uden blødgørere anvendes som geomembraner og lignende. Disse er dog dyre og ikke særligt anvendelige som materiale til en vandsengsmadrass, idet tekstilet reducerer elasticiteten af madrassen.

Endelig blev internetsiderne for forskellige aktører på plastmarkedet besøgt.

*Producenter af svømmebadslinere (bl.a. Alkor Draka, Berle Swimmingpool Aps)*  
Der anvendes hovedsagelig PVC, dog anvendes også polyurethan.

*Producenter og forhandlere af duge/membraner (bl.a. Seaman Corporation, Industrial Textiles & Plastics Ltd., Solmax International, Cooley Group, Barber Webb, Environmental Protection Incorporated, Van Besouw Kunststoffen BV, Boedeker Plastics Incorporated, Advanced Elastomer Systems, C.W. Neal Corporation, DuPont, Mitsui Chemicals)*

Der er især lagt mærke til en hel del geomembraner på markedet som anvendes i forbindelse med lossepladser og kunstigt anlagte søer etc. Nogle af firmaerne har samlet tabeller over fysiske egenskaber af de forskellige materialer på deres hjemmesider samt vurderinger af fordele og ulemper ved de forskellige materialer (C.W. Neal Corporation, Cooley Group, Boedeker Plastics Incorporated, Advanced Elastomer Systems, DuPont, Seaman Corporation).

Gennem andre projekter og udviklingsopgaver har Teknologisk Institut ligeledes samlet oplysninger om alternative materialer til phthalatblødgjort PVC.

### 1.3 Vurdering af substitutionsmuligheder

Gennem forløbet af vurdering af substitutionsmaterialer er en lang række stoffer blevet vurderet. I det følgende er de bedst egnede stoffer trukket frem.

Gummi anvendes generelt til industrielle produkter hvor der er behov for gummiets fremragende elastiske egenskaber. Det vil være muligt at anvende gummimaterialer til vandmadrasser, eksempelvis i chloropren, EPDM eller CSM, som alle udviser god vejrbestandighed. Problemet med anvendelse af gummimaterialer til substitution af blød PVC-folie er ud over den rent prismæssige forskel at gummimaterialer ikke kan svejses, men må limes eller vulkaniseres. Limning er en meget arbejdskrævende proces, og det er nødvendigt at bruge lime baseret på opløsningsmidler for at få en god sammenføjning. Der er således betydelige arbejdsmiljøhensyn at tage i betragtning. Derudover vil der være emission af opløsningsmidler til det eksterne miljø. Da gummi er vulkaniseret, er den eneste realistiske bortskaffelsesmulighed efter brugsfasen en forbrænding med energiindvinding. Substitution af PVC-dugen med en ren gummidug anses ikke for en realistisk mulighed for Akva Waterbeds.

Dog er der en udvikling i gang inden for polyolefinerne som bør følges nøje. Det skyldes en ny generation af katalysatorer, de såkaldte metallocenkatalysatorer, som muliggør en meget bedre kontrol over stereokemien og molekylvægtsfordelingen ved fremstilling af polymerer baseret på ethylen eller propylen eller tilsvarende umættede monomere olefinbygggestene. Man har med disse katalysatorer opnået et værktøj som gør at man på en hel ny måde er i stand til at styre de polyolefinbaserede polymerers egenskaber med hensyn til bl.a. krystallinitet og procesegnethed. Elasticiteten af gummimaterialer skyldes i høj grad den stereokemiske opbygning af gummipolymererne, idet disse i grundtilstanden foreligger i en meget uordnet amorf struktur, og de har samtidig en meget lav glasovergangstemperatur (ved glasovergangstemperaturen bliver et materiale sprødt og glasagtigt).

Polyethylen (PE) har en meget lav glasovergangstemperatur ( $\pm 120^{\circ}\text{C}$ ) og minder på dette punkt om gummi. Det betyder bl.a. at PE er fleksibelt ned til meget lave temperaturer som man kender det fra gummi. De kendte PE-typer er delkrystallinske, men det må forventes at man ved hjælp af metallocenkatalyseret polymerisation kan frembringe polyethylentyper med en større grad af amorf sejhed indbygget så man får PE der i langt højere grad minder om gummi. Det er karakteristisk for gummi at man får en god formstabilitet ved vulkaniseringen. Men en tilsvarende bedre formstabilitet kunne tænkes opnået hos PE ved en svag tværbinding som det kendes fra PEX, men i så lavt et niveau at svejsbarheden ikke går tabt. Alternativt skulle tværbindingen først finde sted efter at man havde svejset sin madraskonstruktion hvilket giver problemer med lagertid. Det anbefales at man nøje følger den udvikling, der sker inden for polyolefin polymererne.

#### 1.4 Fremskaffelse af detail oplysninger/prøvemateriale

Akva Waterbeds har igennem længere tid undersøgt markedet for alternative materialer til PVC-folien og afprøvet materialer.

Den første type af plastfolie der blev afprøvet, var af materialet termoplastisk polyurethan. Materialet synes umiddelbart egnet, og der blev startet en prøveproduktion, og madrasserne blev testet. Madrasserne blev imidlertid jordslået på betrækkene og skumsiderne. Dette skyldes en for høj permeabilitet for vanddamp der resulterer i vandring af vand fra madrassens indre og ud til overfladen med mug og skimmeldannelse til følge.

Derefter blev der taget kontakt til en række større leverandørfirmaer af plastdug i udlandet, såvel større internationale koncerner som små og mellemstore virksomheder.

Konklusionen på henvendelserne var at ingen af de kontaktede virksomheder havde en plastdug/et materiale der levede op til alle Akva Waterbeds' kravspecifikationer.

Der blev dog afprøvet materialer som opfyldte nogle af kravspecifikationerne. Et af materialerne var en plastfolie bestående af 18% EVA og 82% LDPE. Men denne mulighed blev forkastet, bl.a. fordi materialet ikke kunne modstå temperaturen over varmelegemet.

Et materiale med fremtidsudsigter kunne være en plastfolie bestående af polyethylen modificeret med forskellige elastomere og evt. lamineret med et andet plastmateriale. PE materialet vil da fungere som svejsemedie for eventuel varmesvejsning.

På nuværende tidspunkt er det ikke projektdeltagerne bekendt at et sådant materiale findes på markedet. Men netop gennembruddet inden for metallocenpolymerisering kan bane vejen for alternativer til en PVC-dug.

