

# PEINTURES DILUABLES A L'EAU

## Composition et risques toxicologiques

par J. LELEU,  
ingénieur à l'INRS.

I.N.R.S.  
30, rue Olivier Noyer  
75680 Paris Cedex 14

Note n° 1266-100-80

CDU 667.6

HD 958

Oversatt av K. Wulfert,  
oktober 1980.

### MALINGER PA VANNBASIS

#### Sammensetningen og toksikologisk risiko

Brann- og eksplosjonsfaren i forbindelse med malinger, lakker og pulverformede produkter omtales (i Frankrike) i brosjyre nr. 103 fra "INRS" under tittelen "Application des peintures vernis et poudre par la pulvérisation". - I Norge sorterer disse spørsmål under Statens Sprengstoffinspeksjon (Tønsberg) samt brannvesenet. - De toksikologiske risikomomentene har i økende grad blitt gjenstand for spesiell interesse, og man har derfor funnet det riktig å utarbeide en serie av publikasjoner som skal gi inngående opplysninger vedrørende sammensetningen av disse produkter og deres toksikologiske risiko.

Samtlige 4 publikasjoner er delt opp i 3 avsnitt:

- Klassifisering av produktene etter bindemidlene (ikke-flyktig del av væskefasen hos malinger og lakker) med omtale av de brukte løsemidler og i enkelte tilfelle av visse myknere, katalysatorer og spesielle tilsetningsstoffer.

- Klassifisering av malingene etter bruksmåter, fordi emballasjen ved salg ikke alltid er merket med hensyn til bindemiddelet.
- Liste over de kjemiske produkter som finnes i ferdigvarene. Obs! Med hensyn til de toksikologiske faremomenter, bes man å henvende seg til Yrkeshygienisk institutt/Arbeidsforskningsinstituttene, Gydas vei 8, Oslo 3.

Selv om denne fremgangsmåte kan føre til enkelte gjentakelser, vil den gjøre det lettere for brukeren av lakker og malinger fort å finne fram til opplysninger vedrørende de produkter han bruker.

Denne oversikt er en fortsettelse av "Peintures à Solvants" (no. 1228-98-80) som foreligger i norsk oversettelse, HD 845, "Malinger på løsemiddelbasis. - Sammensetningen og toksikologisk risiko" (30 sider).

---

Vannfortynn timer maling er brukes i byggevirksomhet og i industrien. Disse malinger leveres som dispersjoner, emulsjoner eller som vandige løsninger tilsatt 1% til 20% av et alkoholisk hjelpe-løsemiddel ("co-solvent")\* etter behov i hvert tilfelle. Fortynningen skjer ganske enkelt ved å sette til vann.

### Vinylharpikser

Denne gruppe omfatter de rene og de modifiserte polyvinylacetatene, de rene og de modifiserte polyvinylpropionatene samt styrenbudadienene. Ved modifiseringen får man kopolymeracetatene av vinylakrylatene, vinyl-maleat-acetatene, acetatene av vinyl-versatat, propionatet av vinylakrylat, ter-

---

\* De produkter som brukes på bygg eller til elektroforetisk påføring ("electrodéposition"), er ikke brennbare. Hos produkter med mere enn 20% "Cosolvents" ligger flammepunktet over 50°C. ("Cosolvent" er også det norske faguttrykk for slike "hjelpe-løsemiddeltilsetninger").

polymerne av etylen-akrylacetat (eller maleat). I alminnelighet er det rene polyvinylacetat tilsatt en mykner, f.eks. dibutylftalat.

Vinylharpiksene dispergeres i vann tilsatt et alkoholisk "co-solvent" og tørkes i luften. De brukes vanligvis på bygg og påføres enten med kost, med rull eller ved forstøvning (sprøytepistol).

### Akryl-harpikser

Blant produktene for byggevirksomhet finnes rene akrylharpikser eller modifikasjoner med styren i vandige emulsjoner med 2% til 3% alkoholisk "cosolvent". De er lufttørkende. Produktene påføres med kost, rull eller med sprøytepistol, som de nettopp omtalte vinylharpikser.

I industrien brukes både hydroksylholdige og ikke-hydroksylholdige polyakrylater eller polymetakrylater, enten som emulsjon eller som vandig løsning med tilsetning av alkoholiske "cosolvants". De er varmekerdende i ovner ved "Vernetzung"\* med aminoharpikser. De påføres enten ved sprøyting eller ved "dypping" (au trempé). Ved anodisk elektroforese nyttes et akrylharpiks, karboksylert med en syre (akryl- eller metakrylsyre) som blir vannløselig i nærvær av et alifatisk amin (dietylamin) eller en alifatisk aminoalkohol (dimetyletanolamin, trietanolamin) og 2% til 3% av et alkoholisk "cosolvent". Herding skjer i ovn.

