

Weekmakers



Groene grondstoffen bieden nieuwe mogelijkheden

KARIN MOLENVELD

Uitgegeven in de reeks "Groene Grondstoffen".

Eerdere uitgaven:

1. S. Vellema en B. de Klerk-Engels (2003) Technologie voor gezondheid en milieu; agenda voor duurzame en gezonde industriële toepassingen van organische nevenstromen en agro-grondstoffen in 2010.
2. C. Bolck, M. van Alst, K. Molenveld, G. Schennink en M. van der Zee (2003) Nieuwe composteerbare verpakkingsmaterialen voor voedseltoepassingen.
3. S. Vellema (samenstelling) (2003) Markten voor groene opties: ervaringen in verpakkingen, verven en isolatiematerialen.
4. Harriëtte Bos en Bert van Rees (2004) Groene grondstoffen in productie; recente ontwikkelingen op de markt.
5. Harriëtte Bos en Marc van den Heuvel (2005) Technologische innovatie in de keten; groene grondstoffen in ontwikkeling.
6. Christiaan Bolck (2006) Bioplastics.

Meer informatie over het programma Groene Grondstoffen is te vinden op www.groenegrondstoffen.nl

Groene weekmakers

Weekmakers komen de laatste jaren veelvuldig op een negatieve manier in het nieuws. Weekmakers worden hoofdzakelijk toegepast om kunststoffen meer flexibel te maken. De belangrijkste kunststof waaraan weekmakers worden toegevoegd is PVC. Typische toepassingen van PVC met weekmakers zijn vinylvloerbedekking en wandbekleding, medische disposables, transportbanden, auto-interieurs en elektriciteitskabels. Daarnaast worden weekmakers verwerkt in lijmen, kitten, lakken, verven, inkt en cosmetica. Circa 85% van alle toegepaste weekmakers behoort tot de familie van de ftalaatweekmakers. Deze ftalaatweekmakers staan al 20 jaar onder druk vanwege de vermeende negatieve effecten op het milieu en de volksgezondheid. Vanwege deze druk en de nieuwe regelgeving ten aanzien van de labeling van ftalaten en de beperkingen voor toepassing van ftalaten in speelgoed is er vraag ontstaan naar nieuwe, onomstreden, veilige en efficiënte weekmakers. Deze vraag heeft geresulteerd in nieuwe ontwikkelingen op de conservatieve weekmakermarkt die gedomineerd wordt door grote chemische concerns zoals BASF, Exxon, Bayer, Eastman, Oxeno en Perstorp.

Recent heeft BASF (als enige van de traditionele weekmaker producenten) uitgaande van haar ftalaatweekmakers een bewezen veiliger alternatief ontwikkeld en op de markt gebracht: Hexamoll DINCH. Daarnaast heeft voedseladditievenproducent Danisco een nieuwe weekmaker gelanceerd die wordt geproduceerd op basis van groene grondstoffen: Grindsted Soft-N-Safe. Wageningen UR (WUR) heeft in samenwerking met industriële partners een nieuwe familie weekmakers ontwikkeld uit groene grondstoffen op basis van sorbitol en vetzuren. Deze suikergebaseerde weekmakers zijn in principe zeer breed toepasbaar maar nog niet commercieel beschikbaar.

Dit boekje heeft tot doel informatie over weekmakers te verstrekken. In hoofdstuk 1 wordt uitgelegd wat weekmakers zijn en waarin ze worden toegepast. De bezwaren tegen het gebruik van de momenteel veel gebruikte weekmakers worden in hoofdstuk 2 beschreven. In hoofdstuk 3 wordt toegelicht waarom ondanks deze bezwaren deze weekmakers nog steeds worden toegepast. Vervolgens wordt in hoofdstuk 4 aandacht geschonken aan nieuwe ontwikkelingen op het gebied van mens- en milieuvriendelijke weekmakers en volgt in hoofdstuk 5 een korte reflectie van de schrijver op de toekomst van weekmakers.

Inhoudsopgave

1. Wat zijn weekmakers, en waarin worden zij toegepast?	7
Kunststoffen	7
Weekmakers	8
De weekmakermarkt	9
Toepassingen voor flexibel PVC en weekmaker keuze	10
Andere toepassingen voor weekmakers	12
2. Wat is er aan de hand met de huidige ftalaatweekmakers?	14
(Eco) toxiciteit van ftalaatweekmakers	15
Weekmakers en wet- en regelgeving	16
Non Gouvernementele Organisaties	18
3. Waarom worden ftalaatweekmakers nog steeds toegepast?	19
4. Wat zijn veilige alternatieven voor ftalaat-weekmakers?	21
Commercieel verkrijgbare alternatieve weekmakers	21
Nieuwe alternatieve weekmakers	24
Hexamoll DINCH van BASF	25
Eastman 168	26
Grindsted Soft-N-Safe van Danisco	27
Isosorbide weekmakers	28
5. De toekomst van weekmakers	30
Appendix 1. Lijst met afkortingen	31
Appendix 2. Literatuur referenties	33

1. Wat zijn weekmakers, en waarin worden zij toegepast?

Weekmakers zijn olieachtige vloeistoffen die worden toegevoegd aan kunststoffen om deze meer flexibel te maken. Hierdoor worden de toepassingsmogelijkheden van deze kunststoffen enorm vergroot en is het mogelijk de eigenschappen (flexibiliteit) naar wens in te stellen. Dit kan vergeleken worden met het toevoegen van water aan klei waardoor de klei soepeler wordt. Weekmakers kunnen gedurende de gebruiksfase uit de kunststof migreren. Als gevolg daarvan verliezen deze kunststoffen na verloop van tijd hun flexibiliteit. Bovendien komen de toegepaste weekmakers in het milieu vrij.

Kunststoffen

In de westerse samenleving is een leven zonder kunststoffen ondenkbaar geworden. Kunststoffen worden onder andere verwerkt in huizen, meubels, elektronische apparatuur, auto's en verpakkingsmaterialen. Belangrijke voordelen van het gebruik van kunststoffen zijn:

- ✓ het lage gewicht waardoor het brandstofverbruik van auto's en vrachtwagens afneemt
- ✓ de duurzaamheid; kunststoffen gaan over het algemeen lang mee omdat ze niet roesten, ze hoeven niet geschilderd te worden en breken minder snel dan veel andere materialen
- ✓ de veelzijdigheid; kunststoffen zijn gemakkelijk in elke gewenste vorm te brengen en er is een grote variatie aan eigenschappen (uiterlijk, mechanische eigenschappen) mogelijk.

Geschiedenis van kunststoffen

1870: Productie natuurrubber door Goodrich

1910: Productie kunstharis door Bakelite

1927: Productie Cellulose Acetaat

1930: Productie Polystyreen door DOW

1931: Productie PVC door I.G. Farben

1934: Productie PMMA (perspex) door ICI

1937: Productie Nylon door Du Pont

1937: Productie PE door ICI

1943: Productie Teflon door Du Pont

1945: Productie Polyester door ICI

De eerste kunststoffen dateren uit het begin van de 19^{de} eeuw en zijn veelal gemodificeerde plantaardige materialen. Belangrijke voorbeelden zijn fotografische films uit cellulosenitraat en celluloseacetaat, banden uit natuurrubber en knopen en kammen gemaakt uit caseïne, een melkeiwit. In 1870 bouwde Goodrich een eerste fabriek voor de productie van natuurrubber.

Na de Tweede Wereldoorlog heeft het gebruik van kunststoffen een vlucht genomen met de ontwikkeling van synthetische (aardoliegebaseerde) kunststoffen zoals PVC (polyvinylchloride), PS (polystyreen), PE (polyethyleen) en nylon (PA, polyamide). De nieuwe kunststoffen beschikten over het algemeen over betere mechanische eigenschappen dan de oudere materialen. Door de enorme schaalvergroting in de petrochemische industrie van de afgelopen tientallen jaren werden deze nieuwe kunststoffen ook nog eens veel goedkoper.

Met de opkomst van de kunststoffen is ook een heel nieuwe klasse chemicaliën ontwikkeld: de polymeeradditieven. Polymeeradditieven maken kunststoffen beter verwerkbaar tot eindproducten of verbeteren de eigenschappen van kunststoffen. Belangrijke voorbeelden zijn UV- en hittestabilisatoren, brandvertragers, antistatica en weekmakers.

