



Miljø- og
Fødevareministeriet
Miljøstyrelsen

UDVIKLING AF MILJØVENLIGE IMPRÆGNERINGSMIDLER TIL TEKSTILER – ET MUDP PROJEKT

Miljøprojekt nr. 1970

December 2017

Udgiver: Miljøstyrelsen

Redaktion:

Sie Woldum Tordrup, Teknologisk Institut
Jens Bomholdt Ravnsbæk, Teknologisk Institut
Helle Svendsen, Teknologisk Institut
Anette Werner Stenhaus, Teknologisk Institut
Johnny Rodam, Teknologisk Institut
Søren Gerløv Jacobsen, hummel A/S
Mogens Stibolt, Bestseller
Hanne Erbs, F. Engel K/S
Jesper Jørgensen, Green-Tex
Allan Dam, Skandinavisk, Textil Kemi ApS

ISBN: 978-87-93614-43-7

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.

Må citeres med kildeangivelse

Indhold

Forord	5
Konklusion og sammenfatning	6
Summary and Conclusion	9
Baggrund	12
1.1 Baggrund – hvad er den nuværende situation	12
1.2 Formål	13
1.3 Projektets deltagere og organisering samt følgegruppens rolle.....	13
2. Projektbeskrivelse	14
2.1 Arbejdspakke 1: Udvikling af imprægneringstest og screening af eksisterende imprægneringsmidler	15
2.2 Arbejdspakke 2: Udvikling af nye imprægneringsmidler	15
2.3 Arbejdspakke 3: Test på udvalgte slutprodukter.....	15
3. Udvikling af testprogram og screening af eksisterende imprægneringsmidler	16
3.1 Indledende test på behandlede metervarer fra partnere	16
3.1.1 Testprogram for vandafvisende imprægnering i indledende test	17
3.1.2 Testprogram for smudsafvisende imprægnering i indledende test	18
3.2 Resultater	19
3.2.1 Testresultater: Spray-test (regnskyende evne) efter DS/EN 24920	19
3.2.2 Testresultater: Smudsafvisende evne efter BS 4948	20
3.3 Konklusion på indledende test	21
3.4 Kortlægning af alternative imprægneringsmidler	21
3.5 Udvælgelse af alternativer til test i arbejdspakke 1	23
3.6 Udvælgelse af tekstiler til test i arbejdspakke 1	23
3.7 Udvikling af testprogram.....	24
3.8 Resultater af test	24
3.9 Samlet vurdering af alternative midler på markedet	27
3.10 Produktionsforsøg med alternative fluorfrie imprægneringsmidler	28
3.10.1 Valg af imprægneringsmidler til produktionsforsøg	29
3.11 Tests af imprægneringernes effekt af de gennemførte produktionsforsøg	30
3.12 Kontrol af den smudsafvisende effekt.....	34
3.13 Konklusion på effekten af fluorfrie imprægneringsmidler ud fra de gennemførte produktionsforsøg.....	34
4. Udvikling af nye imprægneringsmidler	35
4.1 Udviklingsstrategi - et imprægneringsmiddel inspireret af naturen.....	35
4.2 Forslag til formuleringsopbygning.....	37
4.3 Komponenter til nyt imprægneringsmiddel.....	37
4.4 Laboratorieforsøg med nyt imprægneringsmiddel	38
4.5 Resultater	39
4.6 Opsummering	39
4.7 Et forbedret fluorfrit imprægneringsmiddel via synergieffekter	40
4.8 Imprægneringsforsøg i industriel skala med fluorfrie imprægneringsmidler	40
4.9 Kombinationsforsøg med tre fluorfrie imprægneringsmidler	41

4.10 Valg af imprægneringsmiddel til AP3	44
5. Test på udvalgte slutprodukter	45
5.1 Imprægnering af metervarer med nyt imprægneringsmiddel	45
5.2 Test af udviklet imprægneringsmiddel på færdigvarer	45
5.3 Resultater fra forbrugertests	46
5.4 Evaluering af udviklede imprægneringsmidler	48
6. Konklusion.....	50
6.1 Evaluering af projektet fra projektets partnere og følgegruppe.....	50
6.2 Konklusion på projektet	51
Referencer	52

Forord

I denne rapport redegøres for resultaterne af udviklingsprojektet ”Udvikling af miljøvenlige imprægneringsmidler til tekstiler – et MUDP projekt”.

Projektet er gennemført i perioden januar 2014-juni 2016 og har i 2013 modtaget tilskud under Miljøministeriets Program for Miljøteknologisk Udvikling, test og demonstration (MUDP).

Denne rapport omfatter arbejdet udført fra projektets opstart i januar 2014 og indtil juni 2016, hvor projektet er afsluttet, og indeholder således beskrivelse af arbejdet udført i de tre arbejdsplaner i projektet.

I rapporten anvendes efter ønske fra de deltagende virksomheder en kodning af udvalgte alternative imprægneringsmidler, som er vurderet under udviklingsforløbet. De specifikke produktinformationer for disse produkter er kendt af projektets partnere, men hemmeligholdes med henblik på at beskytte det forretningsmæssige potentiale af de udviklede alternative imprægneringsmidler.

Projektets fremdrift er fulgt af projektets partnere og af en følgegruppe bestående af:

- Toke Winther og Louise Fredsbo Karlsson - Miljøstyrelsen
- Aage K. Feddersen, teknik- og miljøchef i Dansk Mode & Textil
- Poul-Erik Jørgensen, chefkonsulent i Videncenter for Intelligente Tekstiler, VIA University College.

Forhenværende medlemmer af følgegruppen:

- Xenia Trier, MSc, PhD, Division of Food Chemistry - DTU Food
- Suzi Christensen, Danish Fashion Institut.

Følgegruppens rolle har været at give feedback på projektets resultater og forventninger til retning på fremtidigt arbejde ud fra de enkelte medlemmers viden og interessefelter.

Konklusion og sammenfatning

Udvikling af miljøvenlige imprægneringsmidler til tekstiler

Teknologisk Institut har i perioden 2014-2016 i samarbejde med Bestseller, F. Engel K/S, Green-Tex, hummel A/S og Skandinavisk Textil Kemi ApS arbejdet med udviklingen af et miljøvenligt imprægneringsmiddel til tekstiler. Den generelle teknologiske udvikling har alene i projektets levetid ført til udviklingen af en række kommercielt tilgængelige fluorfrie imprægneringsmidler. Der er i nærværende projekt blevet udført forsøg både i laboratorieskala og i fuld produktionsskala med flere nye formuleringer af nye imprægneringsmidler. Disse er efterfølgende blevet testet og evalueret ved brug af et til projektet udviklet testprogram. Flere af formuleringerne samt nye fluorfrie, kommercielle imprægneringsmidler har vist lovende resultater i test. Den mest lovende formulering er ydermere blevet testet i forbrugertest på produkter, såsom flyverdragter, og industritekstiler, såsom arbejdstøj. Det viser sig dog, at der er signifikant forskel på performance af imprægneringsmidlerne i simulerede brug, som dokumenteret ved det udviklede testprogram og ved virkelig brug hos forbrugerne i den udførte forbrugertest. Der er således fortsat et stort behov for videreudvikling af fluorfrie imprægneringsmidler, så disse kan leve op til forbrugernes forventninger omkring vand- og smudsafvisende effekt.

Baggrund

Både under og efter produktionen af tekstiler tilsættes mange forskellige kemikalier. I visse tilfælde efterbehandles tekstilerne med imprægneringsmidler for at opnå en smuds- og/eller vandafvisende effekt. En stor del af disse kemikalier har vist sig at være sundhedsskadelige, og miljøbelastende, idet de er svært nedbrydelige og bioakkumuleres i naturen. Dette gælder især imprægneringsmidlerne, som indeholder per- og polyfluorerede stoffer. Flere af disse per- og polyfluorerede forbindelser er reproduktionsskadelige, leverskadelige og mistænkes for at være kræftfremkaldende, og hormonforstyrrende¹. Der findes dog alternative imprægneringsmidler på markedet, som ikke indeholder per- og polyfluorerede forbindelser. Disse midler anvendes dog kun i ringe grad, og det er usikkert, hvorvidt de lever op til kravene til funktionalitet, og om de har den ønskede vaskeæghed. Herudover er det for forbrugeren svært at få den fornødne viden til at fravælge fluorbaseret imprægnering. For at komme brugen af de per- og polyfluorerede forbindelser til livs, er det derfor en nødvendighed at udvikle nye alternative imprægneringsmidler, som stadig opfylder kravene om funktionalitet og vaskeæghed, og som samtidig ikke indeholder stoffer, der er skadelige for miljøet eller sundheden.

Formål

Projektets formål er at opnå øget viden om imprægneringsmidler uden per- og polyfluorerede stoffer samt at mindske brugen af sundhedsskadelige og miljøfremmede stoffer ved udvikling af alternative imprægneringsmidler til tekstiler. Der tages udgangspunkt i eksisterende alternative imprægneringsmidler, og der foretages en vurdering af muligheden for at forbedre disse eller anvende elementer deraf til udvikling af nye og mere bestandige midler med imprægnerende egenskaber.

¹ Lassen C. et al, *Survey of PFOS, PFOA and other perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances, Part of the LOUS-review* Environmental Project No. 1475, 2013. ISBN: 978-87-93026-03-2.

Et nyt testprogram til evaluering af imprægneringsmidler (Arbejdspakke 1)

For at kunne vurdere effektiviteten og bestandigheden af imprægneringsmidler er det vigtigt, at testmetoderne tager højde for tekstilernes forskellige anvendelser. Krav til imprægneringsmidlernes bestandighed er meget varierende, afhængig af om tekstilerne benyttes som overtøj, arbejdstøj eller sportstøj. Der er derfor som første fase af dette projekt (arbejdspakke 1) blevet udviklet et nyt testprogram til vurdering af imprægneringsmidler, som har fokus på tekstiler anvendt til hhv. overtøj, arbejdstøj og sportstøj. Dette testprogram er blevet anvendt til at teste dels fluorbaserede imprægneringsmidler, dels en række fluorfrie alternative imprægneringsmidler, som var kommercielt tilgængelige. Testprogrammet er blevet benyttet til vurdering af metervarer imprægneret med både fluorbaserede og fluorfrie alternativer produceret ved både laboratorieskalaforsøg og ved fuld produktionsskala-forsøg. I denne fase af projektet gav flere af de fluorfrie imprægneringsmidler resultater, der var sammenlignelige med eksisterende fluorbaserede midler, hvad angår den vandafvisende effekt, mens resultaterne ikke var tilfredsstillende, hvad angår den smudsafvisende effekt og dermed bekræftede behovet for en fortsat udvikling af nye alternative imprægneringsmidler.

Udvikling af et nyt miljøvenlig imprægneringsmiddel (arbejdspakke 2)

I projektets næste fase (arbejdspakke 2) har der været fokus på udviklingen af nye imprægneringsmidler med basis i erfaringer fra første fase (arbejdspakke 1). Målet har været at udvikle mindst et nyt imprægneringsmiddel, som lever op til kravene for partnernes udpegede fokusområder (overtøj, arbejdstøj og sportstøj).

Indledningsvis blev der gennemført en litteraturgennemgang med henblik på kortlægning af egnede alternativer og teknologier. Herefter fulgte et udviklingsforløb, hvor nye alternative, fluorfrie formuleringer af imprægneringsmidler er blevet designet og testet i laboratorieskala. Endelig er lovende løsningsforslag blevet testet i industriel skala hos Green-TEX, ligesom effekt er blevet evalueret ved brug af det testprogram, der blev udviklet i arbejdspakke 1.

Udviklingsarbejdet har bestået af to forløb: et højrisikoforløb med udviklingen af et helt nyt bioinspireret imprægneringsmiddel baseret på lotuseffekten og et mindre risikobetonet forløb, hvor positive synergieffekter mellem kommercielt tilgængelige, fluorfrie imprægneringsmidler er blevet afsøgt.

Udviklingen helt fra bunden af et bioinspireret imprægneringsmiddel førte desværre ikke til prototypeformuleringer med de ønskede egenskaber. Dog var resultaterne med synergieffekterne lovende, hvorfor det blev valgt at fortsætte projektets tredje fase med en lovende formulering af kommercielt tilgængelige fluorfrie imprægneringsmidler.

Brugertest (arbejdspakke 3)

For at bedømme anvendeligheden af det udviklede imprægneringsmiddel inden for partnernes udvalgte fokusområder (overtøj, arbejdstøj og sportstøj) gennemførtes arbejdspakke 3, projektets tredje og sidste fase. Arbejdspakken har omfattet pilotskalatest af den nye formulering af alternative imprægneringsmidler på udvalgte færdigvarer til produktion af realistiske slutprodukter. Herefter er disse blevet testet og evalueret i forbrugertest hos fokusgrupper udvalgt af to af projektets partnere: flyverdragter hos hummel A/S og arbejdstøj hos F. Engel K/S.