Ved katodisk elektroforese er alkydharpikset modifisert ved et monomert akrylamin og blir vannløselig i nærvær av en syre (f.eks. maursyre, eddiksyre) og en mindre mengde "cosolvent". Herding skjer i ovn.

Akrylharpiks-emulsjoner med meget liten tilsetning av "cosolvent" og "ovnskerdende" lakktyper begynner å få innpass i industrien.

---

\*Vernetzung = kryssbinding

### Polyestere

Til vannløselige industrimalinger brukes mettede polyestere som fremkommer ved forestring av en poly-alkohol (f.eks. etylenglykol, probylenglykol) med en polykarbonsyre (f.eks. benzenpolykarbonsyre, adipinsyre). Etter forestringen blir disse produkter vannløselige takket være karboksylgruppene. De tilsettes et vannløselig eller vann-dispersibelt eterifisert aminharpiks som garanterer kryssbinding under oppvarmingen i ovnen. Disse polyestere løses i vann i nærvær av små mengder (1% til 2%) av et acyklisk amin (f.eks. dietylamin, trietylamin) eller en acyklisk amino-alkohol (f.eks. dimetyletanolamin, trietanolamin) og alkoholiske "cosolvants".

De anvendes ved påsprøyting eller overrisling (arrosage).

### Alkydharpikser

De vannløselige alkyder fremstilles ved forestring av polyalkoholer (glyserol, tripentaerythritol) med ftalsyreanhydrid, med en eller flere syrer med flere funksjonelle grupper (f.eks. trimellith-syre), og med fettsyrer. Modifiseringen ledes slik at sluttproduktet inneholder flere frie syregrupper. Disse gjøres vannløselige ved hjelp av en acyklisk amin eller en acyklisk amino-alkohol (dannelse av "sepe"). Slike harpikser tørker i luften når det er tilsatt et "sikkativ". De brukes på bygg og påføres med kost, rull eller sprøytepistol.

Andre alkyder er bundet til vannløselige amino-harpikser som sikrer herdningsprosessen. Dette er ovnstørkende industrimalinger, De påføres ved dypping eller overrisling.

Olje-maleinatene som kan klassifiseres som alkydharpikser, fremstilles ved ansettingen av et maleinsyreanhydrid-copolymer og en tørkende olje. De blir vannløselige ved å nøytralisere dem med et amin. De er ovnsherdende og påføres på samme måte som de alt nevnte alkydharpikser.

### Epoksyharpikser

En epoksy-harpiks dannes ved omsettingen av glyserol-epiklor-

hydrin og en hydroksylholdig forbindelse (4,4<sup>1</sup>-isopropyliden-difenol, også kjent som difenylol-propan eller bis-fenolA). Som herder brukes et acyklisk amin eller en amino-alkohol. Harpiks og herder leveres adskilt som to separate komponenter.

Epoksyharpiks kan modifiseres med et poyamid-amin eller ved butadien og maleïnsyre-anhydrid.

Disse produkter brukes i bygningsvirksomheten.

Omsettingen av en epoksy-harpiks med et alifatisk diamin gir et vannløselig produkt i surt miljø i nærvær av en liten mengde "cosolvent", som kan brukes til katodisk elektroforese.

De vannløselige epoksy-estere fremstilles fra epoxyharpikser kombinert med dikarbonsyrer (ftalsyre eller ravsyre) og fettsyrer. Disse foreligger som vandig dispersjon takket være et acykliskaminsalt i nærvær av en liten mengde av et alkoholisk "cosolvent". Produktene herdes i ovn. Slike epoksyharpikser påføres ved "dypping" eller ved overrisling.

### Fenolharpikser

Dette er de eldste, vannløselige harpikser. De fremstilles ved kondensasjon av forbindelser med en fenolgruppe (fenol el. fenolderivat) med formaldehyd under dannelsen av alkoholiske grupper som fører til kryssbinding (Vernetzung) ved tørring i varmen. De inneholder 5% til 10% alkoholiske "cosolvants". De påføres i industrien ved dypping eller ved overrisling.