Teknologisk Institut har besøgt den 14. Internationale Kunststoff und Kautschuck Messe i Düsseldorf 22.-29. oktober 2001 for at se hvor langt udviklingen er fremme inden for metallocen katalyse baserede polyolefiner. Konklusionen er at der sker en stadig udvikling, men at der ikke kan forventes alternativer til PVC-dug til vandmadrasser inden for den næste 5 års horisont. Til andre formål end vandmadraserproduktion kan substitutionsmuligheder formentlig foreligge inden for en kortere tidshorisont (1-3 år). Normalt anvender man ikke de metallocen katalyserede polyolefiner i ren tilstand, men blander dem i mere konventionelle typer, eksempelvis i LLDPE. Teknologisk Institut har modtaget en mappe med eksempler på folier hvori indgår metallocen katalyse baserede polyolefiner.

I den videre søgning efter et egnet substitutionsmateriale har det været nødvendigt at gå på kompromis med hensyn til at erstatte PVC som basispolymer for madrasedugen.

Således samarbejder Akva Waterbeds nu med Alkor Draka i Frankrig om udviklingen af en PVC-dug hvor diisononylphthalat (DINP) fuldstændig erstattes med alkylsulfonsyreesteren Mesamoll II der fremstilles af firmaet Bayer. Denne dug anses som den bedste miljøløsning for den phthalatholdige madrasedug på det nuværende teknologiske stade. Mesamoll II har gennemgået omfattende miljøundersøgelser og er bl.a. godkendt til anvendelse i plast der anvendes i kontakt med levnedsmidler og er ifølge DS/EN 71-5 tilladt i ovenhærdende modellervoks til børn over 8 år i koncentrationer op til 30% w/w.

## 1.5 Fastlæggelse af materiale- og applikationstests

Efter at det blev valgt at substituere phthalatblødgjort PVC med en PVC-dug blødgjort med Mesamoll II, blev der planlagt laboratorieundersøgelser af det nye materiales mikrobiologiske egenskaber. De mikrobiologiske egenskaber blev vurderet som værende væsentlige da bakteriel omsætning af organisk stof,

især forskellige former for migranter, vurderes at have væsentlig indflydelse på reklamationer pga. lugtproblemer og i forbindelse med for hurtig ældning af materialet.

Der blev således planlagt migrationsforsøg hvor mængden af organisk stof som potentielt vil kunne være substrat for bakterier i vandet og på dugens overflade, blev bestemt. Endvidere blev der planlagt vækstforsøg på ekstrakter fra henholdsvis phthalatblødgjort og Mesamoll II-blødgjort folie for at vurdere de ekstraherbare substansers egnethed som substrat for bakterievækst.

For at vurdere det færdige produkts mikrobiologiske og sundhedsmæssige egenskaber blev det planlagt at undersøge forekomst og artssammensætning af bakterier i minivandsengsmadrasser som med henblik på laboratoriebrug blev fremstillet som led i pilotproduktionen.

Det er ligeledes søgt opklaret hvilke lugtstoffer der forårsager de forskellige lugte der fører til reklamation over Akva Waterbeds' vandsengsmadrasser. Undersøgelsen er gennemført som GC/MS-screeninger ved SPE-opkoncentrering fra PVC-madrasser der havde været reklamationer over.

De bakteriologiske undersøgelser kombineret med undersøgelser for lugtstoffer forventedes at kunne bidrage til en optimering af konserveringsmetoderne og en reduktion af reklamationer. Der er planlagt en løbende miljøvurdering af konserveringsmetoderne og substitution af blødgørerne også ud over projektperioden.

Det har været overvejet at gennemføre møbel- og kemikalietest hos VGA i Nürnberg, Tyskland med henblik på GS- mærkning. GS mærkning svarer i Tyskland til DEMKO mærkning i Danmark, men dækker et bredere spektrum (VGA er konkurrenter til TUF med hensyn til sikkerhedsprøvninger). Det blev efter nærmere overvejelser besluttet i stedet at lægge hovedvægten i projektet på en dokumentation af den phthalatfrie vinyludugs egenskaber i relation til ældning og mikrobielle forhold.



## 2 Materiale og funktionstests

### 2.1 Laboratorieundersøgelse af materiale- og funktionsegenskaber

#### 2.1.1 Mekaniske egenskaber og ældning

I samråd med Akva Waterbeds og Teknologisk Institut har Bayer iværksat langtidstests af de mekaniske egenskaber af Mesamoll II-blødgjorte vinylfolier i sammenligning med vinylfolier blødgjort med DINP. Undersøgelserne finder sted ved tre forskellige temperaturer (stuetemperatur, 40°C og 60°C) for at opnå et hurtigt svar på langtidsegenskaberne. Selvom forsøgene har stået på i snart et halvt år, er der ikke den store forskel på ændringer i egenskaberne for Mesamoll II-blødgjort dug og DINP-blødgjort dug. Egenskaberne før ældning er meget lig hinanden for de to dugtyper.

#### 2.1.2 Migrationsegenskaber

Migrationsegenskaberne af Mesamoll II-blødgjort PVC-dug er blevet målt og sammenlignet med migrationsegenskaberne af DINP-blødgjort PVC-dug som Akva Waterbeds tidligere har anvendt. Resultatet af undersøgelserne der er gennemført både ved stuetemperatur og 30°C, er at migrationen af blødgørere til vand er af samme størrelsesorden for de to blødgørertyper.

Migrationsmålingerne er udført ved måling af afgivelse af organisk stof til vand i kontakt med PVC-dugene efter metode EN 852-1 og metode SM 5310 B. Førstnævnte metode beskriver ekstraktionsforholdene, mens sidstnævnte metode beskriver analyseprincipper.

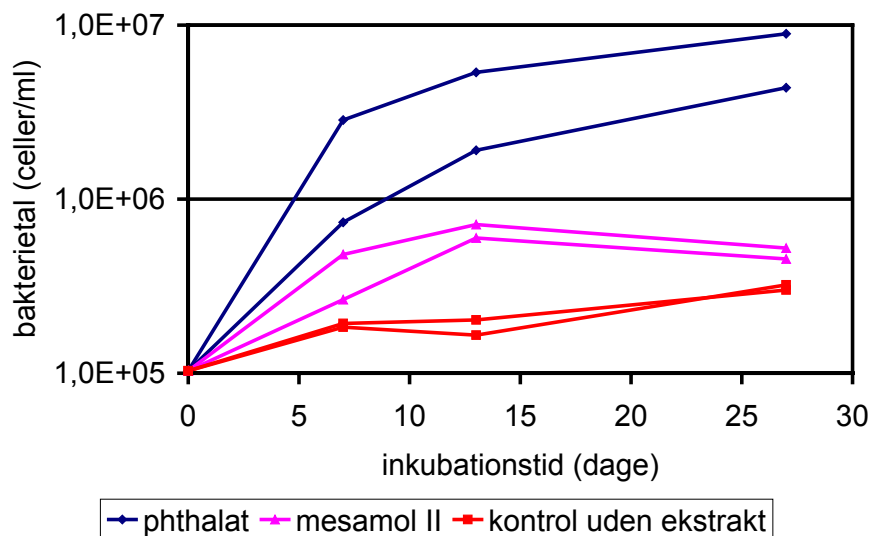
Der er blevet foretaget en ekstraktion af blødgørerne af henholdsvis Mesamoll II-blødgjort PVC-dug og af DINP-blødgjort PVC-dug. Ekstrakterne er blevet karakteriseret ved en GPC-analyse. Ved denne metode kan molekylvægtsfordelingen bestemmes. Analyseresultaterne viste at molekylvægtsfordelingen var meget ens for de to ekstrakter hvilket bekræfter rigtigheden af de migrationstal der blev fundet ved TOC-analyserne. Som forventet er migrationen større ved 30°C end ved stuetemperatur. Temperaturen på 30°C svarer til temperaturen under praktisk brug af vandmadrassen.