Weekmakers

Wat betreft het productievolume zijn weekmakers de belangrijkste polymeeradditieven. Weekmakers worden toegevoegd om kunststoffen meer flexibel maken. Niet alle kunststoffen

bevatten weekmakers. Ongeveer 90% van alle weekmakers wordt toegepast in PVC. PVC zonder weekmaker is een hard materiaal. Regenpijpen, rioolbuizen en kunststofkozijnen worden gemaakt van hard PVC. "Weekgemaakt" PVC kan wel 60% weekmaker bevatten en wordt daardoor zo flexibel dat het gebruikt kan worden voor bijvoorbeeld regenkleding. Bekende producten die gemaakt worden van weekgemaakt PVC zijn bijvoorbeeld vinylvloerbedekking en douchegordijnen.

Een belangrijk probleem dat optreedt bij het gebruik van weekgemaakte kunststoffen is dat gedurende het gebruik (een deel van) de weekmakers door verdamping of extractie (migratie) in het milieu terecht komt. Een bekend voorbeeld hiervan zijn de weekmakers die uit auto-interieurs verdampen, de typische "nieuwe" auto geur veroorzaken en een vettig laagje aan de binnenkant van de autovoorraut vormen ("window fogging").

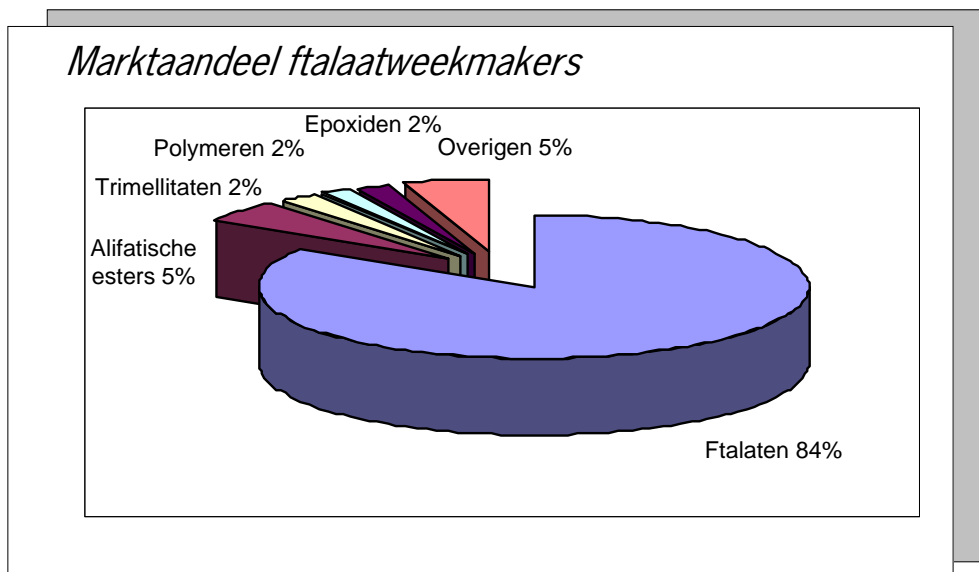
PVC

Mede door de mogelijkheden die de toepassing van weekmakers biedt is PVC één van de belangrijkste kunststoffen in onze maatschappij. Hoewel PVC een slecht imago heeft, scoort het goed in milieu-impactstudies vanwege het lage energieverbruik tijdens de productie en verwerking van PVC. Ook is PVC bijzonder duurzaam. Kunststof (PVC) kozijnen gaan langer dan 40 jaar mee en rioolbuizen wel 100 jaar. De laatste jaren zijn bovendien verschillende processen ontwikkeld voor de recycling van PVC producten.

Als gevolg van deze migratie verslechteren de eigenschappen van het weekgemaakte product. Daarnaast kan migratie van weekmakers naar het milieu aanleiding geven tot ongewenste (eco)toxicologische effecten. Zo zijn de ftalaten DBP en BBP (zie appendix voor afkortingen) toxisch voor in het water levende organismen en worden ftalaten in het algemeen verdacht van een hormoonverstorende werking. Mede onder druk van Non Gouvernementele Organisatie (NGO's) zoals Greenpeace en consumenten organisaties en door toxicologisch onderzoek heeft dit probleem de aandacht van overheden. Zo laat bijvoorbeeld de EU risico-inventarisaties uitvoeren en heeft ze regelgeving t.a.v. het gebruik van ftalaatweekmakers doorgevoerd. De industrie reageert hierop via de ontwikkeling van en overstap naar alternatieve weekmakers. De markt voor weekmakers is daarmee sterk in beweging gebracht.

De weekmakermarkt

De totale wereldmarkt voor polymeeradditieven (7,5 miljoen ton in 1998) bestaat voor 60% uit weekmakers (4,6 miljoen ton in 1999)¹. In Europa wordt jaarlijks ongeveer 1 miljoen ton weekmaker verwerkt^{1,2}. Ftalaten vormen met ruim 84% de grootste groep weekmakers.



Momenteel worden circa 15 verschillende typen ftalaatweekmakers commercieel geproduceerd, waarvan di-2-ethylhexyl ftalaat (DEHP) en di-isononyl ftalaat (DiNP) het meest bekend zijn en het grootste marktaandeel hebben.

Ten tijde van het verschijnen van deze publicatie is de prijs van deze bulkweekmakers ca. 1150 euro per ton. De prijs van niche ftalaten is 'afhankelijk van het productievolume' 1500 tot 2000 euro per ton. Ftalaatvrije weekmakers bezitten slechts een beperkt marktaandeel, waarbij adipaten het grootste marktaandeel bezitten. Ftalaatvrije weekmakers worden uitgebreid beschreven in hoofdstuk 4.

Weekmakerproducenten en in het bijzonder ftalaatweekmakerproducenten zijn de grote petrochemische bedrijven waarbij de productie van de weekmakers sterk geïntegreerd is met de productie van andere chemicaliën. Belangrijke producenten zijn Exxon, BASF, Bayer, Oxeno, Perstorp en Eastman. Deze producenten worden in Europa vertegenwoordigd door de ECPI (European Council for Plasticisers and Intermediates).

Toepassingen voor flexibel PVC en weekmaker keuze

Meer dan 90% van de (ftalaat)weekmakers wordt toegepast als weekmaker voor PVC. Van weekgemaakt PVC worden bijvoorbeeld de volgende product(groep)en gemaakt: vinylvloerbedekking, flexibele slangen, kabelommantelingen, transportbanden, wandbekleding, stickers, kunstleder, kinderspeelgoed, auto-interieurs, folies, regenkleding en medische toepassingen zoals infuusslangen, handschoenen en bloed- en stomazakken³. Daarnaast worden ftalaten in kleinere hoeveelheden toegepast in uiteenlopende producten zoals bijvoorbeeld inkt, lijmen, lakken, smeermiddelen en cosmetica.

In Nederland wordt jaarlijks ca. 300.000 ton ftalaatweekmakers geproduceerd waarvan ca. 30.000 ton in Nederland wordt gebruikt. Hierbij zijn vinylvloerbedekking, kabels en gecoate weefsels (bijvoorbeeld wandbekleding en transportbanden) de belangrijkste toepassingen⁴. Voor al deze toepassingen geldt dat toevoeging van minimaal 50 delen weekmaker per honderd delen PVC niet ongebruikelijk is.

(Weekgemaakt) PVC wordt voornamelijk voor bulkproducten ingezet vanwege de gunstige prijs/kwaliteit verhouding waarbij vaak de lage kostprijs doorslaggevend is ten opzichte van alternatieve materialen. Ftalaatweekmakers danken hun succes aan een combinatie van een lage prijs, zeer goede technische performance en hun veelzijdigheid. Weekmakers met een hoge kostprijs worden daarom minder geaccepteerd omdat zij de kostprijs van de eindproducten te veel zouden verhogen. Dit komt mede door het grote volume aan weekmaker dat doorgaans wordt toegevoegd. De beschikbaarheid van een hele familie van ftalaatweekmakers, met een breed spectrum aan mogelijke eigenschappen en een relatief lage prijs, vergroot dit voordeel ten opzichte van alternatieve weekmakers nog verder.