De anvendte produkter, flyverdragter og arbejdsbukser, er efterfølgende blevet testet hos Teknologisk Institut for vurdering af deres vandskyende egenskaber efter brug.

Konklusion på projektet

I dette projekt er der blevet udviklet et nyt testprogram til at evaluere imprægneringsmidler under kontrollerede betingelser, der skal simulere typisk brug hos professionelle såvel som private brugere. Dette program er blevet benyttet til at vurdere den vand- og smudsafvisende effekt af flere kommercielt tilgængelige fluorfrie imprægneringsmidler, som har vist gode vandskyende egenskaber under de anvendte betingelser. Igennem et teknologisk udviklingsforløb er der blevet udviklet nye formuleringer af allerede kommercielt tilgængelige, fluorfrie imprægneringsmidler, hvor synergieffekter er udnyttet til at opnå forbedrede vandskyende egenskaber for de nyudviklede formuleringer. En ny specielt lovende formulering er blevet benyttet på produktionsskala til imprægnering af metervarer, som efterfølgende er blevet syet til henholdsvis flyverdragter og arbejdstøj og testet i brugertest hos fokusgrupper udvalgt af hummel A/S og F. Engel K/S.

Desværre har disse brugertest og efterfølgende test hos Teknologisk Institut vist, at den udviklede løsning fortsat ikke lever op til de krav til vand- og smudsafvisende egenskaber, der er krævet af både tekstilproducenter, professionelle og private brugere. Det er således tydeligt demonstreret, at der stadig er et stort behov for videreudvikling inden for området for fluorfrie imprægneringsmidler.

Summary and Conclusion

Development of a new environmental friendly impregnator for textiles

The Danish Technological Institute has in the period 2014-2016 in cooperation with Bestseller, F. Engel K/S, Green-Text, Hummel A / S and Skandinavisk tekstil kemi worked on the development of an environmentally friendly impregnation for textiles. During the project period there has been a great development of commercially available fluorine-free impregnating agents for textiles. In the project both laboratory scale and full-scale production experiments using several new formulations of new impregnating agents on textiles has been conducted. The new formulations have subsequently been tested and evaluated using a new test program developed for the project. Several of these formulations, along with new fluorine-free commercial impregnating agents have shown promising results in these tests. Furthermore, the most promising formulation was tested in user tests on textile products such as kid's snowsuits and industrial textiles such as work clothing. The results from these tests show, however, that there is significant difference in the performance of impregnating agents on textiles tested in simulated use using the laboratory test program, and real use demonstrated through user testing. There is thus still a great need for further development of fluorine-free impregnating agents enabling these to live up to user expectations for water- and dirt-repelling properties.

Background

Both during and after the production of textiles many different chemicals are added, including impregnating agents to make the textiles dirt- and water repellent. A large portion of these impregnating agents contains substances that have been shown to be harmful to human health and the environment, as some of these chemicals are persistent and bioaccumulate. This in particular is relevant for the impregnating agents based on per- and polyfluorinated substances. Several of these per- and polyfluorinated substances are toxic to the reproductive system, liver toxic and suspected of being carcinogenic and endocrine disruptors. However, there are alternative impregnating agents on the market that do not contain per- and polyfluorinated compounds. These impregnating agents are unfortunately only used to a small extent and it is uncertain whether they meet the functionality requirements and has the desired level of washing durability. In addition, it is often difficult for the professional user or consumer to get the necessary knowledge to select non-fluorine-based alternatives. To facilitate a shift from the use of per- and polyfluorinated based impregnating agents, it is a necessity to develop new alternative impregnating agents, which still meets the requirements of functionality and desired level of washing durability, but which do not contain substances that are harmful to human health or the environment.

Purpose

The purpose of the project is to collect knowledge on impregnating agents that are not based on per- and polyfluorinated substances and to reduce the use of harmful and hazardous substances by developing new non-fluorine based impregnating agents for textiles. The development of a new non-fluorine based impregnating agent is based on knowledge from existing alternative impregnating agents and an assessment of the possibility of improving them, or use elements thereof, for the development of a durable impregnating agent with water and dirt repellent properties.

A new test program for the evaluation of impregnators for textiles (Work package 1)

In order to assess the efficiency and durability of impregnating agents, it is important that the test methods take into account the various textile applications. Requirements for impregnating agents efficiency and durability is very dependent on the application of the textiles e.g. outerwear, clothing or sportswear. Hence, in the first phase of this project (work package 1) a new test program to assess impregnating agents has developed, which focuses on textiles used respectively as outerwear, workwear and sportswear. This test program has been used to test a selection of fluorine-based impregnating agents and a number of commercially available fluorine-free alternative impregnating agents. The test program was used to rate the fabrics impregnated with both the fluorine-based and fluorine-free alternatives produced in both laboratory-scale experiments, as well as from full production scale experiments. In this phase of the project, several of the fluorine-free impregnating agents gave results that were comparable to existing fluorine-based products in terms of the water-repellency, while these were inadequate in terms of the dirt-repellency, thus confirming the need for the continued development of new alternative impregnating agents.

Development of a new environmental friendly impregnator for textiles (Work package 2)

In the next phase of the project (Work Package 2), the development of new impregnating agents based in the experience from phase one (Work Package 1) has been in focus. The goal has been to develop at least one new impregnating agent which meets the requirements for the partners' designated focus areas (outerwear, workwear and sportswear).

Initially, a literature review was conducted aiming at identifying appropriate alternatives impregnating agents and technologies. This was followed by a development period where new alternative, fluorine-free formulations of impregnating agents have been designed and tested in laboratory scale. Finally, promising formulations have been tested on an industrial scale at Green-Tex and subsequently the impregnated textiles has been evaluated using the test program that was developed in the first work package.

The development work has consisted of two paths, a high-risk process with the development of a new bio-inspired impregnating agent based on the lotus effect, as well as a less risky path where positive synergies between commercially available fluorine-free impregnating agents have been investigated.

The development of a new bio-inspired impregnating agent from the ground did unfortunately not yield prototype formulations with the desired properties. However, the results from formulations utilizing synergies were promising. Hence, it was decided to continue the project's third phase with a new promising formulation of commercially available fluorine-free impregnating agents.

User and consumer testing (Work package 3)

To assess the applicability of the developed impregnating agent within the partners selected focus areas (outerwear, workwear and sportswear) work package 3, the project's third and final phase, was conducted. This work package has included pilot scale test of the new formulation of alternative impregnating agents on selected textiles for the production of real user and consumer products. After which these have been tested and evaluated in user and consumer tests with focus groups selected by two of the project partners, as kid's snowsuits for Hummel and work pants for F. Engel K/S.

These user and consumer products have subsequently been tested by the Danish Technological Institute to assess their water repellency after use.

Conclusion of the project

In this project, a new test program has been developed enabling the evaluation of impregnating agents for textiles under controlled conditions to simulate typical usage from professional users and consumers alike. This program has been used to assess the water and dirt repellent effect of several commercially available fluorine-free impregnating agents, which have shown good water-repellent properties under the test conditions employed. Through a technological development program, new formulation of commercially available fluorine-free impregnating agents has been developed, where synergy effects have been utilized to achieve improved water repellency.

A particularly promising formulation of a new impregnating agent has been used to impregnate textiles in full production scale and these textiles have subsequently been used for fabrication of kid's snowsuits and work pants and subjected to real world testing using focus groups selected by Hummel and F. Engel K/S, respectively.

Unfortunately, these user testing and subsequent tests at the Danish Technological Institute has demonstrated that the developed solution still does not meet the requirements for water and dirt repellent properties that are required from both the textile manufacturers, professional users and consumers. This has clearly demonstrated that there is still a great need for further development in the field of fluorine-free impregnating agents.

Baggrund

1.1 Baggrund – hvad er den nuværende situation

Både under og efter produktionen af tekstiler tilsættes mange forskellige kemikalier, bl.a. for at give tekstilerne farve, gøre dem bløde/krølfrie eller give dem brandhæmmende eller antibakterielle egenskaber. Desuden kan tekstiler være efterbehandlet med imprægneringsmidler for at gøre dem smuds- og/eller vandafvisende. En stor del af de tilsatte kemikalier har vist sig at være sundhedsskadelige og miljøbelastende, idet de er svært nedbrydelige og bioakkumuleres i mennesker og dyr. Dette gælder især imprægneringsmidlerne, som indeholder per- og polyfluorerede forbindelser. Flere af disse forbindelser er reproduktionsskadelige, leverskadelige og mistænkt for at være kræftfremkaldende, og hormonforstyrrende². Endvidere har en gruppe forskere fra Syddansk Universitet for nylig fundet ud af, at perfluorerede stoffer sløver immunforsvaret, hvilket bl.a. nedsætter effekten af vacciner³.

Overfladebehandlingsmidler/imprægneringsmidler baseret på per- og polyfluorerede forbindelser benyttes i mange forskellige produkttyper, såsom emballage og tekstiler, pga. deres smuds- og vandafvisende effekt. På grund af den dårlige omtale i medierne omkring per- og polyfluorerede forbindelser samt usikkerheden omkring kortkædede forbindelsers⁴ sundheds- og miljømæssige effekter, er der et udbredt ønske fra forbrugernes side om at undgå denne type kemi, hvilket har foranlediget producenterne til at udvikle alternativer.

Som forbruger kan det være svært at undgå de sundhedsskadelige stoffer, idet deres indhold som oftest ikke fremgår af varedeklarationen. For at minimere kontakten anbefales det derfor at vælge produkter, som er miljømærkede, idet miljømærkede produkter ikke må indeholde stoffer, som ophobes i kroppen. Det er endvidere ikke tilladt at behandle miljømærkede tekstiler med nogen form for fluorforbindelser. Det er dog muligt at anvende ”membraner og laminater” baseret på fluorforbindelser i produkter mærket med Blomsten. Der er dog desværre en forsvindende lille andel af tøjet i butikkerne, som er miljømærket. Man risikerer således, at nyindkøbt tøj indeholder en række sundhedsskadelige og miljøbelastende stoffer, idet det ikke er muligt at se på tøjet, om det indeholder uønskede kemikalier.

Der findes dog alternative imprægneringsmidler på markedet, som ikke indeholder per- og polyfluorerede forbindelser. Disse midler anvendes imidlertid ikke i nogen nævneværdig grad. Dels er det usikkert, hvorvidt de lever op til kravene til funktionalitet og vaskeægthed, dels indeholder de ofte andre stoffer, som også kan være skadelige for miljøet, såsom visse silikonestoffer. For at komme brugen af de per- og polyfluorerede forbindelser til livs, er det derfor nødvendigt at udvikle nye alternative imprægneringsmidler, som stadig opfylder kravene til funktionalitet og vaskeægthed, og som samtidig ikke indeholder stoffer, der er skadelige for miljøet eller sundheden.

² Lassen C. et al, *Survey of PFOS, PFOA and other perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances, Part of the LOUS-review* Environmental Project No. 1475, 2013. ISBN: 978-87-93026-03-2.

³ Grandjean, P., Andersen, E.W., Budtz-Jørgensen, E., Nielsen, F., Mølbak, K., Weihe, P. og Heilmann, C. *Serum vaccine antibody concentrations in children exposed to perfluorinated compounds*. JAMA 2012, 307: 391-397

⁴ Kortkædede fluorerede kemikalier har en carbonkædelængde på <8 for perfluoroalkylcarboxylater og <6 for perfluoroalkylsulfonater i flg.Lassen et al, 2013.

1.2 Formål

Projektets formål er at øge viden om imprægneringsmidler uden per- og polyfluorerede stoffer samt at mindske brugen af sundhedsskadelige og miljøfremmede stoffer ved udvikling af alternative imprægneringsmidler til tekstiler. Der tages udgangspunkt i eksisterende alternative imprægneringsmidler, og der foretages en vurdering af muligheden for at forbedre disse, eller anvende elementer deraf til udvikling af nye og mere bestandige midler med imprægnerende egenskaber.

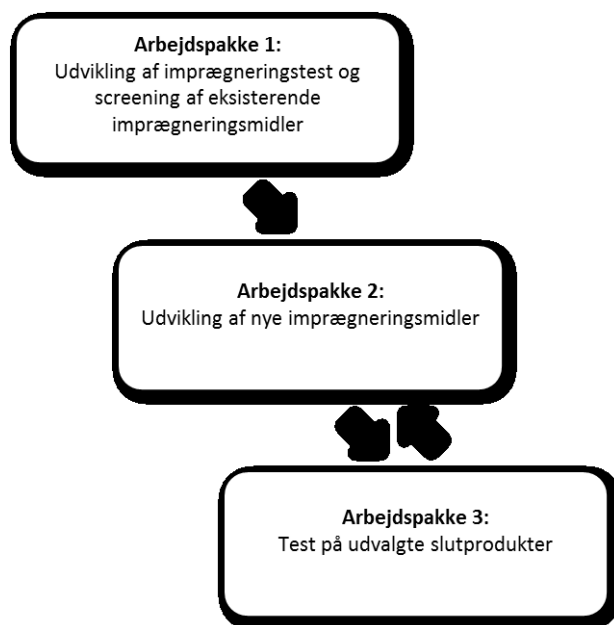
1.3 Projektets deltagere og organisering samt følgegruppens rolle

Projektets deltagere er Green-Tex A/S, Skandinavisk Textil Kemi ApS, F. Engel K/S, hummel International A/S, Bestseller A/S og Teknologisk Institut. Projektledelsen har ligget hos hhv. Sie Woldum Tordrup og Jens Bomholdt Ravnsbæk, Teknologisk Institut. Til at sikre fremdrift i projektet er nedsat en styregruppe bestående af en repræsentant fra hver virksomhed.