Ved omsetting av formaldehyd, difenylpropan og dietanolamin får man harpikser med en funksjonell tertiær-amingruppe, som kan brukes til katodisk elektroforese. Produktene er vannløselige i nærvær av en syre og en liten mengde alkoholisk "cosolvent". Den herdes i ovn.

### Silikater

Dette er vandige oppløsninger av lithium-, natrium- og kaliumsilikater som tilsettes kalsiumkarbonat eller sinkoksyd like

før bruk. Under innvirkning av luftens kullsyre dannes kalsiumsilikat eller sinkatene av kalium, natrium og lithium. De har tidligere vært brukt i bygningsvirksomhet, men er nå nesten helt blitt skiftet ut mot akrylharpiksene.

### Bindemidler

I lim- og temperafarger (mur) e.l. i bygninger brukes stivelse, metyl- eller hydroksy-etylcellulose. Disse stoffer er vandige kolloide dispersjoner tilsatt et alkoholisk "cosolvent". Disse malinger, som har lett for å gå over i forråtnelse ("gjæring"), er tilsatt baktericider som pentaklorfenater, orto-fenylfenater, oksykinoliner.

## KLASSIFISERING AV MALINGENE ETTER BRUKSMÅTEN

### Malinger for bygningsvirksomheten

Til disse regnes først og fremst akryl- og vinylmalingerne i form av vandige emulsjoner eller dispersjoner samt visse produkter på alkyd- eller epoksy-basis.

Lim- og temperafarger med stivelse eller cellulosederivater samt alkali-silikat-malinger forsvinner etter hvert.

Produktene påføres med kost, rull eller sprøytepistol. De er lufttørkende.

### Malinger for industriell bruk

Disse omtales ofte som vannløselige. De består av harpikser som er blitt gjort vannløselige, enten i basisk miljø ved tilsetning av et amin eller en amino-alkohol, eller i surt miljø ved tilsetning av maursyre eller eddiksyre.

Påføringen av disse stoffer kan skje på flere måter:

- ved "dypping"
- ved overrisling ("flow coating")

- ved "kontinuerlig påføring" ("coil coating", definert som kontinuerlig påføring av lakk på metallbånd som spoler ("coil"))
- ved pneumatisk eller elektrostatisk forstøvning.

- Akrylharpikser: Første antikorrosive strøk for elektriske husholdningsapparater (bunnmaling, grunning).
- Alkydharpikser: Siste strøk for metallartikler, bil-tilbehør og andre industrielle objekter.
- Polyesterharpikser: Siste strøk på elektriske husholdningsapparater.
- Epoksyharpikser: Antikorrosive beskyttelseslag.
- Fenolharpikser: Bil-tilbehør.

#### KJEMISKE STOFFER I PRODUKTENE

Det er ikke så helt liketil å bestemme malingenes giftighet. Personer som arbeider i selve produksjonen og som derfor vil komme bort i rene bestanddeler, vil kunne bli mer utsatt for deres virkninger enn dem som bruker ferdigvaren hvor samme stoffer bare vil finnes i små konsentrasjoner. - For den toksikologiske vurdering av stoffene, bes De henvende Dem til Yrkeshygienisk institutt, Gydas vei 8, Oslo 3.

Malinger, hvis vandige "bærer" består av 80% til 98% vann, er langt mindre "farlige" enn malinger på løsemiddelbasis. Disse malinger fortynnes med vann, men man må være klar over at de inneholder 2% til 20% alkoholisk "cosolvent". Innånding av dampene vil ved utilstrekkelig arbeidsplass-ventilasjon kunne føre til "påvirkninger" ("rus").

I slike produkter brukes bindemidler, stoffer som øker løseligheten ("solubilisant"), "cosolvants", myknere, pigmenter og fargestoffer, fyllstoffer, katalytter og hjelpestoffer.

## Bindemidlene og stoffer som øker løseligheten

Bindemidlene er blitt omtalt i 1. kapittel: vinyl- og akrylharpikser, polyestere, alkyder, fenolharpikser, epoksyder, silikater. Bindemidler som øker løseligheten er i alminnelighet aminer, til sine tider kan det være syrer (maursyre, eddiksyre) når det er tale om produkter til katodisk elektrodeponering.

### "Cosolvants"

Malinger som kan fortynnes med vann, er dispersjoner, emulsjoner eller kolloidale løsninger i vann tilsatt 2% til 20% av et alkoholisk "cosolvent" for å hindre utfelling (sedimentering) eller koagulasjon av harpiksene. Mest brukt er butylalkohol. Man finner også, i mindre mengder, følgende stoffer: etylglykol, dietylglykol, butyldiglykol, propylen-glykol-eter, n-butanol, iso-butanol, iso-propanol, 2-etylheksanol.