De zeer diverse PVC-producten worden via vier belangrijke procesroutes vervaardigd: extrusie, kalanderen, spuitgieten en rotatiegieten.

- Extrusie is een productieproces voor het maken van bijvoorbeeld profielen en slangen. Via een aanpassing kunnen met dit proces dunne films gemaakt worden. Belangrijke producten die via extrusie geproduceerd worden zijn elektriciteitskabels, flexibele slangen, afdichtingen (voor bijvoorbeeld koelkastdeuren) en verpakkingsfolies.
- Kalanderen is een productieproces voor het maken van vlakke sheets (bijvoorbeeld dekzeilen). Hierbij kan PVC aangebracht worden op papier(vinylbehang) of textiel (o.a. vloerbedekking, transportbanden, regenkleding, laarzen en dekzeilen).
- Spuitgietprocessen worden gebruikt om artikelen met een 3-dimensionale vorm te maken zoals schoenzolen.
- Rotatiegieten is een gebruikelijk proces voor het vervaardigen van holle producten zoals (skippy)ballen en badeendjes.



De weekmakerkeuze is afhankelijk van zowel het gekozen proces als het eindproduct. In kalenderprocessen en rotatiegietprocessen wordt gebruik gemaakt van zogenaamde plastisol (dispersies van PVC in weekmaker). Vaak wordt daarbij gebruik gemaakt van zogenaamde "fast fusing" plasticizers die bij verhoogde temperaturen PVC snel oplossen waardoor uit de PVC dispersie in korte tijd een (uitgeharde) PVC film ontstaat. BBP (butylbenzylftalaat) is de meest toegepaste "fast fusing" plasticizer en is één van de duurdere ftalaten. BBP staat bovendien onder milieudruk vanwege een mogelijke ecotoxische en hormoonverstorende werking. Een commercieel alternatief wordt gevormd door benzoaatweekmakers, maar ook op deze weekmakers rusten verdenkingen voor wat betreft ecotoxiciteit. Daarbij is de beschikbaarheid (productievolume) van deze benzoaatweekmakers beperkt.

Zowel extrusie- als spuitgietprocessen bieden meer vrijheid voor de keuze van een weekmaker. In dit geval is de thermische stabiliteit van een weekmaker veel belangrijker.

Ook het eindproduct en de eisen die daaraan gesteld worden bepalen in belangrijke mate de weekmakerkeuze. Voorbeelden daarvan zijn:

- In bloedzakken is volgens de Pharmacopeia alleen DEHP toegestaan.
- In lage temperatuurtoepassingen worden met name adipaten toegepast.
- Bij hoge temperaturen voldoen ftalaten met een hoog molgewicht en trimellitaten.
- Extreme eisen wat betreft brandwerendheid worden gehaald met fosfaatweekmakers.
- In sabbelspeelgoed zijn diverse ftalaten in de EU niet toegestaan en zijn citraatweekmakers een alternatief.
- Wanneer weekmakermigratie niet toegestaan is worden polymere weekmakers toegepast.

Andere toepassingen voor weekmakers

Belangrijke andere toepassingen voor (ftalaat)weekmakers zijn inkten, verven, lijmen, kitten en cosmetica. In dit type toepassingen fungeren de weekmakers als oplosmiddel met een relatief hoog kookpunt.

Inkten

Over het algemeen bestaan inkten uit 4 hoofdbestanddelen: pigmenten, binders, oplosmiddelen en additieven. In inkten worden ftalaten toegepast als additief om de inktfilm (binder) flexibel te maken. Ftalaten zijn dus een weekmaker voor de binder die vaak bestaat uit acrylaten, cellulose derivaten, of alkydharsen. In de formuleringen word en ca. 1 tot 5 wt% ftalaatweekmaker toegepast.

Verven

De bestanddelen van verven zijn vergelijkbaar met die van inkten. Gebruikte binders zijn wederom acrylaten en alkyden maar ook vinyl acetaat. Met name di-butylftalaat (DBP) en di-isobutylftalaat (DiBP) worden gebruikt in verven waarbij formuleringen tot ca. 5 wt% van deze weekmakers bevatten.

Lijmen en kitten

Vinylacetaat is een belangrijk basismateriaal voor lijmen en kitten. In deze lijmen en kitten wordt tot ca. 15% weekmaker gebruikt met name om de filmvormende eigenschappen te verbeteren. In acrylaatgebaseerde kitten wordt 5 tot 10% ftalaat toegevoegd om onder andere het reologisch gedrag te verbeteren.

Cosmetica

Ftalaatweekmaker en vooral DEP (di-ethylftalaat) wordt gebruikt als oplosmiddel, fixatiemiddel of geurdrager in cosmetica. Productvoorbeelden zijn parfum, deodorant, haarlak, nagellak en bodylotion. In recent onderzoek werden in 70% van de onderzochte producten ftalaatweekmakers aangetoond.



2. Wat is er aan de hand met de huidige ftalaatweekmakers?

Weekmakers zijn niet chemisch gebonden in het materiaal waarin ze worden toegepast. Tijdens de productie, het gebruik en de afvalfase van flexibele PVC-producten treden emissies van weekmakers naar het milieu op⁵. Diverse studies hebben aangetoond dat ftalaatweekmakers alom vertegenwoordigd zijn in het milieu en dat zij worden opgeslagen in het vetweefsel van mensen en dieren. Van verschillende ftalaten (BBP, DBP, DEHP en DiNP) is de aanwezigheid in voedselproducten als kaas, boter en babyvoeding vastgesteld. Verder bestaan er langlopende controverses over de mogelijke toxiciteit en kankerverwekkendheid van ftalaten, en recent ook over mogelijke hormoonverstorende effecten. Hoewel de eerder gemelde levercarcinogeniteit van bepaalde typen ftalaten specifiek bleek te zijn voor knaagdieren (primaten bleken niet gevoelig), is wel voor onder andere dibutylftalaat (DBP) aangetoond dat het een hormoonverstorende (endocriene) werking heeft⁶. De combinatie van wereldwijde verspreiding in het milieu, het grootschalige gebruik, de bewezen ophoping in dierlijk vetweefsel en mogelijk negatieve uitwerkingen op de gezondheid heeft geleid tot een groeiende bezorgdheid bij consumenten en overheden over het gebruik van ftalaten.

Exacte gegevens zijn niet beschikbaar, maar de totale emissie van ftalaatweekmakers in Nederland wordt geschat op 170 ton per jaar (schatting op basis van onderzoek in Zweden⁷). Hoewel dit niet veel lijkt, zorgt het diffuse karakter van de emissies in combinatie met de persistentie in het milieu voor een moeilijk te bestrijden milieuprobleem. Door emissies wordt vrijwel iedereen dagelijks aan lage concentraties van deze verbinding blootgesteld en dit leidt tot accumulatie van deze verbindingen in lichaamsvet en moedermelk.

De mate waarin de omgeving en gebruikers worden blootgesteld aan weekmakers varieert sterk per product. Bij veel medische toepassingen is er direct bloedcontact en migreren weekmakers uit producten direct in het bloed. In geval van sabbelspeelgoed worden weekmakers in het speeksel opgenomen. In de voedselindustrie kunnen weekmakers via bijvoorbeeld transportbanden of verpakkingen in het voedsel worden opgenomen. In de directe leefomgeving (bijvoorbeeld in huis of in de auto) vindt emissie van weekmakers uit vloerbedekkingen of wandbekleding naar de lucht plaats. Ftalaatweekmakers uit cosmetica kunnen door de huid worden opgenomen of worden ingeademd^{8,9}.

(Eco) toxiciteit van ftalaatweekmakers

Zowel via in-vitro als via dierstudies zijn diverse mechanismen gevonden die duiden op toxische effecten van ftalaatweekmakers. Belangrijke target organen zijn de lever, nieren en in het bijzonder de testikels. Ftalaten worden gezien als antiandrogene stoffen die dus de hormoonhuishouding verstoren, resulterend in vervrouwelijking. De mate van toxiciteit van ftalaatweekmaker is afhankelijk van het type weekmaker. Met name DEHP, BBP en DBP worden gezien als zeer verdacht. Toxicologische studies worden veelal uitgevoerd aan knaagdieren (genormeerde testen) en vertaling van effecten in knaagdieren naar het menselijke metabolisme is moeilijk. Daarom wordt in de toxicologie gewerkt met “no adverse effect levels” (NOAEL) en “tolerated daily intake” (TDI) waarmee veiligheidsmarges worden ingebouwd.