2. Projektbeskrivelse

Projektet er et industrielt baseret forskningsprojekt, hvis fokus er at udvikle nye miljøvenlige imprægneringsmidler. For at kunne vurdere effektiviteten og bestandigheden af imprægneringsmidler er det meget vigtigt, at testmetoderne tager højde for tekstilernes forskellige anvendelser. Kravene til imprægneringsmidlernes bestandighed varierer meget afhængigt af, om tekstilerne skal benyttes som overtøj, arbejdstøj eller sportstøj. I første fase af projektet (arbejdsplanke 1) udvikles derfor nye testmetoder til vurdering af imprægneringsmidler, som har fokus på tekstiler anvendt til hhv. overtøj, arbejdstøj og sportstøj. For at vurdere testmetodernes egnethed testes og sammenlignes eksisterende alternative imprægneringsmidler på markedet. I arbejdsplanke 2 udvikles nye miljøvenlige imprægneringsmidler. Der tages her udgangspunkt i både tidligere forskning på området og i resultaterne fra arbejdsplanke 1, således at de mest lovende teknologier videreudvikles og optimeres til de tre fokusområder i projektet. Projektet afsluttes derefter med test af de udviklede imprægneringsmidler i arbejdsplanke 3.

De tre arbejdsplanke er ikke kun fortløbende afhængige af hinanden - de er også internt forbundne via feedback-løkker undervejs, primært i arbejdsplanke 2 og 3. Dette sikrer, at viden og erfaring, som opnås undervejs i projektets arbejdsplanke, bliver anvendt konstruktivt i udviklingsprocessen. Denne iterative proces er nødvendig for at kunne udvikle miljøvenlige imprægneringsmidler, uden at produktkvaliteten forringes.



FIGUR 1 SKITSERING AF DE TRE ARBEJDSPLANKERS RELATION

2.1 Arbejdspakke 1: Udvikling af imprægneringstest og screening af eksisterende imprægneringsmidler

Den første arbejdspakke vil danne basis for de efterfølgende ved at fokusere på en videnskabelig tilgang til identificering og vurdering af eksisterende alternativer til fluorerede forbindelser i imprægneringsmidler til tekstiler. Arbejdet vil anvende den eksisterende viden opnået i tidligere studier, hvor screeninger af kommercielle produkter er blevet udført (heriblandt studier, som er afrapporteret på vegne af Miljøstyrelsen)⁵. Arbejdspakken vil inkludere udviklingen af testprogrammer med henblik på at afdække de eksisterende midlers egenskaber inden for de tre anvendelser, der er udvalgt som fokusområder af de involverede partnere: overtøj (hummel International, Bestseller), arbejdstøj (F. Engel K/S) samt sportstøj (hummel International). Metodeudviklingen vil danne grundlag for vurderingen af de eksisterende midlers styrker og svagheder og vil give mulighed for sammenligning af de eksisterende alternativer med nyudviklede midler til de udvalgte applikationer senere i projektføreløbet. Dette gennemføres i tre trin:

1. Valg af eksisterende imprægneringsmidler på markedet og tekstiler til screening af effekt
2. Udvikling af program for laboratorietest til vurdering af imprægneringsmidlers effekt og bestandighed i forhold til deres anvendelse
3. Påføring af eksisterende imprægneringsmidler på udvalgte tekstiler samt laboratorietest.

Arbejdspakken afsluttes med en overordnet vurdering af de eksisterende midler baseret på praktisk erfaring med anvendelse af produktet, pris, kemisk sammensætning og resultatet af laboratorietest. Det vurderes, hvilke midler, der klarer sig bedst, og potentialet for videreudvikling vurderes ud fra viden opnået i projektet samt øvrig tilgængelig viden om midlerne.

2.2 Arbejdspakke 2: Udvikling af nye imprægneringsmidler

Arbejdspakke 2 vil fokusere på udviklingen af nye imprægneringsmidler med basis i erfaringer fra arbejdspakke 1. Målet er at udvikle mindst et nyt imprægneringsmiddel, som lever op til kravene for partnerens udpegede fokusområder (overtøj, arbejdstøj samt sportstøj). Arbejdspakken vil anvende testmetoder udviklet i arbejdspakke 1 med henblik på at afdække de nyudviklede midlers egenskaber. Der foretages i arbejdspakken en vurdering af de nyudviklede midlers styrker og svagheder, og disse sammenlignes med de eksisterende alternativer specifikt for de udvalgte applikationer. Dette gennemføres i følgende trin:

1. Litteraturstudie og valg af alternative forbindelser med imprægnerende effekter
2. Formulering af imprægneringsmidler (første prototype)
3. Påføring og test af imprægneringsmidler på tekstilprøver
4. Vurdering og evaluering af udviklet imprægneringsmiddel.

2.3 Arbejdspakke 3: Test på udvalgte slutprodukter

For at bedømme anvendeligheden af de udviklede imprægneringsmidler inden for partnerens udvalgte fokusområder (overtøj, arbejdstøj og sportstøj) gennemføres arbejdspakke 3. Arbejdspakken omfatter pilotskalatest af imprægneringsmidlerne på udvalgte færdigvarer til produktion af realistiske slutprodukter. Omfanget af testene aftales med de medvirkende partnere ved igangsætning af arbejdspakken. Formålet med arbejdspakken er at sikre, at resultaterne i laboratorieskala kan bekræftes i større skala, samt at vurdere håndterings- og procesvanskeligheder, som ikke bliver synlige under laboratorieskalaforhold. Dette gennemføres i følgende trin:

1. Påføring og test af imprægneringsmiddel på udvalgte tekstiler/færdigvarer
2. Evaluering af nyudviklet imprægneringsmiddel på tekstiler/færdigvarer.

⁵

http://www2.mst.dk/udgiv/publikationer/2004/Kortlaegning/050_Eksponering_af_kemiske_stoffer_i_impr%C3%A6gneringsmidler.pdf

3. Udvikling af testprogram og screening af eksisterende imprægneringsmidler

Langt de fleste tekstilprodukter på markedet i dag, som skal have vand- og smudsafvisende egenskaber, er imprægnerede med midler, der udelukkende består af eller indeholder en stor del per- eller polyfluorerede stoffer. Da det herudover ofte er svært for forbrugeren at få den fornødne viden om imprægneringsmidlernes kemi, vælger forbrugeren i høj grad produkterne pga. funktionaliteten, eller fordi de fx ikke er opmærksomme på alternativer uden fluor.

Der findes en række imprægneringsmidler, både industrielle og til husholdningsbrug, som er på basis af voks, fedtderivater, paraffiner, silikone, silica og polyuretan samt nogle af ukendt oprindelse, som ofte betegnes som fluorfrie og med dendrimer eller 3D-effekt. Dvs. at den imprægnerede overflade i mikroskopi viser en overflade med bittesmå fibre, der stikker ud, og således gør det svært eller umuligt for vanddråber at sætte sig fast. Sidstnævnte gruppe er relativt dyre midler og har indtil nu kun fundet anvendelse i det dyre beklædningssegment. Silikonebaserede imprægneringsmidler ansås til at have den største markedsandel, men også silikone kan indeholde uønskede stoffer.

En af partnerne i dette projekt, Bestseller, har valgt, at deres børneovertøj ikke må indeholde per- og polyfluorede forbindelser og anvender til børneovertøj udelukkende metervarer, som er imprægneret med fluorfrie produkter, som bl.a. Bionic Finish Eco (kemi ukendt), men er bevidste om, at imprægneringsmidlet ikke holder så længe i vask (se resultat af vaske-/slidtest). Andre producenter af børneovertøj har valgt det samme imprægneringsmiddel. Responsen fra forbrugerne har været positiv, især med henblik på at der er et alternativ til produkter med per- eller polyfluorerede stoffer, men med enkelte kommentarer om, at den vandafvisende effekt hurtigt slides i vask og brug.

Fælles for ovennævnte alternative midler er, at de som nævnt ikke holder så godt i vask; det viser erfaringer både fra producenterne af tøjet og fra forbrugerne.

3.1 Indledende test på behandlede metervarer fra partnere

Indledende test blev udført på de industrielle partners færdigvarer (Bestseller, hummel A/S samt F. Engel K/S), altså artikler som var efterbehandlet med forskellige per- og polyfluorerede imprægneringsmidler samt et enkelt helt uden disse stoffer, hos metervareproducenterne og som allerede er på markedet som færdige beklædningsstykker. Metervarerne blev valgt ud fra det feedback, som partnerne har fået direkte fra brugerne, dvs. deres erfaringer med, hvilke der har bedst vand- og smudsafvisende egenskaber. Tabel 1 viser oversigten over de tekstiler, som partnerne har leveret til de indledende test på behandlede tekstiler.

TABEL 1 OVERSICHT OVER DE TEKSTILER, SOM ER TESTET I DE INDLEDENDE TESTS. C6/C8 ER REFERENCEPRØVER, SOM INDEHOLDER FLUOR.

Kemi	Produkt	Leverandør	Kvalitet	Konstruktion/ vævning	Partner
C6	Daikin Unidyne	Daikin	100 % PES	Oxford	hummel
C6	Phobol X	Huntsman	100 % PA	Oxford	hummel
C6	Asahi Guard	Asahi	PES/Rayon 65/35 %	Twill	hummel
Fluorfri	Bionic Finish ECO	Rudolf	100 % PES	Oxford	Bestseller
Fluorfri	Bionic Finish ECO	Rudolf	100 % PA	Oxford	Bestseller
C8	Hydrofoil	Dupont	BW/PES	Twill	F. Engel

(PES = polyester, BW = bomuld, PA = polyamid, Rayon = viscose)

3.1.1 Testprogram for vandafvisende imprægnering i indledende test

Formål

At undersøge varens vandafvisende evne (regnskyende) efter vask og slidpåvirkning.

Vaskemetode

ISO 6330 ved den for varen anbefalede vasketemperatur og tørremåde (40 °C vask og tørring i tumbler ved lav varme).

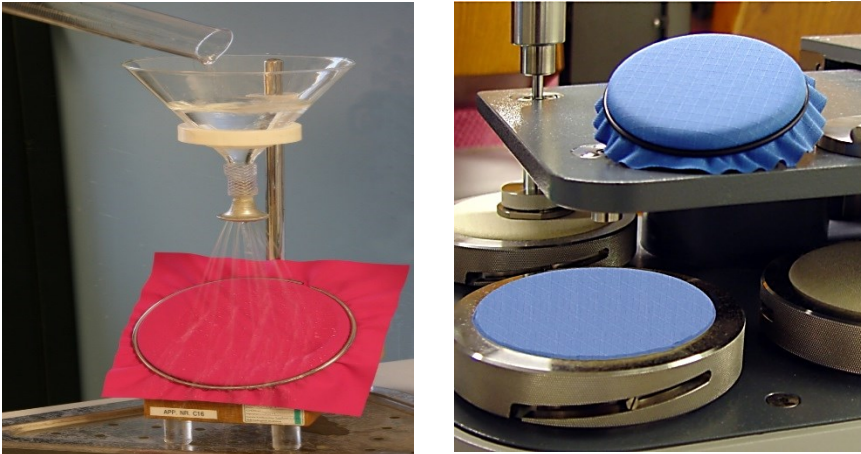
Slidpåvirkning

Slid i henhold til EN ISO 5470-2 (Martindale) med 5000 ture, 10.000 og 20.000 v. 12 kPa belastning.

Testmetoder

Regnskyende evne (spraytest, se billede nedenstående) i henhold til DS/EN 24920 (teknisk ækvivalent med AATCC 22).

Den regnskyende/vandafvisende evne testes i de indledende test dels som foreliggende, dels efter slidpåvirkning samt efter henholdsvis 5, 10 og 20 ganges vask (Martindaleapparat til test af slid, se billede nedenstående).



FIGUR 2 SPRAYTEST - TEST AF VANDSKYENDE EVNE.

3.1.2 Testprogram for smudsafvisende imprægnering i indledende test

Formål

At undersøge varens smudsafvisende evne efter vask og slidpåvirkning.