#### 2.1.3 Mikrobiologiske egenskaber

Der blev foretaget en ekstraktion af migranter, herunder blødgørere, fra henholdsvis Mesamoll II- og DINP-blødgjort folie. De ekstraherede substanser blev anvendt som substrat for den naturligt forekommende bakterieflora i almindeligt hanevand. Det kunne konstateres at ekstraktet fra DINP-blødgjort folie resulterede i 10 gange så mange bakterier i løbet af den knap 4 uger lange, anaerobe inkubation end ekstraktet fra Mesamoll II-blødgjort folie (se Figur 1).

Resultaterne af de gennemførte tests peger på at Mesamoll II-blødgjort PVC-folie ikke bør give problemer med forøget bakterievækst i madrasserne. Endvidere viser resultaterne at Mesamoll II-blødgjorte foliers holdbarhed over

for mikrobielt forårsaget nedbrydning af materialet ikke burde være reduceret i forhold til DINP-blødgjort folie.



Figur 1. Bakterievækst i en anaerob inkubation af hanevand tilsat ekstrakter af hhv. phthalat og Mesamol II-blødgjort vinyl dug.

## 2.2 Miljø-/sundhedsvurdering

### 2.2.1 Grundpolymeren

Vinyl eller PVC er som grundpolymer et stift plastmateriale med et højt klorindhold. Der er ingen sundhedsmæssige problemer i relation til vinylen, men ved bortskaffelse efter brugsfasen bør forbrænding undgås da der udvikles store mængder klorbrinte som skal neutraliseres.

### 2.2.2 Blødgørere/additiver

Alkylsulfonsyreestere af phenol, som er den nye blødgørertype Akva Waterbeds har skiftet til, har gennemgået omfattende miljøscreeninger som Teknologisk Institut har fået indsigt i fra producenten Bayer. Disse oplysninger sammenholdt med at Mesamol II er godkendt til brug i plast i kontakt med fødevarer og til ovnhærdende modellervoks for børn over 8 år i mængder op til 30% w/w, gør at Teknologisk Institut må konkludere at der med den tilgængelige viden ingen sundhedsmæssige eller miljømæssige problemer knytter sig til brugen af Mesamol II i vinylmadrasser til vandsenge. Det skal tilføjes at Akva Waterbeds arbejder på at etablere en genbrugsordning som betyder at blødgørerne ekstraheres for ny anvendelse efter brugsfasen. Akva Waterbeds har endvidere erstattet cadmium- og blystabilisatorerne der tidligere har været brugt, med stabilisatorer baseret på zink og barium. Som konserveringsmiddel i dugen anvendes i øjeblikket Vincene som er et velkendt konserveringsmiddel for PVC. Det kan ikke udelukkes at man i et nyt udviklingsprojekt kan miljøoptimere den konserveringsteknik der bruges i selve dugen.

## 2.3 Materialemodifikation

### 2.3.1 Receptvurdering i relation til miljø- og procesforhold

Mesamoll II har procesegenskaber der er meget lig egenskaberne for den tidligere anvendte DINP-blødgører. Samtidig er opløselighedsparametrene tættere på de værdier der opgives for vinyl. Det medfører en bedre gelering af vinylen. Mængden der tilsættes til dugen, er af samme størrelsesorden. Den nye recept vurderes derfor ikke at give procesmæssige problemer i forhold til tidligere anvendt DINP-blødgjort dug. Svejseegenskaberne forventes mindst lige så gode eller bedre for den Mesamoll II-blødgjorte dug.

### 2.3.2 Samarbejde med folieproducent om optimering

Akva Waterbeds har gennem hele projektforløbet haft en tæt kontakt til Alkor Draka som fremstiller vinyl-dugen efter den recept Akva Waterbeds har aftalt. Man har løbende diskuteret forbedringer og justeringer af recepten både af miljømæssige og procesmæssige årsager.

### 2.3.3 Vurdering af testresultater og miljøforhold i relation til pilotproduktion

Teknologisk Institut har ud fra de af Akva Waterbeds givne informationer, kontakterne til Alkor Draka og Bayer og de gennemførte tests vurderet at den teknologi både med hensyn til produktionsprocesser og materialeteknologi i øjeblikket er den bedst tilgængelige teknologi (BAT = Best Available Technology). Det betyder dog ikke at der ikke kan ske fremtidige forbedringer, eksempelvis med hensyn til konservering af dugen.

## 3 Pilotproduktion

Akva Waterbeds har i projektperioden løbende været i kontakt med leverandører af nyt udstyr til den nye produktionslinie for fremstilling af Mesamoll II-blødgjorte vandmadrasser. En ny produktionshal er blevet opført, og en række hjælpeudstyr er leveret og installeret. Desværre er der sket en meget betydelig udskydelse af leveringen af svejsedstyr i forhold til leverandørernes aftaler med Akva Waterbeds. Det har bl.a. betydet at de Mesamoll II blødgjorte forsøgsmadrasser der har været anvendt på Teknologisk Institut, har måttet fremstilles på eksisterende udstyr. Disse forsøg har ikke givet anledning til bekymring med hensyn til svejseegenskaber når den egentlige produktion startes op. Både de forsøg som Teknologisk Institut har gennemført, og de langtidstest der fortsætter hos firmaet Bayer, har bekræftet at materialeegenskaberne af den nye vinyludug er fortræffelige både med hensyn til svejseegenskaber og med hensyn til bevarelse af mekaniske egenskaber.

### 3.1 Vurdering af testresultater og miljøforhold i relation til pilotproduktion

#### 3.1.1 Mikrobielle forhold i relation til brugsfasen

Som led i pilotproduktionen af vandsengsmadrasser med Mesamoll II-blødgjort PVC blev der fremstillet en række mindre madrasser til brug i forbindelse med laboratorieundersøgelser af mikrobiologiske egenskaber af det nye materiale.

Der er i disse minivandsengsmadrasser fremstillet af hhv. Mesamoll II- og DINP-blødgjort vinyludug foretaget bestemmelser af det totale bakterietal. Prototyperne er fremstillet af Akva Waterbeds på deres sædvanlige svejsedstyr, idet den bestilte nye svejserobot er stærkt forsinket i forhold til aftalen mellem Akva Waterbeds og leverandøren.