Medische toepassingen

Het gebruik van flexibel PVC met DEHP voor medische toepassingen heeft historische gronden. Alle eigenschappen waaraan deze producten moeten voldoen worden op basis van dit materiaal opgesteld. Daarnaast worden zeer hoge technische producteisen gesteld. Eisen met betrekking tot steriliseerbaarheid, lasbaarheid, transparantie, en veerkracht onder belasting kunnen tot op heden alleen gehaald worden met behulp van flexibel PVC.

Omdat de exacte mechanismen niet bekend zijn, blijven er veel controverses bestaan over de toxiciteit van ftalaten. Uit een recent Duits onderzoek naar de hormoonverstorende werking van DEHP blijkt hoe complex deze materie is¹⁰. Het unieke aan deze studie is de combinatie van mechanistische studies en blootstellingonderzoek, gebruikmakend van menselijke vrijwilligers in plaats van proefdieren. In deze studie is bovendien gekeken naar de blootstelling aan DEHP bij twee risicogroepen: bloedplaatjesdonoren en kinderen. Kinderen blijken vanwege hun lage lichaamsgewicht en relatief hoge voedselinname, maar ook omdat ze de neiging hebben alles in hun mond te stoppen, meer blootgesteld te worden aan ftalaatweekmakers zoals DEHP. Bloedplaatjesdonoren, maar ook nierdialyse patiënten en couveuse baby's blijken via medische disposables (o.a. bloedzakken en slangen) die zijn gemaakt van weekgemaakt PVC in sterke mate en langdurig te worden blootgesteld aan DEHP. Daarnaast is in de bovengenoemde studie gewerkt met mannelijke vrijwilligers die hoge doses DEHP kregen toegediend. In dit onderzoek is o.a. onderzocht hoe DEHP door het lichaam wordt afgebroken,

welke afbraakproducten ontstaan, hoe lang deze afbraakproducten in het lichaam blijven en hoe toxisch deze afbraakproducten zijn.

Uit dit onderzoek blijkt onder meer dat:

- De hormoonverstorende werking sterker is in de tweede of derde generatie. Het effect van DEHP is dus groter bij nakomelingen van blootgestelde dieren en mensen.
- Secundaire metabolieten (secundaire afbraakproducten) tot 125x meer toxisch zijn dan de weekmaker zelf.
- Secundaire metabolieten veel langzamer worden afgebroken dan de weekmaker zelf.
- De blootstelling daarom veel hoger is dan tot nu toe gedacht omdat voorheen alleen werd gekeken naar primaire metabolieten.

Gebruikmakend van nieuwe berekeningen wordt geconcludeerd dat er jonge kinderen en bloedplaatjesdonoren zijn die de TDI van DEHP overschrijden.

De ecotoxiciteit (schadelijkheid voor het milieu) van weekmakers is sterk afhankelijk van het type weekmaker. De meeste (ftalaat)weekmakers zijn snel biologisch afbreekbaar waardoor geen bioaccumulatie ontstaat. Van 2 typen ftalaten (DBP en BBP) die met name worden toegepast lijmen is vastgesteld dat ze toxisch zijn voor het aquatische milieu en deze moeten ook als zodanig gelabeld worden. Deze toxiciteit kan leiden tot de dood van o.a. vissen en insecten.

Weekmakers en wet- en regelgeving

De risico's die het gebruik van ftalaten met zich meebrengt worden onderzocht door de EU via een EU risicobeoordeling waarvoor de vijf meest gebruikte ftalaten zijn geselecteerd. Op dit moment is de risicobeoordeling van drie van de vijf ftalaten (DiNP, DiDP en DBP) afgerond en wordt de afronding van de beoordeling van DEHP en BBP binnenkort verwacht. In deze risicobeoordelingen is aandacht voor de blootstelling (direct en indirect) en de risico's die deze blootstelling met zich meebrengt. Op basis van de risicobeoordeling worden de stoffen ingedeeld in 'categorieën van zorg'. DBP, DEHP en BBP behoren bijvoorbeeld tot de categorie 'zeer ernstige zorg' en DiNP en DiDP in de categorie 'geringe zorg'.

De risico-inventarisatie heeft als gevolg gehad dat enkele ftalaten nu moeten worden gelabeld: DEHP (de meest gebruikte ftalaatweekmaker), BBP en DBP worden gelabeld met een doodshoofd vanwege de mogelijke hormoonverstorende werking en BBP en DBP worden bovendien gelabeld als schadelijk voor het milieu.

In september 2004 heeft de EU (onafhankelijk van de uitkomst van de risico-inventarisaties) een definitief verbod vastgesteld op het gebruik van de weekmakers DEHP, DBP en BBP in speelgoed en kinderverzorgingartikelen, ongeacht de leeftijd van het kind. Bovendien worden de ftalaatweekmakers DiNP, DiDP en DnOP verboden in speelgoed en kinderverzorgingsartikelen die in de mond genomen kunnen worden, bestemd voor kinderen jonger dan 3 jaar. Het gehalte van deze ftalaten in deze artikelen mag niet hoger zijn dan 0,1%. Deze verboden worden in januari 2007 van kracht. Tot die tijd blijft het tijdelijke verbod uit 1999 gelden waarin de zes genoemde ftalaatweekmakers zijn verboden in speelgoed en kinderverzorgingartikelen voor kinderen jonger dan 3 jaar.

Toch is de regelgeving niet consequent waardoor verwarrende situaties ontstaan. Het meest gebruikte ftalaat, DEHP (ingedeeld in de categorie zeer ernstige zorg), is door de Amerikaanse FDA en de Europese Wetenschappelijke

Labeling van ftalaatweekmakers

DEHP, BBP en DBP: Reprotoxisch



BBP en DBP: Schadelijk voor het milieu



Commissie voor Levensmiddelen goedgekeurd voor gebruik in voedselverpakkingen. In dit type toepassing krijgt het de voorkeur boven DiNP (geringe zorg) omdat DiNP niet is toegestaan in voedselcontact toepassingen. PVC dat de weekmaker DEHP bevat is het enige flexibele materiaal dat door de Pharmacopeia is toegelaten voor gebruik in bloed- en plasmatransfusiemateriaal. Verder beperkt Europese regelgeving het gebruik van ftalaten in kinderspeelgoed terwijl buiten de EU geen beperkingen gelden.

Non Gouvernementele Organisaties

Greenpeace is zeer actief op het gebied van potentieel schadelijke chemicaliën waaronder dus ook ftalaatweekmakers. Een voorbeeld is de jarenlange campagne van Greenpeace tegen het gebruik van ftalaatweekmakers in kinderspeelgoed, vooral speelgoed voor kinderen onder drie jaar (sabbelspeeltjes). Als kinderen op speeltjes van zacht PVC sabbelen,



kunnen ze ftalaten binnenkrijgen. Greenpeace heeft speelgoedfabrikanten en winkelketens opgeroepen speelgoed dat ftalaten bevat uit hun schappen te halen. Ook heeft Greenpeace actie gevoerd bij een grote producent van ftalaatweekmakers. Uiteindelijk is, mede dankzij de inspanningen van Greenpeace het verbod op het gebruik van zes ftalaten in speelgoed en kinderverzorgingsartikelen van de EU tot stand gekomen.