Vaskemetode

ISO 6330 ved den for varen anbefalede vasketemperatur og tørremåde (40 °C vask og tørring i tumbler ved lav varme).

Slidpåvirkning

Slid i henhold til EN ISO 5470-2 (Martindale) med 5000 ture og 10.000 ture v. 12 kPa belastning.

Testmetode

Smudsafvisende evne testet i henhold til BS 4948 med visuel bedømmelse efter DS/EN 105-A03 (afsmitning). Standardbomuld er kørt til 25 % loss of reflection iht. BS 4948 og målt på farvemåler i Tekstillab hos Teknologisk Institut i Taastrup. Den smudsafvisende evne testes dels som foreliggende, dels efter slidpåvirkning samt efter henholdsvis 5, 10 og 20 ganges vask.

Udførelse af test

Metervarerne blev testet efter det fastlagte testprogram med det formål at undersøge tekstilmetervarens vandafvisende evne efter vask og slidpåvirkning. Resultaterne af testen kan ses i Tabel 2.

3.2 Resultater

3.2.1 Testresultater: Spray-test (regnskyende evne) efter DS/EN 24920

TABEL 2 OVERSIGT OVER RESULTATER AF REGNSKYENDE EVNE PÅ IMPRÆGNEREDE VARER LEVERET AF PARTNERNE EFTER DS/EN 24920.

Spraytest testet på	1. hummel 100 % PES C6 Daikin U			2. hummel 100 % PA C6 Phobol X			3. hummel PES/rayon C6 Asahi G.			4. Bestseller 100 % PES Bio Fin. Eco			5. Bestseller 100 % PA Bio Fin. Eco			6. Engel BW/PES/ant C8 Hydrof.		
a. foreliggende.	5	5	5	5	5	5	3	3	3	5	5	5	4	4	4	5	5	5
b. foreliggende + slid/ 5000 t.	4	4	4	3	3	3	2	2	2	3	3	3	3	3	3	2	2	2
c. foreliggende + slid/10000 t.	4	4	4	4	4	4	1	1	1	2	2	2	3	3	3	1	1	1
d. vask x 5	5	5	5	5	5	5	1	1	1	3	3	3	3	3	3	4	4	4
e. vask x 5 + slid/ 5000 t.	3	3	3	3	3	3	1	1	1	2	2	2	2	1	1	2	2	2
f. vask x 5 + slid/ 10000 r.	2	2	2	3	3	3	1	1	1	1	1	1	1	1	1	2	1	2
g. vask x 10	2	2	2	3	3	3	1	1	1	1	1	1	1	1	1	3	3	3
h. vask x 10 + slid/ 5000 t.	2	2	2	3	3	3	1	1	1	0	0	0	0	0	0	1	1	1
i. vask x 10 + slid/ 10000 t.	2	2	2	3	3	3	1	1	1	0	1	1	0	0	0	1	1	1
j. vask x 20	2	2	2	4	4	3	1	1	1	0	0	0	1	1	1	1	2	2
k. vask x 20 + slid/ 5000 t.	2	2	2	3	3	3	1	1	1	0	0	0	0	0	0	1	1	1
l. vask x 20 + slid/ 10000 t.	2	2	2	3	3	3	1	1	1	0	0	0	0	0	0	1	1	1

Bemærkninger til test

Metervarer blev testet som foreliggende, dvs. som de var ved modtagelse, efter 5 x vask, 10 x vask og 20 x vask ved 40 °C. Vask sker i dette tilfælde i husholdningsvaskemaskiner med standardiseret vaskepulver, som ikke indeholder optisk hvidt eller blegemidler. Mellem hver vask tørres stoffet ved tumbling ved lav varme iflg. angivelse på plejeanvisning for stoffet.

Der testes også regnskyende evne efter slid på stofoverfladen hhv. 5000 og 10.000 ture. Sliddet sker med roterende bevægelse med groft uldstof spændt ud på en rondel, hvorover det fastspændte teststykke roterer under en vis belastning.

Bedømmelse: iflg. ISO standard 105-A03 gråskale til afsmitning/tilsmudsning
note 5 er bedste resultat, dvs. stoffet lader ingen dråber slippe igennem
note 0 er dårligste resultat, dvs. stoffet bliver gennemvædet.

Forklaring til testbetingelser

- a. Spraytest blev udført på foreliggende, dvs. metervaren, som den var ved modtagelsen
- b. Spraytest udført på metervare efter slid 5000 ture
- c. Spraytest udført på metervare efter slid 10.000 ture

- d. Spraytest udført på metervare efter 5 x vask v. 40 °C
- e. Spraytest udført på metervare efter 5 x vask v. 40 °C + slid 5000 ture
- f. Spraytest udført på metervare efter 5 x vask v. 40 °C + slid 10.000 ture

- g. Spraytest udført på metervare efter 10 x vask v. 40 °C
- h. Spraytest udført på metervare efter 10 x vask v. 40 °C + slid 5000 ture
- i. Spraytest udført på metervarer efter 10 x vask v. 40 °C + slid 10.000 ture

- j. Spraytest udført på metervarer efter 20 x vask v. 40 °C
- k. Spraytest udført på metervarer efter 20 x vask v. 40 °C + slid 5000 ture
- l. Spraytest udført på metervarer efter 20 x vask v. 40 °C + slid 10.000 ture

Vurdering af regnskyende evne

I første spraytest (a. uden påvirkning) klarede de metervarer, som var imprægnerede med fluorerede imprægneringsmidler sig bedst, dog med en relativt lille margin til den ikke-fluorerede Bionic Finish Eco. Efter slidpåvirkning alene viser den C8-fluorerede sig overraskende nok at falde hurtigst i regnskyende evne, men det skyldes, at hovedparten af stoffet er bomuld, som lettere slides og dermed slides imprægneringen hurtigere af. De to C6-imprægnerede (nr. 1 og 2) klarer sig bedst, dvs. har højest regnskyende evne.

Efter fem gange vask er det igen de C6-imprægnerede (nr. 1 og 2), som har højest regnskyende evne, tæt fulgt af C8, nr. 3 har klart den dårligste evne. Dette skyldes dog sandsynligvis, at metervarer i PES/Rayon ikke er så slidstærk pga. af rayonfibrenes ringe slidstyrke, og at stofoverfladen derfor brydes og lader vand slippe igennem, og ikke at Asahi Guard (C6) nødvendigvis er et ringere imprægneringsmiddel. Bionic Finish Eco (nr. 4 og 5) forringes hurtigt ved vask og slid. Tendenserne forstærkes, når antal af vaske øges; efter 20 gange vask v. 40 °C er der intet tilbage af Bionic Finish' regnskyende evne; bedst resultat har C6-imprægneringsmidlerne nr. 2 fra Huntsman, tæt fulgt af nr. 1 fra Daikin.

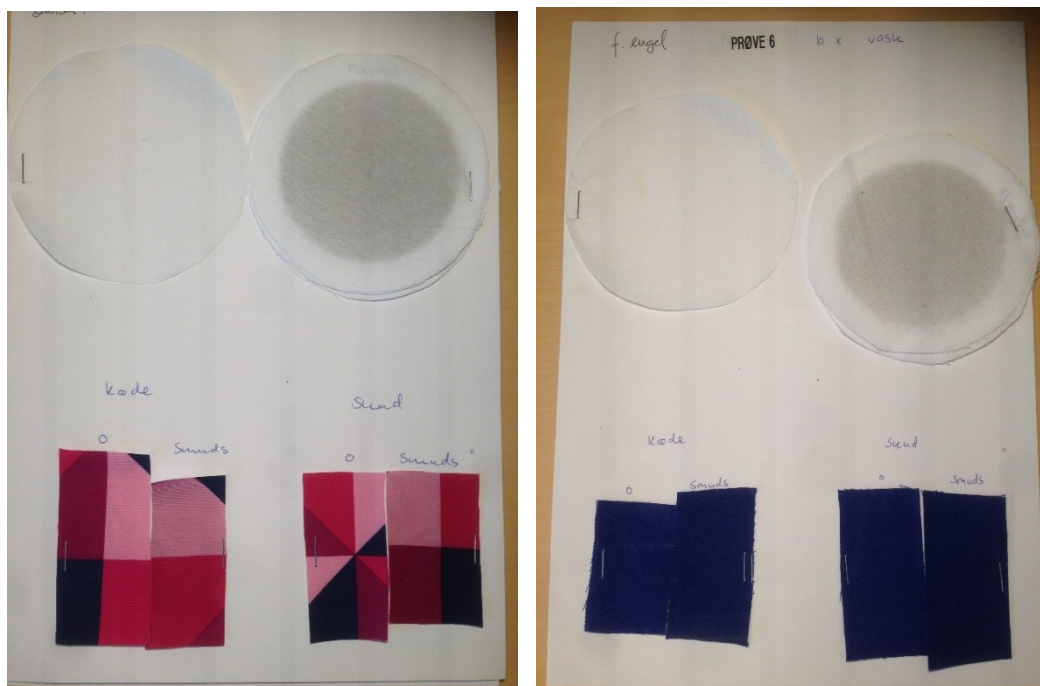
3.2.2 Testresultater: Smudsafvisende evne efter BS 4948

Smudsafvisende evne testet efter BS 4948 og bedømmelse af farveændring iht. gråskala ISO 105-A03, note 5 (bedst) til note 1 (dårligst).

TABEL 3 RESULTATER AF SMUDSAFVISENDE EVNE PÅ IMPRÆGNEREDE VARER LEVERET AF PARTNERNE EFTER BS 4948. BIO FIN ECO = BIONIC FINISH ECO.

Tekstilprøve	1. hummel		2. hummel		3. hummel		4. Bestseller		5. Bestseller		6. F. Engel	
Stof	100 % PES		100 % PA		PES/Rayon 65/35		100 % PES		100 % PA		CO/PES 75/25	
Farve	Sort		Navy		Sort		Pink		Turkis		Blå	
Kemi	C6 Daikin U		C6 Phobol X		C6 Asahi G.		Bio Fin Eco		Bio Fin Eco		C8 Hydrofob.	
Måling	kæde	skud	kæde	skud	kæde	skud	kæde	skud	kæde	skud	kæde	skud
Foreliggende	4	4	4-5	4-5	4-5	4	4	3	2-3	2-3	4	4
5 x vask	4	4	4-5	4-5	4-5	4-5	2-3	2-3	2-3	2-3	4	4
10 x vask	4	4	4-5	4-5	4-5	4	2-3	3	2-3	2-3	4	4

Der blev gennemført 9-11 cykler af 10 minutter. Resultaterne fremgår af Tabel 3.



FIGUR 3 EKSEMPLER PÅ PRØVESTYKKE FRA SMUDSTEST, STOFPRØVE 4 OG STOFPRØVE 6.

Vurdering af smudsafvisende evne

Den smudsafvisende evne er samlet set bedst på prøve nr. 2, C6-imprægnering fra Huntsman, tæt fulgt af prøve 3, C6 Asahi samt C6 fra Daikin og C8 Hydrofoil fra Klopman. Men der er en anden faktor, der spiller ind i denne test: metervarerne har forskellig farve. Prøverne 1, 2 og 3 er sorte/navy, og prøve 6 er i en kraftigt klar blå farve, dvs. alle prøver er i kraftige, mørke farver, hvorpå smuds ikke ses så let med det blotte øje. Prøve 4 og 5 er hhv. pink/lyserød og turkis, og de vil hurtigere synes tilsmudsede. Men det til trods synes det tydeligt, at Bionic Finish Eco på prøve 4 og 5 slides hurtigere af ved vask (som set ved tidligere test), og derfor tilsmudsnes metervarerne hurtigere og opnår en dårligere bedømmelse.

3.3 Konklusion på indledende test

Erfaringer fra tekstilmarkedet for overtøj og arbejdsbeklædning bekræftes af de opnåede resultater: C8- og C6-fluorerede imprægneringsmidler holder, for de flestes vedkommende, længere i brug og pleje, dvs. slid ved brug og pleje ved almindelig husholdningsvask. Erfaringen viser, at når C-kæden afkortes, falder de vand- og smudsafvisende egenskaber tilsvarende (fra C8 til C6 til C4). Derfor er C8 og C6 stadig meget udbredt i anvendelse som imprægneringsmidler. Der findes enkelte fluorerede imprægneringsmidler på markedet, der hævdes at være fri for PFOS og PFOA, altså ikke-reagerede biprodukter ved fremstillingen af imprægneringsmidlet.

3.4 Kortlægning af alternative imprægneringsmidler

En grundig screening af markedet for imprægneringsmidler er blevet gennemført i den første fase af projektet (2014) for at finde alternativer til de per- og polyfluorerede midler. En række producenter af imprægneringsmidler er blevet kontaktet, og midlerne er blevet vurderet på kemi, performance/egenskaber, herunder specielt vand- og smudsafvisende evne, holdbarhed i vask, påføringsmetode(r) og pris. Partnernes erfaringer med anvendelse af alternative midler er ligeledes blevet inddraget. Der er endvidere taget udgangspunkt i en tidligere gennemgang af

impregneringsmidler på markedet udført af Tekstilcenteret på Teknologisk Institut i samarbejde med Videncenter for Intelligente Tekstiler⁶.