### Myknere

Visse harpikser, f.eks. vinylpolyacetater, kan være tilsatt små mengder dibutylftalat, en forbindelse med stor molekylær masse, ikke-flyktig og bare måtelig giftig.

### Pigmenter

Blyforbindelser: Kromat og sulfat (bly-gult). Basiske bly-silikater (ved katodisk elektroforese som antikorrosiv). Emulsjons- og dispersjonsmalingerne for bygningsvirksomhet er frie for disse forbindelser.

Sinkforbindelser: Oksyd (sinkhvitt), sinksulfid-bariumsulfat lithopon, (kopresipitat) sinkfosfat, basisk sinkkromat og basisk kaliumkromat (sinkgult).

Titanforbindelser: Titandioksyd.



Jernforbindelser: Syntetiske eller naturlige (okker, "jordarter") oksyder og hydroksyder av jern.

Kromforbindelser: Krom (III) oksyd (grønt oksyd, grønt hydroksyd), strontium-kromat.

Organiske pigmenter er likeledes i bruk.

Ringforbindelser av diazo-typen, polycykliske forbindelser (indantren, perylen, karbazol), ftalozyaniner, thioindigoer, kinakridoner.

### Fyllstoffer

Fyllstoffene er billige, mineralske fortynningsmidler med svak farge-evne og lite gjennomsiktige. De gir malingene spesielle egenskaper: tetthet, mekanisk styrke, matt eller silkeblankt utseende, vanntetthet, motstandsdyktighet mot ultrafiolette stråler, nedsatt sedimenteringshastighet, osv. Samtlige fyllstoffer er uorganiske forbindelser:

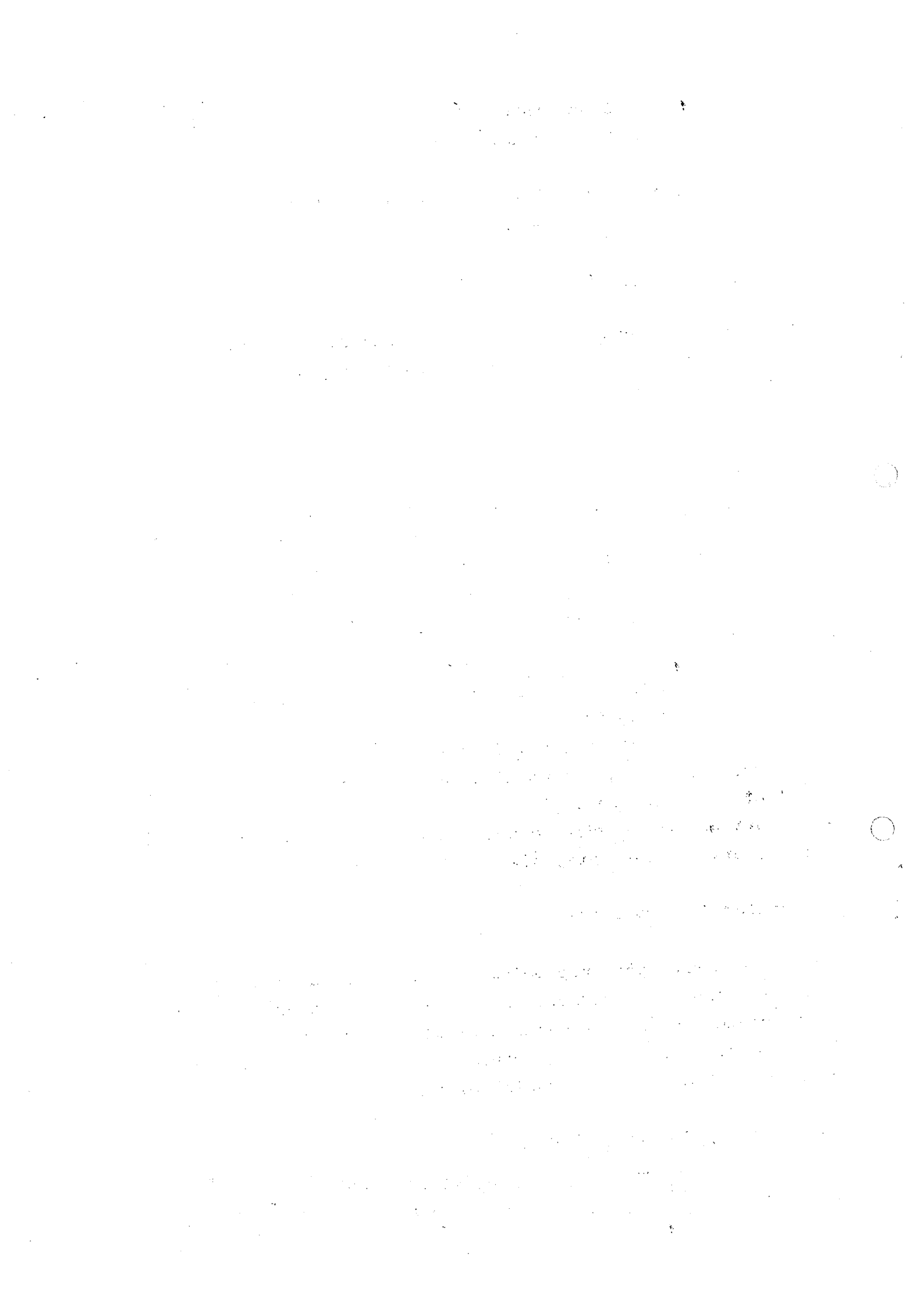
- silikater (kaolin, bentonitt, skifer, talkum, asbest, glimmer, "Vermiculitt"),
- karbonater (kritt, kaolin, dolomitt),
- sulfater (naturlig bariumsulfat eller "utfelt" barium-sulfat eller kalsiumsulfat,
- oksyder og hydroksyder (aluminiumoksyd, naturlig kisel-syre, utfelt kiselsyre, glødet kiselsyre).