De fundne bakterietal i vandet i størrelsesordenen  $10^3$  til  $10^4$  bakterier pr. ml efter op til 4 ugers inkubation svarer til det oprindelige bakterietal i det benyttede hanevand. Det totale antal bakterier må ikke forveksles med det mere almindeligt anvendte kimtal, idet kimtal udelukkende omfatter dyrkbare, aktive bakterier, mens det totale bakterietal bestemt ved dapi-farvning og fluorescensmikroskopi derudover omfatter ikke-dyrkbare, inaktive og også døde bakterieceller hvorfor værdier for totale bakterietal ofte vil være op til flere størrelsesordener større. De fundne værdier giver ikke anledning til bekymring i forhold til hygiejne under brug af vandsengene.

I samarbejde med Bayer er der på firmaets laboratorier foretaget en række mikrobiologiske undersøgelser til specifik identifikation af bakterier og svampe der har dannet kolonier på madrasoverfladerne.

Bayers identifikation af bakterier på brugte folier viser forekomst af både aerobe og anaerobe bakterier hvilket kan tolkes som forekomst af generelt aerobe betingelser i vandmadrassen, men med anaerobe mikronicher (fx

biofilm på overflader). Forekomsten af anaerobe, fermenterende bakterier kan meget vel have sammenhæng med de konstaterede lugtproblemer i forbindelse med reklamation af madrasser (såkaldte "stinkere"). Derimod er der intet der tyder på at de reklamationer der skyldes usædvanlig kraftig bobledannelse i vandmadrasserne, er forårsaget af bakterier. At gasdannelsen skyldes mikrobiel produktion af svovlbrinte, må anses for usandsynlig da der ikke er konstateret svovlbrintelugt ("rådne æg"). Endvidere har Bayer ikke fundet sulfatreducerende bakterier i forbindelse med identifikationen af bakterier på vinylduge. Dertil skal det dog siges at de anvendte dyrkningsmedier ikke var specielt målrettet imod dyrkning af sulfatreducerende bakterier.

Derudover viste en analyse af gasbobler i nogle af de anvendte testmadrasser en sammensætning svarende til atmosfærisk luft, altså ingen tegn på hverken svovlbrintedannelse (mikrobiel sulfatreduktion) eller metandannelse (mikrobiel metanogenese).

De gennemførte undersøgelser peger ikke på nogen form for risiko for infektioner hos forbrugeren ved kontakt med vandet ved substitution af DINP-blødgjort vinyludug med Mesamoll II-blødgjort vinyludug. Tværtimod må der forventes en bedre hygiejne i vandet som følge af, at Mesamoll II er et dårligere næringssubstrat for bakterier end DINP. Dette fremgår dog ikke klart af alle foretagne undersøgelser. Det skyldes formentlig at der anvendes konserveringsmiddel i de undersøgte duge (Vincene) hvilket bevirker at dugene uanset blødgørertype udviser en hæmmende effekt på væksten af både bakterier og svampe. Det er dog en mulighed at der kan anvendes mindre konserveringsmiddel i forbindelse med anvendelse af Mesamoll II, men det kræver nye forsøg og dokumentation.

## Kravspezifikationer

Kravspezifikationer der blev opstillet som udgangspunkt da der skulle findes et alternativt substitutionsmateriale til PVC-folien.

Key issues and numbers for watermattress material :

High resistance toward bacteria growth	
Flex at low power and the material must come back	Flexing power less than 16 MPa [N/mm <sup>2</sup> .] Close to linear flex/length curve. More than 3 times flex before braking
Soft hand as the PVC we use now, surface mat with no abrasion	60 Shore A
Low water penetration	less than 0.46 g/(h*m <sup>2</sup> ) - (0,5 mm. PVC, 38°C, 0-90% RH)
Pin holes sensitivity must be much higher than PVC	
Life expectancy in use as watermattress (0,56 mm).	10 - 12 years
Can be sealed by RF (If not possible, then Ultrasound)	
Material with	> 2350 mm
Stabile on moderate temperatures	0 - 65 ° C

Akva Waterbeds ApS

## Miljø- og sundhedsvurdering af Mesamoll og Mesamoll II

### Identifikation af stoffet

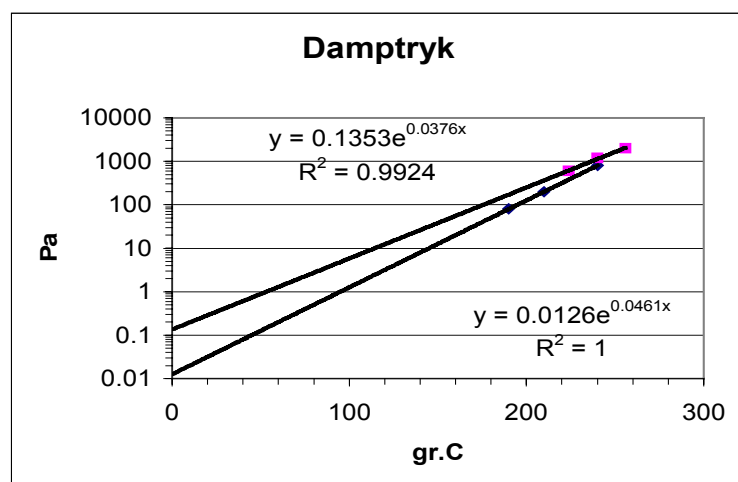
CAS nr.:	91082-17-6
EINECS nr.:	293-728-5
IUPAC navn	Sulfonic acids, C10-21 alkane, phenyl esters
Synonym	alkylsulfonat, phenyl ester (C10-C21) phenyl ester (C10-C21) alkylsulfonat
Handelsnavn	Mesamoll Mesamoll II
Producent	Bayer AG
Molekylvægt	ca. 380 g/mol

### Fysisk-kemiske egenskaber

Smeltepunkt	-15°C
Kogepunkt	ca. 200°C ved 13 hPa
Densitet	ca. 1,055 g/cm <sup>3</sup> ved 20°C
Damptryk	<0,01Pa ved 20°C
Vandopløselighed	2 mg/l ved 22°C
Octanol/vand forholdet	log Kow >6 (beregnet)
Flammepunkt	210-240°C (DIN 51376)
Antændelsestemperatur	ca. 425°C

Det er ved vurderingerne antaget at Mesamoll og Mesamoll II er identiske med hensyn til sundhed og miljø. Den væsentligste forskel er angivet som et lavere indhold af fordampelige stoffer som følge af længere destillationstid. Mesamoll har et indhold af fordampelige stoffer på ca. 2%, mens det er ca. 0,3% for Mesamoll II (TIB 2002).