Zeer recent heeft Greenpeace een gidsje (met de titel 'Mooi') uitgebracht waarin het gebruik van ftalaten en synthetische muskverbindingen in cosmetica onder de loep wordt genomen. Dit gidsje is onder andere verspreid via de Volkskrant. Het doel van Greenpeace is producenten er toe te bewegen schadelijke stoffen uit hun cosmetica te halen. Greenpeace heeft daartoe drie lijsten opgesteld:

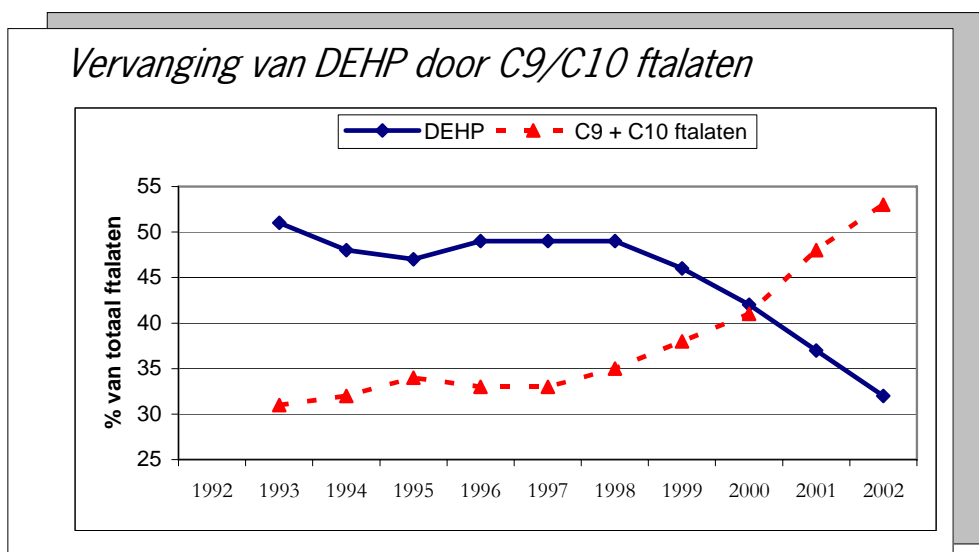
- ✓ een groene lijst met producenten die geen verdachte chemicaliën toepassen in hun cosmetica.
- ✓ een oranje lijst met producenten die hebben toegezegd verdachte chemicaliën uit hun producten te halen.
- ✓ een rode lijst met bedrijven die weigeren over te stappen of geen informatie geven.

Op deze manier laat Greenpeace zien dat het mogelijk is cosmetica te produceren zonder gebruik te maken van ftalaten en wordt tevens voor consumenten inzichtelijk gemaakt welke producten schadelijke chemicaliën bevatten.

Andere NGO's die actief zijn op dit vlak, zijn het Wereld Natuurfonds met hun Detox campagne en Milieudefensie en Stichting Natuur en Milieu met de Grote Gif(vrije) Cosmesticatetest. In Amerika wordt door een groep van NGO's die zijn verenigd onder de naam "Coming Clean" actie gevoerd tegen het gebruik van ftalaatweekmakers in cosmetica via de "Not Too Pretty" campagne.

3. Waarom worden ftalaatweekmakers nog steeds toegepast?

Ftalaten beslaan een grootschalige technologisch uitontwikkelde productgroep die op een zeer efficiënte manier, tegen lage kosten wordt geproduceerd. Daardoor zijn alternatieve weekmakers in de regel duurder waardoor gebruik van alternatieve weekmakers tot op heden meestal resulteert in een verhoging van de grondstofkosten voor weekmakerverwerkers. Zonder bijkomende voordelen van het gebruik van alternatieven wordt de concurrentiepositie van overstappende weekmakerverwerkers slechter, tenzij de huidige weekmakers niet meer gebruikt mogen worden. Via wetgeving wordt de toepassing van diverse typen ftalaatweekmakers beperkt. Tot op heden heeft dit overigens niet geleid tot een toenemend gebruik van alternatieve niet-ftalaat weekmakers, maar tot een verschuiving in het gebruik van



de typen ftalaatweekmaker. Dit is ondermeer het geval bij DEHP, dat via labeling en de uitkomsten van de EU risico inventarisatie sterk onder druk staat. In bovenstaand kader wordt geïllustreerd hoe DEHP sinds 1998 in toenemende mate wordt vervangen door ftalaten die niet het doodshoofdlabel dragen zoals DiNP (C9-ftalaat) en DiDP (C10-ftalaat). Overigens wordt in eerder genoemd Duits toxicologisch onderzoek ook zorg uitgesproken over de toxiciteit van de secundaire metaboliëten van bijvoorbeeld DiNP¹⁰.

Vermindering van het gebruik van ftalaatweekmakers lijkt daarmee alleen mogelijk door verregaande (Europese) wetgeving waarbij wel aandacht moet zijn voor de concurrentiepositie van Europese producenten ten opzichte van Amerikaanse en Aziatische bedrijven. Echter, wanneer de olieprijs blijft stijgen, verbetert de concurrentiepositie van alternatieven die worden geproduceerd op basis van hernieuwbare grondstoffen.

In het meer specifieke geval van specialty ftalaten zoals BBP met een significant hogere kostprijs dan de bulk ftalaten, kan het gebruik van alternatieven in principe wel tot een kostenvoordeel leiden. Ook wordt steeds meer druk opgelegd door afnemers of lokale wetgeving (Scandinavië) die eisen stellen aan de samenstelling van een product waardoor een overstap naar alternatieve weekmakers afgedwongen wordt.

4. Wat zijn veilige alternatieven voor ftalaatweekmakers?

Commercieel verkrijgbare alternatieve weekmakers

De toenemende druk vanuit wetgeving en via Non Gouvernementele Organisaties stimuleert de ontwikkeling van nieuwe alternatieven voor ftalaten^{11,12,13,14,15}. Commercieel beschikbare alternatieven zijn o.a.: adipaten, benzoaten, citraten, fosfaten, sulfonaten, trimellitaten, geëpoxydeerde vetzuuroliën (ESO) en polymere weekmakers. Deze huidige commercieel verkrijgbare alternatieven hebben vaak specifieke technische nadelen ten opzichte van ftalaten en zijn veelal beduidend duurder. Ze worden tot nu toe alleen toegepast in marktniches vanwege zeer specifieke eigenschappen.

Al deze alternatieve weekmakers, met uitzondering van polymere weekmakers, zullen afhankelijk van

Prijs ten opzichte van bulkftalaten

<i>Adipaten</i>	<i>1.5 x</i>
<i>Benzoaten</i>	<i>1.5-4 x</i>
<i>Citraten</i>	<i>3.5 x</i>
<i>Fosfaten</i>	<i>4-5 x</i>
<i>Alkylsulfonaten</i>	<i>2-2.5 x</i>
<i>Trimellitaten</i>	<i>3-5 x</i>
<i>Polymeren</i>	<i>2-5 x</i>

hun molecuulgewicht en compatibiliteit in meer of mindere mate uit de PVC-matrix migreren. De milieu- en gezondheidseffecten van de bovengenoemde alternatieve weekmakers is in veel mindere mate onderzocht dan de effecten van ftalaatweekmakers, waardoor niet zondermeer geconcludeerd kan worden dat vervanging van ftalaten door deze alternatieven een positief milieueffect oplevert. Het zeer kostbare toxicologische onderzoek kan zodoende een belemmering zijn voor de toepassing van alternatieve weekmakers vooral omdat daar in vergelijking met ftalaatweekmakers een veel lager afzetvolume tegenover staat.

Bij het verschijnen van deze publicatie is echter de belangrijkste belemmering voor de toepassing van alternatieve weekmakers de prijs. Alternatieve weekmakers zijn momenteel veelal beduidend duurder dan ftalaten en deze hogere prijs wordt niet geaccepteerd door producenten van weekgemaakte producten. De overstap naar een alternatief is alleen geoorloofd wanneer alternatieven specifieke voordelen bieden, wanneer regelgeving dit voorschrijft of wanneer het alternatief niet meer dan 10% duurder is dan ftalaatweekmakers.

Hieronder worden de meest gebruikte commercieel verkrijgbare alternatieve weekmakers kort beschreven.

Adipaten

Adipaten zijn minder compatibel met PVC en veel vluchtiger dan ftalaten, waardoor ze meer migratie vertonen en in minder hoge doseringen kunnen worden verwerkt. Adipaten bieden voordelen in applicaties waarbij materialen aan zeer lage temperaturen worden blootgesteld zoals koelkastrubbers.

Hoewel adipaten veel minder bestudeerd zijn dan ftalaten worden ze verdacht van vergelijkbare toxicologische problemen. De effecten van adipaten lijken minder sterk, maar adipaten zijn vluchtiger en migreren sneller uit PVC-producten. Bovendien zijn adipaten schadelijk voor het aquatische milieu.

De meest toegepaste adipaateweekmaker is di-(2-ethylhexyl) adipaat (DOA of DEHA) en deze weekmaker is een van de goedkopere alternatieven voor ftalaateweekmakers.