### Tørkemidler ("siccatifs")

Tørkemidlene skal påskynde polymeriseringen og dermed herdingen av visse bindemidler. Det brukes naftenater, oksykarboksylater, oktoater, dekanoter eller versatater ("chelater") av bly, kobolt, mangan, kalsium, av og til sammen med et cerium- eller zirkomiumsalt.

### "Adjuvants" - Hjelpstoffer

Disse stoffer gir malingene spesielle egenskaper. En handelsvare kan inneholde 4 til 5 slike spesielle stoffer.



Anti-skin midler (anti-snerk): Substituerte fenoler (p-amyfenol, 2,6-di-terbutyl-p-kresol, metyletylketoksin, butyraldoksin). Dette er antioksydative katalysatorer, hvis effekt er motsatt sikkativenes virkning. De vil nedsette "snerk"-dannelsen på overflaten av malingene som er lagret i sine beholdere.

Dispergerende stoffer: Alifatiske oksyetylenerte aminer, sojalecitiner:

- Emulgerende stoffer: etoksylerede monylfenoler.
- Thixotrope stoffer: utfelt og glødet kiselsyre.
- Stabiliserende stoffer: alkylcellulose (malinger på bygg) alkaliske akrylater med lav molekylær masse, eventuelt tilsatt ammoniakk til pH-stabilisering.
- Fungicide og baktericide stoffer: Dette er produkter som skal beskytte malingene under lagring i sine beholdere samt beskytte malingfilmen etter at den er blitt påført: klorofenater, alkaliske ortofenylfenater, oksykinolin, alkyl-kvikksølvforbindelser, tibutyltinn-oksyder.
- Antigel-stoffer: etylenglykol.
- Antiskum-stoffer: silikoner, høgre alkoholer.

### Yrkessykdommer

Tabellen nedenfor gir en liste over yrkessykdommer sett i relasjon til stoffer som nyttes i de "vannløselige" malinger.

Stoffer	Bruk	Nr. av fransk "forordning"
Bly og blyforbindelser	Malingspigmenter	Numrene av vedkommende franske "forordning" er ikke tatt med her.
Alifatiske og alicykliske aminer	Herding av epoxyharpikser	De aktuelle <u>norske</u> bestemmelser m.m. kan fås ved henvendelse til Arbeidstilsynet (se bl.a. Publikasjoner fra Arbeidstilsynet. Bestillingsnr. 1 - siste utgave!)
Epoksyharpikser og deres bestanddeler	Bindemidler for malinger og lakker	
Pentaklorfenol og natrium	Pesticid - Adjuvant for malingene	De bes ellers henvende Dem <u>til Yrkeshygienisk institutt, hvis De trenger toksikologisk informasjon.</u> YHI har også poliklinisk tjeneste.
Pentaklorofental		