Baseret på de to stoffers damptrykskurver, som er præsenteret i deres produktblade, er det forsøgt skønne damptrykket ved stuetemperatur. Stoffernes damptryk foreligger som kurvetegninger i intervallet 180-270°C (TIB 2001 og TIB 2002). Hvis det forudsættes, at stoffets egenskaber ikke ændres ved lavere temperatur, er det skønnede damptryk ca. 0,3 Pa for Mesamoll og 0,03 Pa for Mesamoll II ved 20°C (se figur nedenfor). Det skønnede resultat er en smule højere end producentens oplysninger angivet ovenfor. Forskellen vurderes ikke at have betydning i denne forbindelse.



Figur over damptryk for Mesamoll (øverst) og Mesamoll II (nederst) baseret på produktbladene (TIB 2001 og 2002).

### Miljøvurdering

Stoffets skæbne og effekt i miljøet er undersøgt i laboratorieforsøg dokumenteret i IUCLID (1995), hvorfra oplysninger om fysisk-kemiske egenskaber, stoffets giftighed overfor mennesker og miljø er hentet.

Nedbrydningen er undersøgt i en OECD TG 301C modificeret MITI test (Dir. 84/449/EC, C.7, 1987). Testen er udført under aerobe forhold med husholdningsspildevand i koncentrationen 100 mg/l. Nedbrydningen er relateret til iltforbruget ved nedbrydningen (BOD). Nedbrydningsraten lå mellem 20 og 50% med gennemsnitsnedbrydningen 31% over undersøgelsesperioden på 28 dage. Stoffet opfylder således ikke kriteriet for let nedbrydelighed og må karakteriseres som "ikke let nedbrydeligt".

Stoffets octanol/vand koefficient (log Kow) er ikke undersøgt men skønnes høj. Baseret på en molekylstrukturanalyse QSAR er log Kow skønnet til omkring 8. En så høj log Kow indikerer, at stoffet er potentielt bioakkumulerbart.

Stoffets adsorption er ikke undersøgt. Skøn baseret på QSAR (Model ClogP) tyder på, at stoffet har en høj adsorptionskoefficient med en log Koc på mere end 6. Med en lav vandopløselighed og en høj adsorption vurderes stoffet at være relativt ikke-mobilt i jord. Ved kontakt med overfladevand og i rensningsanlæg vurderes stoffet at ville adsorbere til organisk materiale og slam. Ved passage af rensningsanlæg vurderes fjernelsen primært at ske ved adsorption til slam. Stoffets opførsel i slam eller under anaerobe forhold er ukendt. Det skønnes dog, at stoffet kan nedbrydes, omend langsomt. Stoffet må anses for hydrolysestabil og fotolysestabil, eftersom det er nogen af de fordele ved anvendelsen, som fremhæves i brochurerne fra producenten (TIB 1999, plastizers 2000). Stoffet må derfor på det foreliggende grundlag anses for persistent i det akvatiske miljø ved en eventuel emission.

### Økotoxicitet

#### *Effekter på vandlevende organismer*

Stoffets akutte toksiske effekt overfor vandlevende organismer er undersøgt på fisk dafnier og alger.



For fisk foreligger to undersøgelser på den samme art. På zebrafisk, *Brachydanio rerio*, er der udført en 96 timers statistisk test, hvor  $LC_{50}$  er  $\geq 100$  mg/l. I en senere test udført efter OECD TG 203 observerede man ingen effekter med en mættet vandig opløsning fra en test koncentration på 10000 mg/l.

Den akutte virkning på dafnier er undersøgt i en 48 timers statistisk test med *Daphnia magna* efter den tyske norm DIN 38412-II. Som testkoncentration blev der anvendt filtrater af opløsninger med 100 mg/l og 1000 mg/l. Der blev ikke observeret nogen effekt på dafnierne ved de anvendte koncentrationer.

Effekten af stoffet på alger blev undersøgt på grønalgen *Scenedesmus subspicatus* efter den tyske norm DIN 38412-9. Der blev ikke observeret toksiske effekter efter eksponering i 72 timer i en mættet vandig opløsning med 10000 mg/l.

### **Effekterne på mikroorganismer**

Effekter på rensningsanlæg blev undersøgt med effekter på mikroorganismer i aktivt slam fra rensningsanlæg i en respirationshæmningstest efter ISO 8192 svarende til OECD TG 209. Efter 3 timers eksponering kunne der ikke observeres hæmning af iltforbruget ved 1000 mg/l. Det vil sige, at  $EC_{50}$  var  $> 10000$  mg/l.

Effekten på bakterien *Photobacterium phosphorium* blev undersøgt efter DIN 38412-34. Bakterierne blev eksponeret i 30 min for vandige ekstrakter på 10000 mg/l. Det anføres, at højere koncentrationer ikke kan testes. Men der er ikke angivet, hvordan opløsninger over vandopløseligheden er opnået. Der blev observeret  $< 20\%$  hæmning ved 1,2 mg/l.

I en tilsvarende undersøgelse er angivet, at der ikke blev fundet hæmning af *P. phosphorium* efter 30 minutters eksponering med 500 mg/l. Test stoffet er opløst med 50  $\mu$ l Tween 85.

I en test med bakterien *Pseudomonas putida* blev der undersøgt efter guideline DIN 38412-8. Mikroorganismene blev eksponeret i 16 timer med et vandigt ekstrakt på 10 mg/l. Det anføres, at højere koncentration ikke kunne testes. Der blev fundet en stimulering af tilvæksten ved 0,94 mg/l.

### **Samlet konklusion for miljø**

Stoffet er ikke let nedbrydeligt. Stoffet er stabilt overfor hydrolyse og fotolyse. Med en skønnet log  $K_{ow}$  på omkring 8 og en skønnet log  $K_{oc}$  på ca. 6 vurderes stoffet at være ikke-mobilt i jordmiljø og persistent i vandmiljø.

Det kan konkluderes, at alkylsulfonat phenol esteren ikke er akut toksisk overfor vandlevende organismer i mættede vandige opløsninger af stoffet. Det skal dog bemærkes, at vandopløseligheden er 2 mg/l. I ingen af de økotoksikologiske tests på vandlevende organismer eller mikroorganismer er der udført målinger af de aktuelle koncentrationer. Eftersom oplysningerne stammer fra IUCLID, har det ikke været muligt at vurdere de enkelte undersøgelser grundigere. Det må dog konstateres, at der ikke kunne observeres akutte letale effekter i de anvendte undersøgelser på vandlevende organismer i mættede opløsninger af stoffet, dvs. ved maksimal vandopløselighed omkring 2 mg/l. Det vil sige, at undersøgelserne kun kan vise, at der ikke er observeret akutte effekter ved  $\geq 2$  mg/l eller op til stoffets vandopløselighed.