Benzoaten

Benzoaten zijn wat betreft hun technische eigenschappen vergelijkbaar met BBP en worden voornamelijk in vinylvloeren en lijmen toegepast. Naast de prijs is de beschikbaarheid van deze weekmaker (die met name in Amerika wordt toegepast) een belemmering voor het gebruik van bezoateweekmakers.

Benzoaten vormen een familie van benzoateesters met echter een smallere range aan eigenschappen dan de ftalaateesters. Enkele benzoaten moet worden gelabeld als schadelijk voor het milieu. Deze benzoaten zijn toxisch voor het aquatische milieu.

Afhankelijk van het type benzoaat is de prijs van deze weekmakers 1.5 tot 5 maal de prijs van bulkftalaten.

Citraten

Citraten worden vanwege hun hoge vluchtigheid, hoge prijs en beperkte thermische stabiliteit niet veel toegepast. Bovendien zijn citraten gevoelig voor microbiële afbraak, wat gebruik in diverse toepassingen verder belemmert. Citraten worden toegepast in folies en flexibele buizen die in contact met voedsel komen, en in beperkte mate in medische producten en speelgoed.

Het toxicologische profiel van citraten lijkt voor zover getest beduidend beter dan dat van ftalaten en adipaten, maar hiertegenover staat een veel hogere prijs.

Fosfaten

Fosfaten hebben als belangrijkste voordeel hun betere vlamvertragende eigenschappen. De toxiciteit en geur van fosfaten zijn de belangrijkste nadelen van deze weekmakers die toepassing vinden in bijvoorbeeld elektriciteitskabels.

Vergelijkend met ftalaatweekmakers worden fosfaatweekmakers niet gezien als een veilig alternatief en toepassing van diverse fosfaatweekmakers in kinderspeelgoed is dan ook verboden.

Fosfaten behoren tot de duurste alternatieve weekmakers.

Sulfonaten

Sulfonaten vertonen een goede technologische performance waarbij de uitstekende chemische stabiliteit een groot voordeel van deze weekmakers is.

Sulfonaten worden beperkt toegepast in bijvoorbeeld speelgoed en worden gezien als een veilig alternatief voor ftalaatweekmakers.

De hoge prijs van deze weekmaker is vaak een belangrijke belemmering.

Trimellitaten

Trimellitaten zijn weliswaar minder vluchtig (en vertonen minder migratie naar het milieu) dan de meeste ftalaten maar zij zijn ook significant minder effectief en hebben een negatieve invloed op de helderheid van PVC folies. Trimellitaten zijn geschikt voor toepassingen bij hoge temperaturen en worden met name toegepast in auto-interieurs (vermindering “window fogging”) en elektriciteitskabels.

Voor zover toxicologisch onderzoek uitgevoerd is lijken trimellitaten veiliger dan ftalaatweekmakers. Wel zijn er aanwijzingen dat trimellitaten kunnen accumuleren in het milieu.

Trimellitaten behoren tot de duurdere alternatieve weekmakers waardoor de toepassing zich beperkt tot niches.

Epoxyden

Geëpoxydeerde vetzuuroliën zoals epoxy-soja-olie (ESO) zijn secundaire weekmakers en kunnen slechts in combinatie met een primaire weekmaker (bv. een ftalaat) worden gebruikt. Epoxyden gaan degradatie van PVC tegen tijdens de vervaardiging van producten (bij hoge temperaturen) en behoren vaak standaard tot een PVC formulering.

De toxicologische gegevens van geëpoxydeerde vetzuren zijn beperkt. Hoewel er vanuit wordt gegaan dat deze weekmakers veilig zijn, zijn ze geen alternatief voor ftalaten omdat het geen primaire weekmakers zijn.

De prijs van deze secundaire weekmakers is veelal vergelijkbaar met die van ftalaten.

Polymere weekmakers

Polymere weekmakers zijn duur en minder efficiënt dan monomere weekmakers, waardoor het toepassingsgebied beperkt is tot hoogwaardige toepassingen waarbij migratie van de weekmaker absoluut moet worden voorkomen, zoals transportbanden die in contact komen met vet voedsel.

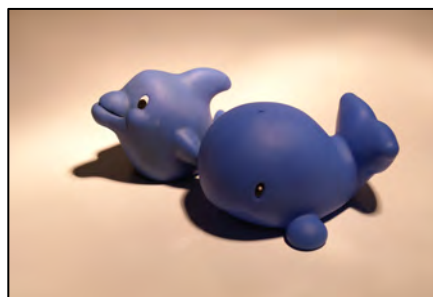
Wat betreft veiligheid is het belangrijkste voordeel van polymere weekmakers het migratie gedrag. Veel polymere weekmakers migreren niet uit PVC en komen dus niet in het milieu terecht.

Polymere weekmakers zijn verkrijgbaar vanaf ongeveer 1.5 maal de prijs van bulkftalaten.

Nieuwe alternatieve weekmakers

De laatste jaren zijn alternatieve weekmakers ontwikkeld met als specifiek doel een veiliger alternatief te vormen voor ftalaten. Gedurende deze ontwikkelingen is speciaal aandacht geweest voor toxicologische aspecten en grondstof-

gebruik. Voorbeelden zijn Hexamoll DINCH van BASF, tereftalaat weekmaker (Eastman 168) van Eastman Chemicals, Grindsted Soft-N-Safe van Danisco en isosorbide weekmakers ontwikkeld door WUR. Hexamoll DINCH en Eastman 168 lijken sterk op ftalaatweekmakers en worden geproduceerd door traditionele petrochemische bedrijven die ook actief zijn in ftalaatweekmakers. Soft-N-Safe en isosorbide weekmakers worden geheel of gedeeltelijk geproduceerd op basis van hernieuwbare grondstoffen.



Hexamoll DINCH van BASF

Het onderzoek op het gebied van veilige weekmakers dat BASF in 1997 heeft gestart, heeft geleid tot de ontwikkeling van de nieuwe weekmaker 'Hexamoll DINCH'. BASF is met een capaciteit van 350.000 ton weekmaker per jaar één van de belangrijkste weekmaker producenten in Europa. Het bedrijf heeft daarom veel belang bij het ontwikkelen van een veilige weekmaker die aan de eisen van de Duitse wetgeving voldoet en ook het imago van PVC aanzienlijk zou kunnen verbeteren.

Algemene eigenschappen en toepasbaarheid

Hexamoll DINCH wordt geproduceerd uit ftalaatweekmaker DiNP via een hydrogeneringsreactie. Deze modificatie heeft een zeer grote impact op zowel de technische als de toxicologische eigenschappen van de weekmaker. Wat betreft de technische eigenschappen biedt DINCH zowel voor als nadelen. Belangrijke voordelen van DINCH ten opzichte van DiNP zijn de verminderde migratie en vluchtigheid van deze weekmaker. Daarbij blijft de thermische stabiliteit, eigenschappen bij lage temperaturen en compatibiliteit met PVC goed. De belangrijkste nadelen van DINCH zijn de verminderde weekmakende efficiëntie en de hoge verwerkingstemperatuur. Deze hoge verwerkingstemperatuur kan leiden tot degradatie van PVC en beperkt daarmee de toepasbaarheid van DINCH in bepaalde verwerkingsprocessen.

Wat betreft toepassingen richt BASF zich zeer sterk op “gevoelige” toepassingen zoals medische disposables, kinderspeelgoed en voedsel verpakkingen. De technische toepasbaarheid van DINCH zal nooit de omvang van die van de huidige ftalaatweekmakers bereiken omdat DINCH een “single product” product is en het technisch niet mogelijk is om via het principe van hydrogeneren een familie weekmakers met goede weekmakende eigenschappen voor het volledige toepassingsgebied te produceren.

Toxicologische aspecten

De communicatie van BASF rondom DINCH richt zich volledig op het gunstige toxicologische profiel van deze weekmaker. BASF heeft miljoenen geïnvesteerd in dit toxicologische onderzoek en naast ftalaten is DINCH de best geteste weekmaker. Uit dit onderzoek blijkt dat Hexamoll DINCH is niet schadelijk is voor het milieu, niet kankerverwekkend is, niet schadelijk voor de voortplanting is en volledig biologisch degradeerbaar is. Bij contact met o.a. de huid treedt geen irritatie of overgevoeligheid op.