Der er blevet identificeret en række fluorfrie impregneringsmidler på markedet, som kan ses i Tabel 4.

TABEL 4 IDENTIFICEREDE FLUORFRIE IMPRÆGNERINGSMIDLER PÅ MARKEDET (2014-2015).

Alternative midler	Producent	Type Kemi	Egenskaber Anvendelse	Pris Andet
Ecorepel	Schoeller	Paraffin, plasma	Smuds/vand, al beklædning alle fibertyper	Dyr! Svært tilgængelig.
Repellan HY-N	Pulcra	Melamin derivat, basis paraffin	Vandafvis. smuds minimal	STK partner
iSYS HPX	CHT, D	Silikone, sol-gel	Alle fibre Vandafvis.	
Zero F1	CHT, D	Ukendt	Alle fibre	Ny på markedet
DWR-7000 Soft HydroG.	Dow Corn.	Silikone	Alle fibre	
Magna-soft NFR-B	Momentive Perform	Silikone	Alle fibre	
Purtex WR	Freudenberg	Polyuretan	Alle fibre	
Careguard FF	Sarex	Ukendt/fluorfri	Hydrofob Oleofob	
Rucostar EEX	Rudolf	Ukendt		Som Rucostar
Ruco-Dry ECO	Rudolf	Ukendt	Vandafvis.	Dendrimer. Ingen opløs.mid. el.
Altapel F3	Bolger & O'He.	Ukendt/ fluorfri	Alle fibre	
HydrEco	Tanatex	3D, fluorfri	CO/PES	
OC-Aquasil Tex W	OrganoClick	Ukendt	Alle fibre	Nixwax, ikke vaskbar
Nanopool	Nanopool	SiO ₂	Alle fibre	
P21	Ionmask	Ukendt, plasma	Ukendt	
Repellan ZN	Pulcra	Paraffin + zirconium	Alle fibre	
AquaPel	NanoTex	Ukendt/fluorfri	Alle fibre	
Bionic Finish Eco	Rudolf	Ukendt fluorfri	PA og PES	
Xiameter MEM-8715	Dow Corn.	Silikone	Alle fibre	
Ion-mask	P2i Ltd., UK	Ukendt/ Polymer, plasma	Alle fibre	Ingen opløsningsmidler
Storm Cotton	Achroma (Clariant)	Ukendt/fluorfri	Bomuld	
Repellan T	Pulcra	Paraffin-voks-emulsion	Alle fibre	

⁶ *Smarte efterbehandlingsmidler*, <http://innonetlifestyle.com/wp-content/uploads/2013/04/Smarte-efterbehandlingsmidler.pdf>

3.5 Udvælgelse af alternativer til test i arbejdspakke 1

Produkterne er blevet opdelt i følgende grupper ud fra typen af kemi, og hensigten har været at udvælge produkter fra så mange forskellige grupper som muligt:

- Paraffinbasis
- Voks/fedt-basis
- Silikonebasis
- Polyuretanbasis (PU)
- Ukendt basis.

Det har vist sig at være en stor udfordring at fremskaffe prøverne, og det har været langt mere tidskrævende end forventet. Producenterne ønsker af konkurrencehensyn meget detaljerede oplysninger om, hvad midlerne skal anvendes til, hvem samarbejdspartnere i projektet er osv. Det har derfor ikke været muligt at få materialer fra alle de ønskede typer af kemi. Nedenstående skema viser en oversigt over de seks produkter, som er blevet modtaget og testet. Af tabellen fremgår ligeledes den af producenten angivne beskrivelse af produktets sammensætning. Produkterne er udvalgt til imprægnering og test i Teknologisk Instituts laboratorie.

TABEL 5 PRØVEVALG TIL IMPRÆGNERING OG TEST AF ALTERNATIVE IMPRÆGNERINGSMIDLER UDEN FLUOR.

Produkt navn	Producent	Produktbeskrivelse
iSys HPX	CHT	Krydsbindende silikoneprodukt. Reaktiv organisk-uorganisk forbindelse.
ZeroF 1	CHT	Paraffindispersion med additiver
Repellan HY-N	Pulcra	Blanding af fedtmodificeret melaminderivat og paraffinvoks
Repellan T	Pulcra	Paraffin-voks-emulsion
Nanopool OS	Nobicon ApS	SiO ₂ -opløsning
Puretex WR	Freudenberg	Polyuretan og polysiloxan

3.6 Udvælgelse af tekstiler til test i arbejdspakke 1

Der er udvalgt flg. metervarer til test:

- Sort 100 % polyamid (PA) fra hummel A/S
- Grå 65/35 % polyester/bomuld (PES/BW) fra F. Engel K/S.

Alle metervarer er vævede produkter, som er almindelige til overtøj til børn og voksne og til arbejdsbeklædning.

Imprægnering

De udvalgte stoffer imprægneres i Teknologisk Instituts Tekstillaboratorie på en laboratorie-foulard (et trug, hvor stoffet dyppes, vædes og afpresses i udbredt form, så man opnår en nøje defineret restfugtighed og optagelse af imprægneringsmidlet). Derefter tørres og fikseres den imprægnerede vare i en tørreovn og konditioneres i 65 % luftfugtighed ved 21 °C i 24 timer, inden test af regnskyende evne kan påbegyndes.

3.7 Udvikling af testprogram

De imprægnerede stofstykker vil som udgangspunkt blive testet efter samme program, som har været anvendt i de indledende tests. Resultaterne er således direkte sammenlignelige, og der kan på denne baggrund foretages en kvalificeret vurdering af, hvilken kemisk base der skal arbejdes videre med i udviklingen af et ny imprægneringsmiddel uden per- og polyfluorerede stoffer.

Dog er det ud fra de tidligere forsøgsresultater og i samarbejde med projektets partnere besluttet, at laboratorietestene fremadrettet afsluttes, når en note 3 eller lavere opnås ved spraytesten. Dette blev besluttet, idet der var enighed om, at en note 3 eller lavere ikke lever op til det niveau, som man ønsker for produkterne. Ligeledes blev det besluttet, at testene udføres som dobbelttest, og ikke som tredobbeltest.

Testmetoder

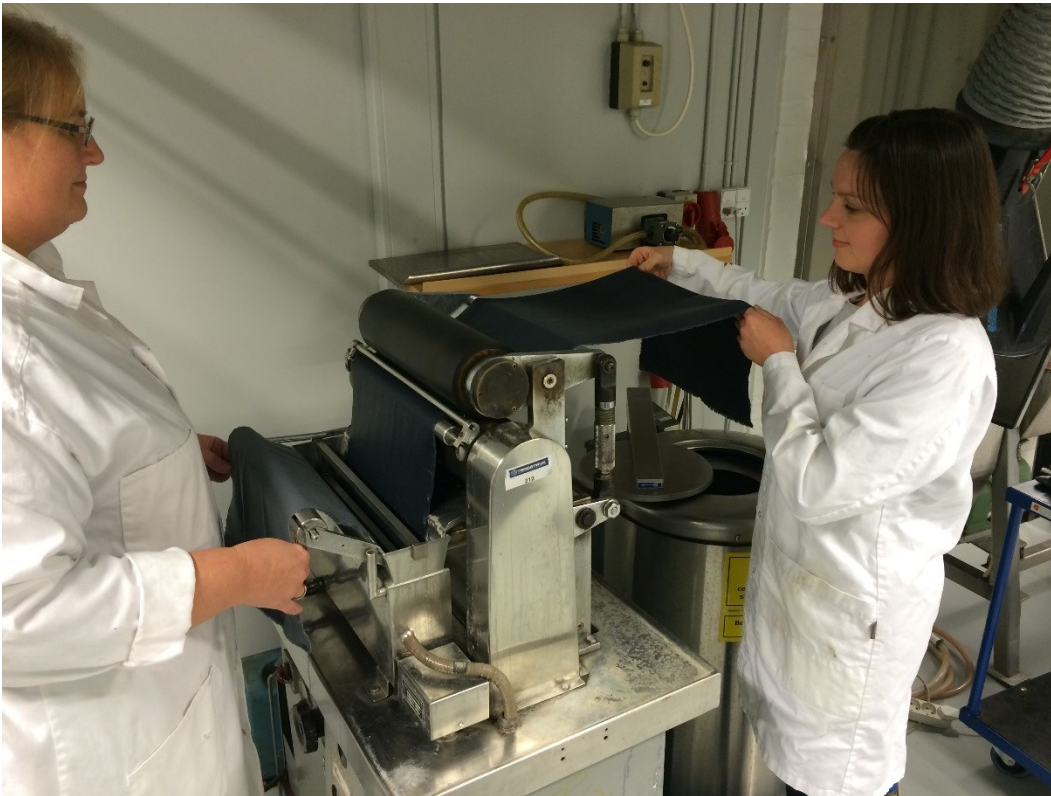
Metervarerne testes efter et testprogram fastlagt med det formål at undersøge tekstilmetervarens vandafvisende og smudsafvisende evne efter vask og slidpåvirkning:

- Regnskyende evne, DS/EN 24920
- Vaskemetode, ISO 6330 ved den for varen anbefalede vasketemperatur (40 °C + tørring i tumbler)
- Slidpåvirkning, EN ISO 5470-2 eller EN ISO 12947:1998 Martindale (belastning 12 kPa).
- Smudsafvisende evne: testet efter BS 4948 og bedømmelse af farveændring iht. gråskala note 5 (bedst) til 1 (dårligst). Smudsafvisende test udføres kun afhængig af resultat på test af regnskyende evne.

3.8 Resultater af test

De seks produkter udvalgt til test, som fremgår af Tabel 5, er imprægneret ved anvendelse af en laboratorie-foulard, se Figur 4. Med undtagelse af Nanopool OS fremgår det af de tekniske datablade på alle produkter, hvorledes det anbefales, at produktet anvendes ved foulardering, og indsatsmængderne er valgt ud fra producentens anbefaling. I den forbindelse er den maksimale indsatsmængde blevet valgt for at synliggøre produktets optimale effekt. Flotteoptagelsen, altså den mængde af den færdige blanding, som tekstilet optager i % af sin egenvægt, er særdeles vigtig for imprægneringens resultat. Flotteoptagelsen er blevet indstillet i overensstemmelse med producenternes anbefaling og er målt for hvert produkt på hver metervare, og fremgår af forsøgsdataene.

Nanopool OS adskiller sig fra de øvrige produkter ved at være et produkt, som er udviklet til slutbrugeren, og ikke til en tekstilproducent. Anbefalingen er derfor at applicere produktet gennem en spraymetode, hvor en bestemt mængde forsøges påført den ene side af tekstilet, hvorefter produktet skulle opnå sin fulde effekt efter 24 timer ved stuetemperatur. Dog oplyses også at en højere temperatur vil medføre en kortere fikseringstid. Efter aftale med leverandøren anvendes den højeste indsatsmængde, som var gældende for de konkurrerende produkter. Efterfølgende blev det besluttet at forhøje denne koncentration fra 150 g/l til 200 g/l for at sikre, at produktet havde de bedste vilkår. Koncentrationen blev desuden forøget, fordi der var mistanke om, at produktet var indkøbt af leverandøren i en mere koncentreret form og efterfølgende fortyndet til en mere salgbar koncentration.



FIGUR 4 FOULARD ANVENDT TIL IMPRÆGNERING AF METERVARE TIL TEST.

Tørrings- og fikseringsbetingelserne er ligeledes blevet valgt med udgangspunkt i leverandørernes anbefalinger. Ved denne type produkter er producentens anbefalinger altid anvendt som udgangspunkter, og forforsøg anbefales altid. For at afstemme laboratorieforholdene til produktionsvilkår, er prøverne blevet tørret i varmeskab ved 70 °C. Anbefalingen er typisk 120 °C. Efter endt tørring er prøverne blevet eftertørret i varmeskab ved 130 °C. Det er således sikret, at prøverne minimum har opnået producentens anbefaling. Ved de produkter, hvor en fiksering er påkrævet, er både temperaturen og tiden blevet indstillet til producentens fordel.

Af tabel 6 fremgår den indsatsmængde og proces, som producenten har angivet som den korrekte for netop deres produkt. Samtidig fremgår den enkelte recept og de tørre- og fikseringsbetingelser på de enkelte produkter, som vores laboratorie har arbejdet efter. Nederst i Tabel 6 er den nøjagtige flotteoptagelse (FO) på det enkelte produkt for hver metervare oplyst.

TABEL 6 LEVERANDØRANBEFALINGER VED GENNEMFØRELSE AF LABORATORIETESTS, SAMT AKTUEL FLOTTEOPTAGELSE (FO).