Langtidseffekterne er ikke undersøgt. Dette burde man overveje for et persistent stof med lav vandopløselighed. Det vides ikke, om stoffet har endokrine effekter som phthalaterne.

### Sundhedsvurdering

Den akutte orale toksicitet er undersøgt på rotter med indgift af 50-60 ml/kg som 50% i olivenolie. Der blev fundet en LD<sub>50</sub> på 26380-31650 mg/kg legemsvægt (lgv). I et andet forsøg blev der ikke observeret nogen dødelighed ved den maksimale dosering på 15825 mg/kg lgv. indgivet med 15 ml/kg.

Den akutte dermale toksicitet er ligeledes undersøgt på rotte, hvor det blev fundet, at LD<sub>50</sub> var >1055 mg/kg lgv. Af andre eksponeringsveje blev der ved intraperitoneal indgift fundet, at LD<sub>50</sub> hos rotte var >5275 mg/kg lgv.

Hudirritationen er undersøgt på kanin og mennesker. I kaninforsøget blev 500 µl anbragt på øret af 2 kaniner. Der blev ikke observeret hudirritation efter 7 timer. På mennesker er foretaget en hudirritationstest med hudkontakt (lappetest). Efter 24 timers eksponering og en observationsperiode på 7 dage blev der ikke fundet tegn på irritation af huden. Øjenirritationstest er udført på kaniner. Der blev ikke observeret tegn på irritation.

I en 90 dages test blev 20 rotter (10 af hvert køn) udsat for oral indgift via føden med tre koncentrationer 750, 3000, og 12000 ppm (svarende til maksimalt 985 mg/kg lgv. for hanner og 1488 mg/kg lgv. for hunner). Der blev ikke observeret effekter på adfærd, men reduceret kropsvægt, forøget føde- og vandindtag ved den højeste koncentration. Effekter på levervægten var signifikant dosisrelateret og vægten øgedes ved øget dosering. Nyrævægten var forøget ved den højeste dosering. I øvrigt ingen forøget effekt histopatologisk. De ophthalmologiske, hematologiske og klinisk-kemiske parametre lå indenfor normalområdet.

Ved oral indgift i op til 43 dage med 100 og 1000 ppm/dag (ca. 7,5 og 75 mg/kg lgv/dag) blev der fundet en koncentrations- og tidsrelateret forøgelse af stoffet i fedtvæv men ikke i lever. F.eks. ved 100 ppm efter 43 dage var koncentrationen i fedtvæv op til 25 µg/g fedtvæv, i 1000 ppm efter 21 dage 235 µg/g og efter 43 dage 100 µg/g fedtvæv. Der er beregnet en halveringstid på 15 dage for fedtvævet. I et andet forsøg er der beregnet en halveringstid på 8 dage.

Genotoksicitet er undersøgt med Amestest. Med eksponering af *Salmonella typhimurium* med op til 12500 µg/plade var resultatet negativt. Effekter på reproduktionen er undersøgt på rotter, som blev indgivet 530 mg/kg lgv/dag med gavage. Teststoffet var opløst i olivenolie med 50% (1 ml/kg lgv/dag). Moderdyret blev eksponeret i 6 uger før parring med ubehandlede hanner. Der blev ikke observeret effekter på hunnernes fertilitet, F1-generationen viste en normal vægtforøgelse og normal vægt af endokrine organer samt normal tid til første ægløsning (oestrus). F2 og F3 generationerne viste ingen effekt på fertilitet eller vægtforøgelse.

### **Konklusion for sundhedsvurdering**

Stoffet var ikke akut toksisk med en akut oral LD<sub>50</sub> > 5000 mg/kg og akut dermal LD<sub>50</sub> > 1000 mg/kg. Stoffet er ikke hud- eller øjenirriterende. I 90 dages forsøg blev der ikke fundet væsentlige effekter ved koncentrationer op til 985-1488 mg/kg lgv.

Der blev fundet akkumulering i fedtvæv, men ikke i lever hos rotter.

Akkumuleringen i fedtvævet var tids- og dosisrelateret med en halveringstid på 8-15 dage. Levervægt og nyrevægt var forøget ved de højeste koncentrationer uden forklaring (det vides ikke om det skyldes forøget metabolisme). Der blev ikke fundet reproduktionstoksiske effekter.

Stoffet er blevet vurderet af den europæiske videnskabelige komite for fødevarer, SCF. Resultatet af vurderingen var, at stoffet blev optaget med reference nr. 34240 på SCF liste 2, dvs. der blev fastlagt en midlertidig TDI værdi (t-TDI (t = temporary)) på 0,1 mg/kg lgv. baseret på 90-dages studiet og Ames testen. Værdien støttes af det analoge stof alkyl(C8-22) sulfonsyre, som er dokumenteret med 1- og 2-årige rottestudier. Der gøres opmærksom på, at der er et behov for yderligere mutagenicitets studier efter guideline (SCF 2001).

Stoffet alkyl (C10-C20) sulfonsyre ester med phenol (som Mesamoll og Mesamoll II) er dækket af Direktiv 90/128/EC, der vedrører plastmaterialer, som kan komme i kontakt med fødevarer. Stoffet har fået en restriktion med en grænseværdi for specifik migration SML (Specific Migration Limit) på 6 mg/kg. (Dir 90/128, 5. ændring, annex 6).

Ved overholdelse af sikkerhedsdatabladets forskrifter anses der ikke at være akut fare ved håndtering af stoffet.

Langtidseffekter er ikke undersøgt endnu men er ifølge producenten under udarbejdelse.

### **Anvendelsestekniske egenskaber**

Bayer skelner mellem handelskvaliteterne Mesamoll og Mesamoll II. Den eneste forskel mellem de to blødgørere er at man har destilleret længere på Mesamoll II for at øge mængden af højerekogende komponenter. Den kemiske sammensætning er den samme for begge handelsprodukter. Der må forventes lavere migrationsværdier for Mesamoll II end for Mesamoll. Det vil kunne få betydning for hvor meget blødgørere der kan sættes til vinylen under overholdelse af eventuelt fastlagte grænseværdier.

Ifølge TIB (Teknisk Informations Blad) er Mesamoll II et blødgøringsmiddel der er egnet til bl.a. PVC og PUR. Mesamoll II er uopløselig i vand, men er dog følsom over for fugt. Lagerstabil i 2 år hvis blødgøreren opbevares tørt og ikke i kontakt med jern, der misfarver produktet.

Mesamoll II har et indhold af flygtige forbindelser på ca. 0,3 %, hvilket er betydeligt lavere end for Mesamoll, der har en andel på 2%. Mesamoll II har en fremragende geleringssevne for et stort antal polymerer, herunder PVC og PUR, hvilket muliggør en reduktion af proces tider og sænkning af proces temperatur.