In oktober 2006 is DINCH door de FDA toegelaten als weekmaker in producten die in contact komen met voedsel zoals transportbanden, huishoudfolie en voedselverpakkingen.

Economische aspecten

Omdat Hexamoll DINCH wordt geproduceerd uit de ftalaat DiNP is deze daarom duurder dan deze ftalaat. Wel is deze alternatieve weekmaker één van de goedkoopste alternatieven (of zelfs het goedkoopste alternatief) voor ftalaten. De huidige prijs wordt geschat op ca. 1.5 maal DiNP. De productiecapaciteit van DINCH is 25.000 ton per jaar en deze zal uitgebreid worden naar 100.000 ton per jaar, maar of deze hoeveelheid ook verkocht wordt is onbekend. Verwacht wordt dat vooral het gebruik van DINCH in speelgoed de komende tijd sterk zal toenemen door de EU regulering ten aanzien van het gebruik van ftalaten in kinderspeelgoed.

Eastman 168

Eastman chemicals, producent van o.a. ftalaatweekmakers heeft een weekmaker ontwikkeld op basis van een tereftalaat in plaats van een ftalaat. Deze weekmaker heeft met name bekendheid in de Verenigde Staten en in beperkte mate Azië (168 is door Eastman gekozen vanwege de positieve associatie van dit getal in Azië).

Algemene eigenschappen en toepasbaarheid

De algemene eigenschappen van Eastman 168 zijn over het algemeen behoorlijk goed. Net als bij DINCH is de vluchtigheid, migratie en thermische stabiliteit beter dan die van ftalaten. De efficiëntie van Eastman 168 is zeer vergelijkbaar aan die van bulk ftalaten. Hoewel de hoge verwerkingstemperatuur van Eastman 168 een belangrijk nadeel is van deze weekmaker, is deze minder hoog dan die van DINCH. De toepasbaarheid van tereftalaatweekmakers kan breder worden dan de toepasbaarheid van DINCH. Op dit moment werkt Eastman aan een tweede weekmaker van deze klasse met verbeterde verwerkingseigenschappen.

Eastman richt zich met deze weekmakers voorlopig op toepassingen in speelgoed en voedselverpakkingen (Eastman 168 is FDA goedgekeurd).

Toxicologische aspecten

Het toxicologisch onderzoek van Eastman 168 is nog niet volledig afgerond. Voor zover bekend is het toxicologisch profiel van Eastman 168 iets minder goed dan dat van DINCH. In testen is een lichte huid en oog irritatie gevonden. Belangrijk is dat Eastman 168 geen negatieve effecten heeft op de voortplanting en niet acuut toxisch, ecotoxisch of carcinogeen is.

Economische aspecten

Eastman geeft geen directe informatie over de prijs van haar weekmakers. Op basis van de gebruikte grondstoffen wordt verwacht dat de prijs van Eastman 168 hoger is dan van het concurrerende alternatief DINCH.

Grindsted Soft-N-Safe van Danisco

Voedseladditieven producent Danisco heeft een weekmaker ontwikkeld en op de markt gezet op basis van plantaardige oliën. Grondstoffen voor deze weekmaker zijn castorolie, glycerol en azijnzuur. Castorolie (ook wel ricinus olie of wonderolie genoemd) wordt gewonnen uit de zaden van de ricinus plant (wonderboom) die voor dat doel wordt gekweekt in landen als China, India en Brazilië. Castorolie is een gebruikelijk ingrediënt in chocolade, margarine en cosmetica. Grindsted Soft-N-Safe heeft diverse prijzen en onderscheidingen gekregen zoals de "Danish industry award 2005", de "Frost and Sullivan innovation award 2006" en een nominatie voor de innovatieprijs van de "Danish Society of Engineers" in 2005.

Algemene eigenschappen en toepasbaarheid

Grindsted Soft-N-Safe is een zeer efficiënte weekmaker die zich wat betreft verwerkbaarheid kan meten met ftalaatweekmakers. Soft-N-Safe is minder vluchtig dan ftalaatweekmakers en migreert minder snel uit het PVC. Het belangrijkste technische nadeel van Soft-N-Safe is de beperkte thermische stabiliteit. Hoewel de weekmaker in een breed scala aan toepassingen bruikbaar is, richt Danisco zich met name op voedselverpakkingen, speelgoed en medische disposables. Soft-N-Safe is volledig toegelaten in voedseltoepassingen.

Toxicologische aspecten

Vergeleken met DINCH en Eastman 168 is er slechts beperkt toxicologisch onderzoek uitgevoerd. Aangezien Soft-N-Safe slechts op beperkte schaal wordt geproduceerd is dit toxicologische onderzoek ook niet verplicht. Gezien de gebruikte grondstoffen worden geen grote toxicologische problemen verwacht. Wel is bekend dat de weekmaker geurloos, smaakloos, niet acuut toxisch en niet kankerverwekkend is. Bovendien vertoont de weekmaker geen hormoonversturende effecten en wordt ze in het lichaam volledig gemetaboliseerd. In het milieu is Soft-N-Safe volledig biologisch afbreekbaar.

Economische aspecten

Grindsted Soft-N-Safe is een dure weekmaker met een prijs die 3 tot 4 maal zo hoog is dan die van een ftalaatweekmaker. Het beschikbare productievolume is ca. 5000 ton per jaar.

Isosorbide weekmakers

Wageningen UR heeft in samenwerking met industriële partners alternatieve weekmakers ontwikkeld op basis van sorbitol¹⁵. Deze alternatieve weekmakers zijn een zeer veelbelovend alternatief voor ftalaatweekmakers maar zijn tot op heden niet commercieel beschikbaar. De belangrijkste grondstoffen voor isosorbide weekmakers zijn suikers (isosorbide of sorbitol) en alkaanzuren. Sorbitol is een suikervervanger die in grote volumes (wereldwijd meer dan 1 miljoen ton per jaar) wordt toegepast in voedsel, cosmetica, farmaceutica en technische toepassingen. Sorbitol wordt gemaakt uit zetmeel dat industrieel wordt gewonnen uit bijvoorbeeld maïs of granen.

Algemene eigenschappen en toepasbaarheid

Een belangrijk technologisch kenmerk van de isosorbide weekmakers is dat met behulp van een basistechnologie een familie van weekmakers geproduceerd kan worden, met een brede range aan eigenschappen. In tegenstelling tot alle andere alternatieven lijken de isosorbide weekmakers in dit opzicht heel veel op de familie van de ftalaatweekmakers. Daarnaast is ook de weekmakende efficiëntie van isosorbide weekmakers vergelijkbaar met die van ftalaatweekmakers. Positieve karakteristieken van isosorbide weekmakers zijn de uitstekende optische eigenschappen, mechanische eigenschappen, migratie karakteristieken en stabiliteit. Een nadeel van deze weekmakers zijn de minder goede eigenschappen bij lage temperaturen. Overige eigenschappen zijn zeer vergelijkbaar met die van ftalaatweekmakers.

Isosorbide weekmakers zijn getest in een breed scala aan toepassingen zoals vinyl vloerbedekking, medische disposables, transportbanden, inkten en lijmen. Een interessante markt is vervanging van BBP (butylbenzylftalaat) in bijvoorbeeld vloerbedekkingen omdat BBP duurder is dan bulkftalaten zoals DOP en DiNP.

Toxicologische aspecten

Tot op heden zijn isosorbide weekmakers beperkt toxicologisch getest. Toxiciteitstesten aan isosorbide di(2-ethylhexanoaat) (afgekort als IsDEH) tonen aan dat IsDEH niet acuut toxisch is en niet leidt tot sensibilisering in verschillende dierproeven. Verder toonde een mutageniteitstest aan dat IsDEH geen mutagene verandering veroorzaakt. Recent is aangetoond dat isosorbide weekmakers geen oestrogene werking hebben. Biologische afbreekbaarheidstesten uitgevoerd bij WUR hebben aangetoond dat onder aquatische aërobe condities (bijv. oppervlaktewater) de isosorbide weekmakers snel biologisch afbreekbaar zijn volgens de geldende norm.