Produktnavn	iSys HPX	Zero F 1	Repellan HY-N	Repellan T	Nanopool OS	Puretex WR
Produkt nr.	1	2	3	4	5	6
Koncentration	100 g/l	100 g/l	100 g/l	150 g/l	200 g/l	120 g/l
pH (eddikesyre)	5.5	4-5.5				
Forberedelse [g]:	100,0	100,0	100,0	150,0	200,0	120,0
Eddikesyre [g]		0,5				

Produktnavn	iSys HPX	Zero F 1	Repellan HY-N	Repellan T	Nanopool OS	Puretex WR
Citronsyre [g]			0,5			
Tubicoat Fix FC [g]		20,0				
Vand [g]	900,0	879,5	900,0	850,0	800,0	880,0
Sum [g]:	1.000,0	1.000,0	1.000,0	1.000,0	1.000,0	1.000,0
Forsøgsbetingelser						
Tørring, temp.	120 °C	120 °C	120 °C	120 °C	20 °C	120 °C
Fiksering, temp.	Nej	160 °C	150 °C	Nej	Nej	160 °C
Fiksering, tid	Nej	120 sek.	180 sek.	Nej	Nej	120 sek.
Flotteoptagelse (FO)						
FO, PES/BW	58,9 %	66,3 %	64,5 %	66,9 %	67,3 %	58,9 %
FO, PA	52,1 %	59,7 %	61,8 %	60,7 %	62,7 %	52,1 %

De to første produkter, som blev testet, var iSys HPX og Puretex WR, som efterfølgende blev konstateret at have dårlige ægtheder, idet de ved spraytesten kun opnåede hhv. note 3 og 2. Forsøgsmæssigt blev de derfor begge testet med den dobbelte indsatsmængde. Dette gav ingen forbedring, hvorfor det blev konstateret, at produktets maksimale effekt allerede var opnået i det tidligere forsøg. De opnåede resultat fremgår af Tabel 7.

TABEL 7 RESULTATER AF SPRAYTEST (VANDSKYENDE EFFEKT) PÅ IMPRÆGNEREDE TESTILER, DER ER UDFØRT DOBBELTBESTEMMELSE PÅ HVER TEKSTILTYPPE (PA OG PES/BW).

Kemi	iSys HPX				Zero F1				Repellan HY-N			
	PA	PA	PES/BW	PES/BW	PA	PA	PES/BW	PES/BW	PA	PA	PES/BW	PES/BW
Foreliggende	3	3	1	1	5	5	5	5	5	5	5	5
5.000 slid					4	4	4	4	5	5	3	3
10.000 slid					4	4	3	3	5	5	3	3
5 x vask					1	1	1	1	1	1	1	1

Kemi	Repellan T				Nanopool OS				Puretex WR 6130			
	PA	PA	PES/BW	PES/BW	PA	PA	PES/BW	PES/BW	PA	PA	PES/BW	PES/BW
Foreliggende	5	5	5	5	5	4	2	2	2	2	0	0
5.000 slid	5	5	5	5	0	0						
10.000 slid	5	5	5	5								
5 x vask	1	1	1	1								

Af tabellen fremgår det, at tre af produkterne allerede som foreliggende ikke har optimale ægtheder. Det drejer sig om iSys HPX, Puretex WR 6130 og Nanopool OS. Sidstnævnte var rimelig god på PA, så det blev besluttet at afprøve den efter 5.000 x slid, men som det fremgår af tabellen, var effekten der forsvundet.

Ved de øvrige tre produkter klarede imprægneringen slidtesten rimeligt, Repellan T endda særdeles godt, men alle tre produkter mistede effekten efter 5 gange vask, hvorfor testene blev afsluttet. På baggrund af de opnåede resultater, som viser en lav vandskyende effekt efter få ganges vask, er det vurderet, at de smudsafvisende egenskaber heller ikke vil være acceptable. Disse test er derfor fravalgt.

3.9 Samlet vurdering af alternative midler på markedet

Ud fra de produkter, som det er lykkedes at fremskaffe og dermed foretage test på, samt de imprægneringsprodukter, der har været testet, som er uden fluor, viser de nuværende analyser, at producenterne har lang vej endnu inden et fornuftigt alternativ til fluorkemien er udviklet. Producenterne lover uden undtagelse gode vaskeægtheder og fremragende effekter, men de testede produkter lever langt fra op til det lovede. Ligeledes er der endnu lang vej til den standard, som forbrugerne på nuværende tidspunkt er tilvænnet.

Det har desværre ikke været muligt at få oplysninger fra leverandørerne omkring priserne på produkterne, så det er fortsat uvist, hvorvidt prisniveauet er rimeligt ens, eller om der er store variationer. På procesomkostningssiden er der ensartethed, idet forskellen i procesomkostningerne udelukkende består i, om produktet kræver en fiksering eller ej.

Ifølge prøveresultaterne tyder det på, at paraffin- og voksemulsioner har den bedste effekt, men vaskepermanensen er utilstrækkelig.

3.10 Produktionsforsøg med alternative fluorfrie imprægneringsmidler

Erfaringsmæssigt kan der være store forskelle på forsøg gennemført under laboratorieforhold og de samme forsøg gennemført under produktionsmæssige forhold. Med det tilstedeværende laboratorieudstyr kan det ofte være problematisk at sikre de samme tørre- og fikseringsbetingelser, som gør sig gældende i store produktionsvirksomheder. På produktionsmaskiner har man store blæsere, som sikrer en kraftig og ensartet fordeling af den varme luft, ligesom man gennem direkte gasopvarmning sikrer mod store temperaturudsving. Varmepåvirkningen er derfor væsentligt anderledes end det er muligt at gennemføre under forsøg i laboratorieskala. Det blev derfor besluttet at gennemføre forsøg hos Green-TEX, som netop har optimale produktionsbetingelser for de forsøg, som ønskes testet i dette projekt. Forsøgene blev tilpasset produktionsbetingelserne og de nødvendige forberedelser igangsat.

Det er meget omstændeligt at gennemføre produktionsforsøg. Produktionsforsøg er meget tidskrævende og kræver mange meter forberedt metervare fra projektdeltagerne. Desuden skal der rekvireres en større mængde forsøgschemikalier. Det blev derfor besluttet at begrænse forsøgene til de produkter, der havde vist de bedste resultater ved de indledende laboratorieforsøg.

For at have muligheden for at sammenligne med et state-of-the-art-produkt blev det aftalt også at udføre et sammenlignende forsøg med et fluorbaseret produkt på basis af C6-kemi. Således kunne der opnås optimale sammenligningsmuligheder, da der er anvendt samme procesbetingelser og samme grundvare til udførelse af forsøgene.

Der blev leveret og gennemført forsøg på følgende metervarer leveret af projektgruppens medlemmer:

TABEL 8 LEVERANDØR, KOMPOSITION OG FARVE AF TEKSTILMETERVARER.

Varenr.	Leverandør	Komposition	Farve
A	hummel	100 % PA	Gul/creme, vævet vare
B	F. Engel	65 %PES/35 %BW	Khaki, vævet vare
C	Bestseller	100 % PES	Lyserød, vævet vare
D	Green-TEX	100 % BW	Ternet, vævet vare

Da der af produktionstekniske årsager alligevel skal syes en forløber mellem hvert produktionsparti, blev det besluttet også at anvende denne vare af 100 % bomuld som en del af forsøgene. Forløberen har til formål at sikre, at forsøgsvarerne ikke kommer til at holde stille et kritisk sted i maskinen i længere tid, inden der foretages produktionsstop for at klargøre til næste forsøg. Den anvendte bomuldsvarer er et parti som Green-TEX har haft liggende gennem flere år, og varen skulle være uden imprægneringsmidler af nogen art.

For at sikre ensartede og så optimale betingelser som muligt for de enkelte anvendte kemiske produkter blev det besluttet at foretage både en tørring og en fiksering af disse. Det har nemlig vist sig under de indledende laboratorieforsøg, at en ekstra varmebehandling har en gunstig indflydelse på effekten og vaskepermanensen. Det blev derfor besluttet at gennemføre tørringen og fikseringen i én arbejdsgang, således at maskinbelægningsstiden blev så lille som muligt. Temperaturen på spændrammen blev derfor indstillet til 150 °C og produktionshastigheden til 5 m/min, hvilket er den laveste på maskinen. Dette medfører en samlet tørre- og fikseringstid inde i selve spændrammen på 2 min. og 24 sek.

3.10.1 Valg af imprægneringsmidler til produktionsforsøg

De tidligere prøveresultater i projektet tydede på, at paraffin- og voks-emulsioner har den bedste imprægnerende effekt, men vaskepermanensen dog er utilstrækkelig. I forbindelse med forberedelsen til produktionsforsøget blev tre prøver, som var baseret på enten voks eller paraffin, derfor udvalgt. Der skete i perioden en hurtig udvikling på markedet og en del nye produkter baseret på denne type kemi kom frem. Viden om de nye produkters egenskaber var lav og for at øge denne og måske opnå en bedre vaskepermanens, blev det derfor besluttet at udvælge prøver med støtte fra leverandørerne, men dog baseret på voks eller paraffin.

Under forberedelsen til forsøgene blev det af en af leverandørerne oplyst, at man havde udviklet et nyt produkt på basis af specielle funktionaliserede polymerer og voks, som skulle være væsentligt bedre end det tidligere testede. Dette blev inddraget som produkt 8. Ligeledes havde en anden leverandør i mellemtiden udviklet et nyt produkt med bedre egenskaber end produkt 4, som man derfor ønskede substitueret med dette. Dette blev inddraget som produkt 9. Der blev derfor bestilt prøver hjem af disse nye produkter, så de kunne indgå i rækken af produktionsforsøg. Følgende forsøg blev derfor forberedt og gennemført:

TABEL 9 LEVERANDØRANBEFALINGER VED GENNEMFØRELSE AF LABORATORIETESTS SAMT AKTUEL FLOTTEOPTAGELSE (FO).

Produktnavn	Polymer/voks	Paraffin	Melaminharpiks/ paraffin	C6-Kemi
Produktnr.	8	2	9	7
Koncentration	100 g/l	100 g/l	150 g/l	50 g/l
pH (eddikesyre)	4-5,5	4-5,5		
Forberedelse	20.000 g	20.000 g	30.000 g	10.000 g
Eddikesyre	0,50 g	0,50 g		
Citronsyre				
Tubicoat Fix FC	2.500 g	2.500 g		
Vand [g]	177,50 kg	177,50 kg	170,00 kg	190,00 kg
Sum	200,00 kg	200,00 kg	200,00 kg	200,00 kg
Tørring	150 °C/60 sek.	150 °C/60 sek.	120 °C	150 °C/60 sek.
Fiksering	150 °C/120 sek.	150 °C/120 sek.	Nej	150 °C/120 sek.
FO, PES/BW	42-48 %	42-48 %	42-48 %	42-48 %
FO, PA	62,0 %	62,0 %	62,0 %	62,0 %
FO, PES	62,0 %	62,0 %	62,0 %	62,0 %
FO, BW	Ukendt	Ukendt	Ukendt	Ukendt

Flotteoptagelsen blev målt på de enkelte kvaliteter, og det kunne konstateres, at der på polyester/bomuldsvarer fra F. Engel K/S var en væsentlig lavere flotteoptagelse end forventeligt på denne type vare. Set i forhold til de to kvaliteter af polyamid og polyester skulle flotteoptagelsen på blandingsvaren ligge på omkring 80 %.

Ved forsøget viste det sig desværre, at temperaturen i spænderammen ikke kunne holdes stabil under de planlagte produktionsstop, og yderligere viste det sig, at længden på forløberstoffet ikke var afpasset maskinen optimalt. Således blev resultatet, at forsøgsvarer ind imellem kom til at holde stille inde i selve spændrammen, og i andre tilfælde kørte gennem den ved lav temperatur til at kunne have opnået en fiksering, men dog en særdeles god tørring. For at sikre at alle varerne havde fået tilstrækkelig fikseringsbetingelser, blev det derfor besluttet, at alle forsøgsvarerne efterfølgende skulle køres igennem spændrammen én gang til ved 150 °C med 5 m/min.

3.11 Tests af imprægneringernes effekt af de gennemførte produktionsforsøg

Det blev ud fra de tidligere forsøg aftalt, at der ikke skulle foretages yderligere kontrol af imprægneringens effekt, når der ved testen kun kunne opnås en note 3 ved spraytesten. Der blev derfor gennemført følgende tilrettede testprogram:

- Spraytest på foreliggende
- Vask af forsøgene sammen (med ECE-vaskemiddel)
- Prøver udtaget efter hver vaskecyklus, men spraytest foretages ikke.
- Tilstrækkelig testmateriale udtages efter hver vask til også at kunne foretage rubbing, hvor det er relevant.
- Udførelse af spraytest efter 5 og 10 vaskecykler for at fastslå behovet for yderligere vask.
- Udførelse af vasketest for at indkredse, hvornår effekten aftager
- Forsøgene stoppes, når spray note 3 blev nået.