Mesamoll II udviser enestående modstand over for vejrliget og lys. Har gode dielektriske egenskaber som bibringer PVC enestående svejseegenskaber ved

høje frekvenser og der med lavere cyclustider end det gælder for andre blødgøringsmidler.

Mesamoll II udviser høj bestandighed mod forsæbning (hydrolyse) sammenlignet med DEHP, hvilket er en fordel for genstande der kommer i kontakt med vand eller alkaliske medier.

Mesamoll II er bl.a. procesegnet til kalandrering, ekstrudering, injektionsformning og coating. Må anvendes til fødevarekontakt, herunder i form af film, transportbånd og som slanger til læskedrikkeindustrien og malkemaskiner. Til kontakt med læskedrikke er der et krav om et maksimalt indhold af flygtige stoffer på 0,3%. Kun Mesamoll II opfylder dette krav, da Mesamoll har en andel på 2%. Ifølge DS/EN 71-5 må Mesamoll II bruges i mængder op til 30% w/w i ovnhærdende modellervoks beregnet til børn over 8 år.

Detaljeret sikkerhedsdatablad på hovedsprogene samt dansk foreligger omfattende 16 punkter vedrørende overordnet kemisk sammensætning og fysisk / kemiske egenskaber, håndtering, beskyttelsesforanstaltninger i relation til arbejdsmiljø, toksikologi, oplysninger om påvirkning på økosystemer, bortskaffelsesmåder, transportforhold og mærkning iflg. EEC direktiver.

Mesamoll II indeholder phenol. Phenolindholdet er mindre end 0,0025 %w/w. Termisk nedbrydning begynder ved 200° C under udvikling af svovldioxid og fenol i tilfælde af brand.

Mesamoll II indeholder ikke tungmetaller i mængder, der har betydning for spildevand og frigør ikke kvælstof eller fosfater eller andre fosforforbindelser, der kan tjene som kilder til iltsvind. Mesamoll II er placeret i vandforureningsklasse (WGK) 1 – svagt skadeligt for vand.

### **Tilladelser og anbefalinger fra Bayer**

Mesamoll / Mesamoll II anbefales af Bayer AG som en high performance blødgører på alkylsulfonsyre ester basis. Mesamoll øger stabiliteten af svejesamlinger og har ekseptionelle gelerende egenskaber. Hydrolysebestandigheden er stor og PVC compounds baseret på Mesamoll udviser efter producentens oplysninger ingen forringelse af styrkeegenskaber (brudstyrke og brudforlængelse) efter 5 års eksponering på Nordsøen eller i Florida.

Iflg. litteraturen (se øvrigt vurderingsgrundlag) er alkylsulfonsyreester af phenol godt forlignelig med mange højpolymerer. PVC blødgjorte emner med disse udviser gode mekaniske og elektriske egenskaber. Blødgørervirkningen er lidt mindre end for DEHP, hvorfor kuldeflexibiliteten er noget ringere. Geleringsevnen er bedre end for DEHP. Hydrolysebestandigheden selv i alkalisk alkohol er særdeles god.

Ifølge Bayer er procesegenskaberne af Mesamoll II gode. Dette kan resultere i lavere energiforbrug under fremstillingen af Mesamoll II blødgjort PVC dug. Mesamoll II er godkendt af BgVV (tidligere BGA) som blødgører i polymerbaserede produkter, der kommer i kontakt med fødevarer eller drikkevand (KTW) og er i overensstemmelse med direktiv 90/128/EEC om plastmaterialer og produkter i kontakt med levnedsmidler. Mesamoll II kan anvendes i plastmaterialer og gummi i kontakt med levnedsmidler, der er omfattet af BgVV (tidligere BGA) i kapitlerne I, XII, XXI, XXVII, XXIX,

XXXV, XXXVIII, XL, XLVII såfremt de angivne maximale tilsætningsmængder overholdes og de fastlagte migrationsværdier til de relevante levnedsmiddelsimulatorer er overholdt. Tilsvarende er Mesamoll godkendt til anvendelse i plast i kontakt med drikkevand efter KTW anbefalingerne 1.3.1 "Polyvinylchlorid og 1.3.13 "Gummi aus Natur- und Synthesekautschuk". Til drikkevandskontakt gælder det ligeledes at der er fastlagt maximale tilsætningsmængder, der ikke må overskrides, ligesom grænseværdier for migration skal overholdes.

Endvidere henviser Bayer til direktiv 90/128/EEC: 5.udgave, 6. bilag, ref.-No.34 240 "Plastics Materials and Articles Intended to come into Contact with Foodstuffs in Europe(SML = 6 mg/kg).

Mesamoll må anvendes som blødgørere i ovenhærdende modellervoks i op til 30% w/w ifølge DS/EN 71-5, og må anvendes i polymere materialer i kontakt med fødevarer ifølge det tyske BgVV og det europæiske SCF.

Med hensyn til arbejdsmiljø ved forarbejdning udviser Mesamoll II ifølge Bayers oplysninger kun lav emission under produktion.

### **Miljøfaktorer i relation til vandmadrasser**

Migrationsværdierne for Mesamoll II blødgjort PVC dug fra Akva Waterbeds udviser migrationsværdier i samme størrelsesorden til vand som den hidtil anvendte phthalatblødgjorte PVC-dug udtrykt som TOC. Dette gælder også for det tredje 72 timers ekstrakt.

Forsøg udført af Teknologisk Institut har vist at Mesamoll II er et dårligere substrat for bakterievækst end diisononylphthalat. Det betyder at man må forvente færre madrasser retur fra kunderne som reklamationer, da ubehagelig lugt som følge af mikrobiel vækst er en af de væsentligere reklamationstyper som Akva Waterbeds hidtil har registreret. Mesamoll II har særdeles god modstandsdygtighed over for hydrolyse, en egenskab der på længere sigt bør betyde en forøget brugsfase af madrasserne.

### **Substitutionsmuligheder i andre produkttyper**

Tager man legetøj som eksempel må det konstateres, at der i legetøjsdirektivet og de tilknyttede standarder ikke er fastlagt grænseværdier for hverken specifik eller total migration af organiske stoffer, herunder blødgørere. De eneste organiske blødgøringsmidler der ved navns nævnelser er forbudte at anvende i legetøj til børn under tre år er de phthalater, der er nævnt i Bekendtgørelse nr. 151 af 15. marts 1999, "Bekendtgørelse om forbud mod phthalater i legetøj til børn i alderen 0-3 år samt i visse småbørnsartikler m.v.". Legetøjsdirektivet sætter dog i mere generelle vendinger krav om at legetøjet ikke må indeholde farlige stoffer som kan skade sundheden for de børn som bruger det.. Det er op til producenten at godtgøre at dette ikke finder sted. Dette kan ske ved at henvise til toksikologiske studier eller ved henvisning til godkendelse af additiverne til genstande, der kommer i kontakt med levnedsmidler eller drikkevand.