Economische aspecten

Isosorbide weekmakers worden nog niet commercieel geproduceerd. Ontwikkelaar WUR zal de weekmaker niet zelf op de markt brengen maar is in onderhandeling met commerciële partijen die geïnteresseerd zijn de IP op het gebied van isosorbide weekmakers over te nemen. De verwachte prijs van isosorbide weekmakers is op dit moment 1.5 tot 2 maal de prijs van een bulkftalaatweekmaker, maar is afhankelijk van het productievolume. Verwacht wordt dat deze weekmakers wel kunnen concurreren met de duurdere ftalaten. De concurrentiepositie ten opzichte van bulkftalaatweekmakers zal met de stijgende olieprijs gunstiger worden.

5. De toekomst van weekmakers

Zowel de kunststof PVC als de ftalaatweekmakers die worden toegevoegd aan PVC, komen de laatste 20 jaar met enige regelmaat negatief in het nieuws. Ondanks deze negatieve publiciteit is het gebruik van beiden niet afgenomen. Vervanging blijkt niet eenvoudig zowel om technische als om economische redenen.

Wat betreft de ftalaatweekmakers lijkt de markt langzamerhand in beweging te komen door het beschikbaar komen van goede alternatieve weekmakers en regelgeving. In de toekomst kan de stijgende olieprijs voor verdere verschuivingen zorgen.



Alternatieve weekmakers kunnen worden onderverdeeld in oliegebaseerde weekmakers (o.a. DINCH en Eastman 168) en weekmakers op basis van hernieuwbare grondstoffen (o.a. Soft-N-Safe en isosorbide weekmakers). Van deze laatste weekmakers wordt veel verwacht. Voor weekmakergebruikers is het belangrijk dat, wanneer zij overstappen op een alternatieve weekmaker, deze weekmaker een goed imago heeft. Bovendien kunnen deze weekmakers op de lange termijn economische voordelen bieden omdat ze veel minder afhankelijk zijn van de olieprijs. Alternatieve weekmakers die oliegebaseerd zijn zullen altijd duurder blijven dan ftalaatweekmakers, maar weekmakers op basis van hernieuwbare grondstoffen kunnen uiteindelijk goedkoper worden als de olieprijs blijft stijgen. De afhankelijkheid van de ftalaatprijs van de olieprijs is in de afgelopen twee jaar gebleken. In deze periode is de bulk ftalaatprijs gestegen van 700 euro per ton naar bijna 1200 euro per ton!

Appendix 1. Lijst met afkortingen

DEHP	Di(2-ethylhexyl)ftalaat, één van de meest toegepaste ftalaten die ook wel bekend is onder de naam DOP.
DEP	Diethylftalaat, deze weekmaker wordt hoofdzakelijk toegepast in cosmetica.
DiNP	Di(iso-nonyl)ftalaat, de meest toegepaste ftalaatweekmaker en vaak vervanger voor DEHP.
DiDP	Di(isodecyl)ftalaat, sterk vergelijkbaar met DiNP maar iets minder vluchtig.
DBP	Dibutylftalaat, ftalaatweekmaker die met name wordt toegepast in lijmen en kalenderprocessen en gezien wordt als één van de schadelijkste ftalaatweekmakers.
DiBP	Di(isobutyl)ftalaat, in toenemende mate wordt DBP vervangen door deze (nog niet) gelabelde weekmaker.
BBP	Butylbenzylftalaat, een ftalaatweekmaker die veel wordt toegepast in vloerbedekking en sterk onder druk staat maar moeilijk te vervangen is.
DEHA	Di(2-ethylhexyl)adipaat, wordt vaak DOA genoemd en is de meest toegepaste adipaatweekmaker.
DINCH	Di(isononyl) cyclohexaan-1,2-dicarboxylaate, alternatieve weekmaker van BASF die gemaakt wordt uit DiNP.
ESO	Epoxidized Soybean Oil, secundaire weekmaker met als extra een stabiliserende werking op PVC.
IsDEH	Isosorbide di(2-ethylhexanoaat), isosorbide weekmaker met eigenschappen die vergelijkbaar zijn aan DiNP en DEHP.
PVC	Polyvinylchloride, belangrijkste kunststof waaraan weekmaker wordt toegevoegd.
PMMA	Polymethylmethacrylaat, kunststof die vooral is bekend onder de merknamen Perspex of Plexiglas. In deze kunststof wordt soms weekmaker toegevoegd.
PE	Polyethyleen, een van de meest toegepaste en goedkoopste kunststoffen. In deze kunststof worden geen weekmakers verwerkt.
PS	Polystyreen, doorzichtige kunststof die bijvoorbeeld gebruikt wordt voor plastic bekertjes wordt geschuimd tot piepschuim. In deze kunststof worden geen weekmakers verwerkt.

PA	Polyamide, deze kunststof is bekend onder de naam nylon. De kunststof is uitstekend geschikt voor het maken van (textiel)vezels. . In deze kunststof worden geen weekmakers verwerkt.
TDI	Tolerated Daily Intake, hoogste inname van een stof, die veilig wordt geacht.
NOAEL	No Adverse Effect Level, maximale inname van een stof waarbij geen negatieve effecten worden gevonden.
NGO	Non Gouvernementele Organisatie.

Appendix 2. Literatuur referenties

- 1 The global plasticizer business: a supplier's perspective: *Plastics Add. & Comp* 6 pp.34-35 (2001).
- 2 Chemical additives for plastics 1999, BRG-Townsend Inc. marktstudie (1999).
- 3 *Kunststof & Rubber*, 2, pp. 8-9 (1999).
- 4 Bron; A. Tukker, TNO.
- 5 Wormuth, M.; Scheringer, M.; Vollenweider, M. and Hungerbühler, What Are the Sources of Exposure to Eight Frequently Used Phthalic Acid Esters in Europeans? *Risk Analysis* 26(3), pp. 803-824, (2006).
- 6 National Toxicology Program (U.S. Department of Health and Human Services) by the Centre for the Evaluation of Risks to Human Reproduction (CERHR):
<http://cerhr.niehs.nih.gov>.
- 7 Tukker, A.; Kleijn, R.; van Oers, L, en Smeets, E.; A PVC Substance Flow Analysis for Sweden, TNO/CML, report 96/48, Apeldoorn, Holland (1996).
- 8 Duty, S.M.; Ackerman, R.M.; Calafat, A.M.; and Hauser, R.; Personal care products use predicts urinary concentrations of some phthalate monoesters, *Environmental Health Perspectives*, 113 (11), pp.1530-1535 (2005).
- 9 Schettler, T.; Human exposure to phthalates via consumer products, *Int J androl.* 29(1), pp. 134-139 (2006).
- 10 Koch, H.M. and Angerer.; Examining the health effects of DEHP;: Assessment of human exposure to phthalates as a contribution to estimate health risk, *Plasticizers 2004*, 28 en 29 September 2004, Brussels, Belgium (2004).
- 11 Propanediol-derived polyesters as PVC plasticizers, Velsicol Chemical Corporation, patent: US6111004 (2000).
- 12 A citrate compound, a plasticizer, and a thermoplastic resin composition, Daicel Chemical Industries, patent: EP105785A2 (2000).
- 13 Plasticizers for polymeric compositions, Perstorp AB, patent: PCT/WO 01/00722 (2001)
- 14 Poly(vinyl chloride) with ring-hydrogenated phthalate plasticizers and articles molded therefrom, BASF A.G., patent: DE 20021356 (2001).
- 15 Improved synthesis of anhydroglycol esters of improved colour, ATO-DLO, patent: EP 1278752.

Colofon

Weekmakers

Groene grondstoffen bieden nieuwe mogelijkheden

Karin Moleveld

2006

© Agrotechnology & Food Sciences Group, Wageningen

ISBN 90-8585-021-5

Druk: Propress, Wageningen

Agrotechnology & Food Sciences Group
Wageningen University and Research Centre
Bornsesteeg 59
Postbus 17
6700 AA Wageningen
Internet: www.afsg.wur.nl
E-mail: info.afsg@wur.nl

**Zijn er relaties die u met dit boek een plezier kunt doen
dan zouden we dat graag van u vernemen.**

De publicatie is mogelijk gemaakt door het onderzoeksprogramma Groene Grondstoffen, gefinancierd door het Ministerie van Landbouw, Natuur en Voedselkwaliteit en is de zesde in een reeks publicaties over het gebruik van agrogrondstoffen en nevenstromen in veilige en gezonde producten voor consumenten- en industriële markten.