Nedenstående fire tabeller viser de opnåede resultater opnået med de enkelte produkter på de forskellige kvaliteter.

TABEL 10 RESULTATER AF SPRAYTEST (VANDSKYENDE EFFEKT) PÅ IMPRÆGNEREDE TEKSTILER.

Produktnr. og -type	8. Polymer/voks			
	Polyamid	Polyester/bomuld	Polyester	Bomuld
Spraytest				
Foreliggende	5	4	5	5
1 * vask				5
2 * vask				3
3 * vask				2
4 * vask				2
5 * vask	5	4	5	2
6 * vask		3		
7 * vask				
8 * vask				
9 * vask	5	2	5	
10 * vask				
10 * vask + 5000 rubs	3		3	

Produktnr. og -type	2. Paraffin			
Materiale	Polyamid	Polyester/bomuld	Polyester	Bomuld
Spraytest				
Foreliggende	5	5	5	5
1 * vask				2
2 * vask				2
3 * vask				1
4 * vask				1
5 * vask	5	5	5	1
6 * vask		4		
7 * vask		3		
8 * vask		3		
9 * vask				
10 * vask	5	2	5	
10 * vask + 5000 rubs	4		3	
10 * vask + 10000 rubs	3			

Produktnr. og -type	9. Melaminharpiks/ paraffin			
Materiale	Polyamid	Polyester/bomuld	Polyester	Bomuld
Spraytest				
Foreliggende	5	1	5	5
1 * vask	4	3		2
2 * vask	3			1
3 * vask	3			
4 * vask		3		
5 * vask	3	3	5	1
6 * vask			4	
7 * vask			3	
8 * vask				
9 * vask				
10 * vask	2	1	3	

Produktnr. og -type	7. PFC - C6-kemi			
	Polyamid	Polyester/bomuld	Polyester	Bomuld
Spraytest				
Foreliggende	5	3	5	5
1 * vask		3		5
2 * vask		3		5
3 * vask		3		3
4 * vask		2		3
5 * vask	5	2	5	2
6 * vask				
7 * vask				
8 * vask				
9 * vask				
10 * vask	5		5	
10 * vask + 5000 rubs	2		2	

Overordnet ses sammenhængende resultater mellem polyester og polyamid samt mellem bomuld og polyester/bomuld. Nedenstående er resultaterne opdelt efter fibertype/-komposition.

TABEL 11 SAMMENLIGNING AF RESULTATER AF SPRAYTEST (VANDSKYENDE EFFEKT) PÅ IMPRÆGNEREDE TEKSTILER AF POLYESTER/BOMULD OG BOMULD.

Produktnr.	Polyester/bomuld				Bomuld			
	8	2	9	7	8	2	9	7
Foreliggende	4	5	1	3	5	5	5	5
1 * vask			3	3	5	2	2	5
2 * vask				3	3	2	1	5
3 * vask				3	2	1		3
4 * vask			3	2	2	1		3
5 * vask	4	5	3	2	2	1	1	2
6 * vask	3	4						
7 * vask		3						
8 * vask		3						
9 * vask								
10 * vask	2	2	1					
13 * vask								
15 * vask								
10 * vask + 5000 rubs								
10 * vask + 10000 rubs								

Som det tydeligt fremgår af ovenstående, er effekterne ikke særlig gode på hverken polyester/bomuld 65/35 eller 100 % bomuld. De anvendte typer produkter fungerer ved en tillukning af fiberen, altså ved at sikre fiberens afskærmning, således at vand ikke kan trænge gennem det lag på fiberen, som den samlede imprægnering sikrer.

Ved de syntetiske fibre, som polyamid og polyester, vil det være mindre problematisk, hvis det afskærmende lag ikke er 100 % tæt, idet specielt polyesterfiberen er temmelig hydrofob (vandafvisende). Polyamidfibre er lidt mindre hydrofobe, men stadig særdeles hydrofobe i forhold til bomuldsfibre, der er ekstremt hydrofile (vandsugende).

Kombineres dette med den konstaterede lave flotteoptagelse på polyester/ bomuldsvaren, er det sandsynligt, at flotteoptagelsen simpelthen ikke har været tilstrækkelig høj til at sikre et dækkende lag af imprægneringsprodukterne til at afskærme tilstrækkeligt, ligesom det dannede lag har været for tyndt til, at holdbarheden og dermed vaskepermanensen har været optimal. I princippet har der kun været halvdelen af den anbefalede produktmængde på varen.

Det er tydeligt, at der må have været en imprægnering på polyester/bomuldsvaren, der har medført den lave flotteoptagelse. Derfor vil det ved fremtidige produktionsforsøg være vigtigt at sikre en optimal sugeevne, ved at varerne bestilles hjem uden imprægneringsmiddel, og at der for en sikkerheds skyld kontrolleres og gennemføres en vaskebehandling for at fjerne eventuelle imprægneringsmidler, såfremt muligt.

TABEL 12 SAMMENLIGNING AF RESULTATER AF SPRAYTEST (VANDSKYENDE EFFEKT) PÅ IMPRÆGNEREDE TEKSTILER AF POLYAMID OG POLYESTER.

Produktnr.	Polyamid				Polyester			
	8	2	9	7	8	2	9	7
Foreliggende	5	5	5	5	5	5	5	5
1 * vask			4					
2 * vask			3					
3 * vask			3					
4 * vask								
5 * vask	5	5	3	5	5	5	5	5
6 * vask							4	
7 * vask							3	
8 * vask								
9 * vask								
10 * vask	5	5	2	5	5	5	3	5
13 * vask								5
15 * vask	5	5		5	5	5		3
10 * vask + 5000 rubs	3	4		2	3	3		2
10 * vask + 10000 rubs		3						

Effekterne og permanensen på polyamid og polyester er blevet overraskende gode set i lyset af de nedslående resultater fra laboratoriet. Produkt 8 og 2 udviser her særdeles gode egenskaber, hvor der fortsat opnås en note 5 ved spraytesten efter 15 gange vask. Til sammenligning opnås med

fluorcarbonproduktet kun en note 3. Produkt nr. 9, der ellers klarede sig bedst ved laboratorieforsøgene, havde en maksimal holdbarhed på 10 vaskecykler. Produkt 2 (paraffin) klarede sig en anelse bedre end produkt 8 (polymerer/voks) ved efter 10 vaskecykler også at kunne modstå 10.000 ture slidtage på Martindaletesten.

3.12 Kontrol af den smudsafvisende effekt

I forbindelse med kontrollen af effekten af de fluorfrie imprægneringsmidler blev der også foretaget en kontrol af den smudsafvisende effekt opnået gennem produktionsforsøgene. Det blev besluttet udelukkende at gennemføre testene på de to bedste produkter og kun på det foreliggende materiale. Ud fra kendskabet til kemien var der ingen forventning om gode resultater på niveau med fluorholdige produkter.

TABEL 13 RESULTATER AF TILSMUDSNINGSTEST PÅ IMPRÆGNEREDE TEKSTILER.

	Produkt 8	Polymerer/voks	
Materiale	Polyamid	Polyester/bomuld	Polyester
Tilsmudsning	Kæde/skud	Kæde/skud	Kæde/skud
Foreliggende	2-3/2	4/4	2/2-3

	Produkt 2	Paraffin	
Materiale	Polyamid	Polyester/bomuld	Polyester
Tilsmudsning	Kæde/skud	Kæde/skud	Kæde/skud
Foreliggende	2/2	3-4/3-4	2-3/2

Ovenstående resultater, er på det forventede niveau. Den smudsafvisende effekt er på niveau med ikke-imprægnerede varer (data ikke vist), og således har imprægneringerne ingen positiv effekt på den smudsafvisende evne.

3.13 Konklusion på effekten af fluorfrie imprægneringsmidler ud fra de gennemførte produktionsforsøg

Det er tydeligt, at produktionsforsøgene har skabt optimale betingelser for produkterne, der dermed fik vist deres fulde potentiale.

Det har således været muligt at få verificeret, at der findes alternativer på markedet, der ud fra de valgte parametre kan bibringe tilfredsstillende effekter og permanens på højde med per- og polyfluorerede forbindelser på basis af C6-kemi på tekstilmaterialer af polyester og polyamid. Imprægneringsmidlerne giver de forskellige tekstilkvaliteter en vandafvisende effekt, mens der ikke kan observeres en smudsafvisende virkning.

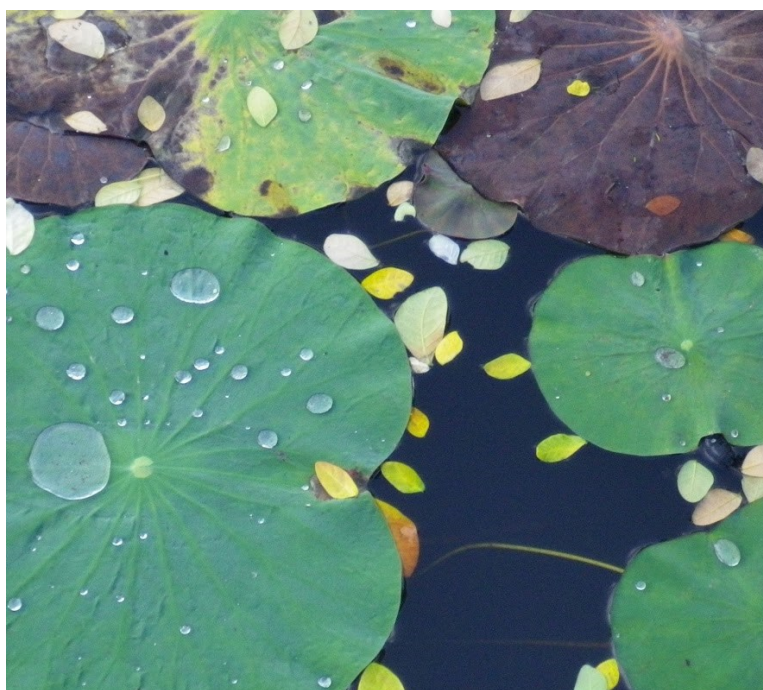
På bomuldsvarer og deres blandinger med syntetiske fibre har den observerede meget lave flotteoptagelse medført, at der ikke kan foretages en egentlig konklusion. Det er meget sandsynligt, at den modtagne metervare indeholdt en imprægnering, der har tildelt varen en uhensigtsmæssig hydrofobi.

4. Udvikling af nye imprægneringsmidler

I Arbejdspakke 2, Udvikling af nye imprægneringsmidler, har der været fokus på udviklingen af et nyt fluorfrit imprægneringsmiddel. Arbejdspakken har været opdelt i en række aktiviteter. Indledningsvis blev der gennemført en litteraturgennemgang med henblik på kortlægning af egnede alternativer og teknologier. Herefter fulgte et udviklingsforløb, hvor nye, alternative fluorfrie formuleringer af imprægneringsmidler er blevet designet og testet i laboratorieskala. Endelig er lovende løsningsforslag blevet testet i industriel skala hos Green-Text, ligesom effekt er blevet evalueret ved brug af det testprogram, der blev udviklet i arbejdsopgave 1. I de følgende afsnit er det arbejde, der er udført i arbejdsopgave 2, nærmere beskrevet.

4.1 Udviklingsstrategi - et imprægneringsmiddel inspireret af naturen

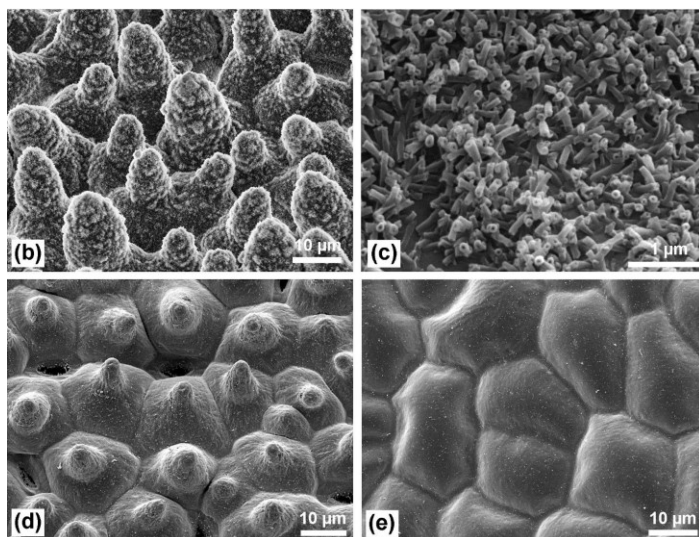
I naturen observeres hydrofobe og superhydrofobe overflader med vand- og smudsafvisende effekter i lighed med - eller bedre end - dem, der i dag opnås i imprægneringsmidler baseret på per- eller polyfluorede materialer. Specielt lotusplanten, der ofte ses som et symbol på renhed, er kendt for sine superhydrofobe blade, der tillader, at planten kan leve i et mudret og vandholdigt miljø.