For Mesamoll II's vedkommende er status at blødgøreren er godkendt som blødgøringsmiddel i emballage/plast der kommer i kontakt med fødevarer. Der er sat en grænseværdi på 6 mg/kg for specifik migration af Mesamoll II. Denne grænseværdi gælder også for Mesamoll. Den eneste forskel på Mesamoll og Mesamoll II er som tidligere anført at Mesamoll II bliver destilleret længere for at reducere de mere flygtige bestanddele. Det må alt andet lige vurderes at have den konsekvens at man kan tilsætte mere Mesamoll

II end Mesamoll og stadig holde sig under den specifikke grænseværdi. Kemisk set er de to blødgørertyper i alle andre henseender identiske.

I det tyske regelsæt BgVV, kapitel XLVII, der omhandler legetøj fremstillet i plast, papir, karton og pap (seneste status 15.10.1994) kræves det at de i plasten anvendte blødgørere skal være opført på positivlisten for Den Europæiske Union ( Synoptic Document). Det er både Mesamoll og Mesamoll II. Endvidere er der i kapitel XLVII anført en migrationstest for legetøj hvor kontaktmediet er destilleret vand og kontakttiden 1 time. For bideringe er kontakttiden dog fastlagt til 24 timer. Det anbefales i BgVV at migrationskravene der er gældende for levnedsmiddelkontakt også skal overholdes ved afprøvning af legetøj. I Synoptic Document er kravet til migration fastlagt til 6 mg per kg. Såfremt dette krav kan efterleves for det aktuelle legetøj skulle BgVV's kriterier for accept overholdt. Det maximale indhold af blødgørere der er tilladt ifølge BgVV anbefalingen i Kapitel I, pkt. 6c er 50%, men migrationskravet skal samtidig være overholdt. Det må testes for det aktuelle legetøj.

### **Samlet konklusion**

Samlet må det konkluderes at Mesamoll II er en blødgørere som udgør et alternativ til de på markedet værende phthalatblødgørere. Mesamoll og Mesamoll II er ikke underlagt de samme lovgivningsmæssige restriktioner som gælder for phthalaterne. Det vides på nuværende tidspunkt ikke om Mesamoll blødgørerne kan have endokrine effekter som phthalaterne. Da Mesamoll og Mesamoll II besidder gode procesegenskaber bør denne blødgørere uden større problemer kunne erstatte phthalatblødgørere inden for andre produktgrupper hvor disse blødgørere finder anvendelse i dag. Da Mesamoll og Mesamoll II ikke er let nedbrydelige i miljøet bør man overveje dette forhold i relation til brugen af blødgørerne. Den vanskelige nedbrydning i miljøet er netop en fordel i relation til anvendelse til vandmadrasser, men ikke nødvendigvis i relation til engangsartikler. Ved anvendelse af blødgøreren i produkter hvor der er fastlagt øvre grænse for mængden af migranter der tillades bør man sikre sig fra produkt til produkt at disse krav er overholdt.

### **Udleveret dokumentation**

Teknologisk Institut har fra Akva Waterbeds og Bayer AG modtaget følgende informationsmateriale vedrørende blødgøringsmidlet Mesamoll II:

- TIB Technical Information : Mesamoll II (SP-PMA-3005e/02/12.99 (6 sider))
- Sikkerhedsdatablad for Mesamoll II (681389/07) udstedt 14. september 1999
- Tilladelser (Zulassungen) for Mesamoll/Mesamoll II (september 1998)
- Mesamoll for plasticized PVC: Insurance against hard times
- Amtsblatt der Europäischen Gemeinschaften L 315/46-9.12.1999: Entscheidung der kommission vom 7. Dezember 1999 über Massnahmen zur Untersagung des Inverkehrbringens von Spielzeug- und babyartikeln, die dazu bestimmt sind, von Kindern unter drei Jahren in den Mund genommen zu werden, und aus Weich-PVC bestehen, das einen oder mehrere der Stoffe Diisononylphthalat (DINP); Di-(2-ethylhexyl)phthalat (DEHP), dibutylphthalat (DBP), Diisodecylphthalat (DIDP), Di-n-octylphthalat (DNOP) oder Benzylbutylphthalat (BBP) enthält.
- Bayer Recommendations for Mesamoll/Mesamoll II (Alkyl(C10-C21)sulphonic acid esters with phenol).

- Synoptic Document (updated 06 April 2001): Uref-N 34230 (alkyl(C8-C22)sulphonic acids og og 34240 (alkyl(C10-C20)sulphonic acid, Esters with phenols.
- Japan Hygieneic PVC association, March 19 Th. 2001: bekræftelse af optagelse på Japans positivliste for additiver til "PVC for Food Contact Applications".

Endvidere har Teknologisk Institut aflagt besøg hos Bayer AG i Dormagen den 7. maj 2001 for at diskutere detaljer om blødgøreren med producenten. Bayer har endvidere udleveret IUCLID data set for Mesamoll (CAS No. 91082-17-06/ EINECS No. 293-728-5) til Teknologisk Institut på møde oktober 2001. Dokumentet indeholder oplysninger om øcotoksicitet og toksicitet med referencer.

#### **Referencer med særlig relation til miljø- og sundhedsvurderingen**

IUCLID (1995): IUCLID Data sheet. on 91082-17-6, Sulfonic acids, C10-21 alkane, Ph esters. ECB- existing chemicals. European Chemicals Bureau, Ispra, Italien. samt updated udgave fra Bayer AG.

Plastizisers (2000): Mesamoll 3.1 Plastizisers. Polymer additives, Brochure SP-PMA 8001e. Edition 2000-10. Bayer AG (www.experts4additives.com)

Safety data Sheet. Mesamoll II., Safety data sheet nr. 681389/07, Sept 14, 1999. Bayer AG.

SCF (2001): Synoptic document, updated 06 April 2001. Compilation of the evaluations of the Scientific Committee for Food on certain monomers and additives used in the manufacture of plastics materials intended to come into contact with foodstuffs. Report from the Scientific Committee for Food

TIB (1999): Mesamoll II. Polymer Additives. Technical Information SP-PMA-3005e/02/12.99. Bayer AG.

TIB (2001): Mesamoll II. Polymer Additives. Technical Information 02/11.01. Bayer AG.

TIB (2002): Mesamoll. Polymer Additives. Technical Information 03/01.02. Bayer AG.

#### **Øvrigt vurderingsgrundlag**

Prøvningsrapport nummer 5907 og 5907-1 fra Teknologisk Institut vedrørende migration fra Mesamoll II blødgjort PVC dug til drikkevand sammenlignet med migration fra phthalatblødgjort PVC dug målt som TOC

Concise Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Wiley : Plasticizers side 734 -744.

Taschenbuch der Kunststoff – additive. 3.udgave, Hanser Verlag, side 340 - 442