FIGUR 5 VANDDRÅBER PÅ ET LOTUSBLAD. EN KOMBINATION AF MIKRO- OG NANOSTRUKTUR SAMT VOKSCOATING RESULTERER I EN SUPERHYDROFOB OVERFLADE.

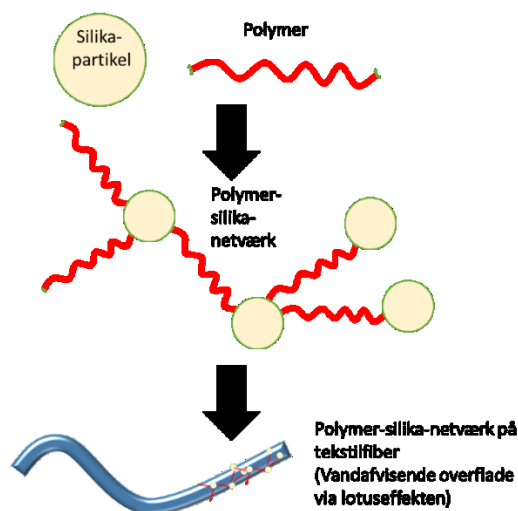
I mange år var det en videnskabelig gåde, hvordan lotusplantens blade opnåede denne superhydrofobe effekt, også kaldt lotuseffekten. Gåden blev løst med opfindelsen af skanningselektronmikroskopet, som muliggør karakterisering af overflader på nanoskalaen (se Figur 6).

Lotuseffekten skyldes en struktureret overflade. Lotusbladets mikrostruktur er således dannet af mindre forskydninger på nanoskalaen. Disse nanostrukturer er samtidig dannet af et vokslignende materiale, hvorved bladet opnår en fantastisk vand- og smudsafvisende effekt.



FIGUR 6 EKSEMPLER FRA LITERATUREN PÅ MIKROGRAFER AF NANOSTRUKTUREDE, NATURLIGE AMPHIPHOBE OVERFLADER OPTAGET VED HJÆLP AF SKANNING-ELEKTRONMIKROSKOP (SEM).⁷

Inspireret af lotuseffekten sigtes mod at udvikle et nyt imprægneringsmiddel: et polymernetværk med inkorporerede silika-partikler, som danner en nanostrukturering på et tekstils mikrostruktur, der skal resultere i vand- og smudsafvisende egenskaber. En skematisk præsentation af det tænkte system er vist i Figur 7.



FIGUR 7 ET BIOINSPIRERET IMPRÆGNERINGSMIDDEL, HVOR LOTUSEFFEKTEN FORSØGES EFTERLIGNET VED HJÆLP AF SILIKA-PARTIKLER I ET POLYMERNETVÆRK, SOM LÆGGES OVEN PÅ TEKSTILETS MIKROSTRUKTUR.

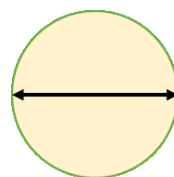
⁷ Hans J, Ensikat, Ditsche-Kuru P, Neinhuis C, Barthlott W. Superhydrophobicity in perfection: the outstanding properties of the lotus leaf. Beilstein Journal of Nanotechnology 2011; 2, 152–161.

4.2 Forslag til formuleringsopbygning

Silikapartikler, den ene komponent, med forskellige størrelser, fra 2-50 nm, vil blive synteseret ved hjælp af en modificeret Stöbermetode⁸. Ved denne metode er det muligt at opnå en række forskellige partikelstørrelser, hvorved betydningen af partikelstørrelsen for den vandafvisende effekt kan undersøges. Den anden komponent i det foreslåede imprægneringsmiddel er en polymer. Denne polymer er karakteriseret ved en end-cap-modifikation, som muliggør kobling til silikapartiklerne. Koblingskemien vil i de første prototyper være baseret på silankemi, idet kobling mellem silikapartikler og silaner er velbeskrevet i litteraturen. Dog kan andre koblingsreaktioner, som fx isocyanat-amin-kobling, epoxid-amin-kobling og eventuelt ”click”-reaktioner, forsøges, hvis koblingen mellem silan og silikapartikel viser sig uegnet i forhold til produktionen. Polymerernes egenskaber vil sandsynligvis spille en signifikant rolle for imprægneringsmidlets vand- og smudsafvisende effekt. Det vil derfor være oplagt at ændre på faktorer som type og molekylvægt (størrelse) af polymeren for at undersøge effekten heraf.



Typen og størrelsen (Mw) af polymeren kan ændres
Polymertyper:
Polyethyleneoxid
Polypropyleneoxid
Polyurethan



Størrelsen af silikapartiklen kan justeres

FIGUR 8 EN TRINVIS METODE TIL FREMSTILLING AF ET NYT BIOINSPIRERET IMPRÆGNERINGSMIDDEL. BRUGEN AF TO KOMPONENTER, SOM UAFHÆNGIGT AF HINANDEN KAN JUSTERES, MULIGGØR FREMSTILLING AF FLERE FORSKELLIGE IMPRÆGNERINGSMIDLER.

Denne trinvis metode til fremstilling af et bioinspireret imprægneringsmiddel er blevet undersøgt som mulig teknologi i projektet. Fremgangsmåden muliggør forsøg med mange forskellige kompositioner ved brug af relativt få komponenter.

4.3 Komponenter til nyt imprægneringsmiddel

I det næste trin af udviklingsarbejdet blev der foretaget en søgning på mulige kommercielle polymersystemer egnet til det foreslåede udviklingsarbejde. I denne søgning blev der lagt vægt på pris, tilgængelig mængde og polymersystemets egenskaber.

Desværre resulterede søgningen i et begrænset udvalg af polymersystemer. Dette har i kombination med en manglende villighed hos producenterne af polymerer til at levere råvarer til et udviklingsprojekt udgjort en signifikant udfordring. Til de efterfølgende laboratorieforsøg var der således kun tre polymerer tilgængelige, og kun to forskellige typer af polymerer var repræsenteret. Dette blev vurderet tilstrækkeligt til at udføre en simpel forsøgsmatrice, men ikke optimalt i forhold til udviklingsforløbet. Af tabel 14 fremgår karakteristika for de tre polymerer.

Som komponent til fremstilling af silikapartiklerne blev det valgt at benytte ”precursor”-molekylet tetraethoxyorthosilikat (TEOS), som kan kondenseres under basiske betingelser. TEOS er kommercielt tilgængeligt fra flere producenter.

⁸ Werner Stöber, Arthur Fink, Ernst Bohn Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range. Journal of Colloid and Interface Science, Volume 26, Issue 1, January 1968, Pages 62-69, doi:10.1016/0021-9797(68)90272-5

TABEL 14 POLYMERSYSTEMER FREMSKAFFET TIL UDVIKLINGEN AF IMPRÆGNERINGSMIDDEL VED IN SITU ONE-POT METODEN.

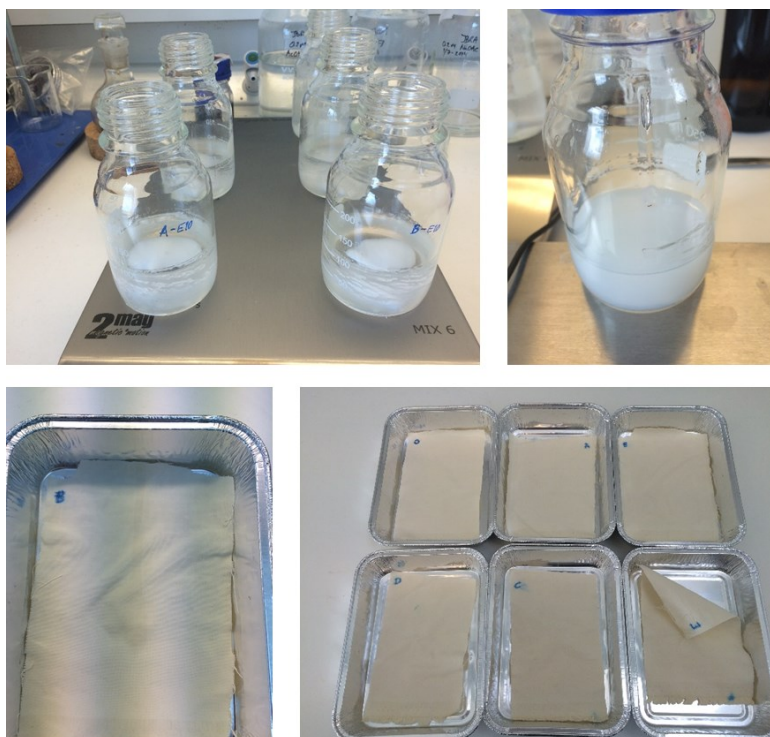
Produktnavn	Producent	Polymertype	Molekylvægt	End-cap
Geniosil STP E-10 (E-10)	Wacker	Polyether	2900 DA	Dimethoxy(methyl)silylmethylcarbamate
Geniosil STP E-15 (E-15)	Wacker	Polyether	1500 DA	Dimethoxy(methyl)silylmethylcarbamate
SIB1660.0 (PPO)	Gelest	Polypropyleneoxide	600-800 DA	(3-Methyldimethoxysilyl)propyl

4.4 Laboratorieforsøg med nyt imprægneringsmiddel

Den tekniske udvikling har taget udgangspunkt i in situ-syntese af silika-nanopartikler ved brug af en modificeret Stöbermetode, hvorefter de fremstillede nanopartikler i en ”one-pot”-metode er tilsat silan-end-capped-polymerer. Denne metode muliggør fremstillingen af det foreslåede prototypeimprægneringsmiddel uden isolering af nanopartiklerne.

Igennem laboratorieforsøgene er der blevet benyttet følgende generelle fremgangsmetode: Komponent 1 (TEOS eller polymer) i en blanding af vand og ethanol blev tilsat ammoniakvand og efterfølgende henstillet under omrøring i 2 timer. Herefter blev komponent 2 (polymer eller TEOS) tilsat, og blandingen fik lejlighed til at reagere i 2 timer under omrøring.

Blandingen blev herefter benyttet til imprægnering af små tekstilprøver ved ”dip-coating”, hvorefter imprægneringen blev fikseret ved varmebehandling ved 80 °C natten over.



FIGUR 9 BILLEDER AF FORSKELLIGE FORSØG FRA UDVIKLINGSARBEJDET. ØVERST SES FORMULERINGER AF IMPRÆGNERINGSMIDLET; DE GRÅ/HVIDE KLUMPER ER UØNSKET UDFÆLDNING. NEDERST SES EKSEMPLER PÅ IMPRÆGNEREDE TEKSTILPRØVER.

Igennem flere omgange af laboratorieforsøgene blev effekten af parametre, såsom blandingsforhold mellem komponent 1 og 2, forsøgsskala, tilsætningsrækkefølge og type af polymer, undersøgt. I nedenstående tabel kan en opsummering af de undersøgte parametre findes.

TABEL 15 FORSØGSPARAMETER TESTET UNDER UDVIKLINGEN AF IMPRÆGNERINGSMIDDEL VED IN SITU ONE-POT-METODEN.

Polymer	TEOS	Solventsystem	Forhold mellem komponenter	Rækkefølge
E-10	0-5 g	H ₂ O/Ethanol	1:0-2:1	Polymer ->TEOS
E-10	5-25g	H ₂ O/Ethanol	2:1 – 1:2,5	Polymer ->TEOS
E-10	0-5 g	H ₂ O/Ethanol	1:0-2:1	TEOS ->Polymer
E-15	0-5 g	H ₂ O/Ethanol	1:0-2:1	Polymer ->TEOS
E-15	5-25g	H ₂ O/Ethanol	2:1 – 1:2,5	Polymer ->TEOS
E-15	0-5 g	H ₂ O/Ethanol	1:0-2:1	TEOS ->Polymer
PPO	0-5 g	H ₂ O/Ethanol	1:0-2:1	Polymer ->TEOS
PPO	5-25g	H ₂ O/Ethanol	2:1 – 1:2,5	Polymer ->TEOS
PPO	0-5 g	H ₂ O/Ethanol	1:0-2:1	TEOS ->Polymer

4.5 Resultater

De imprægnerede tekstiler fra laboratorieforsøgene blev efterfølgende evalueret for vandskyende effekt ved en dråbeløbetest. Herudover blev ændringer af tekstilets ”feel” vurderet efter behandling. De generelle observationer er opsummeret nedenfor:

1. Der er for langt de fleste forsøg observeret udfældning af polymernetværk (se figur 9, øverst til venstre).
2. Reproducerbarheden af forsøgene er endnu ikke tilfredsstillende; ud af mere end 30 eksperimenter resulterede kun en håndfuld i en stabil formulering.
3. Simplificerede dråbeløbetest viste positive effekter, dog ikke med total vandafvisende effekt.
4. Tekstilvaren ændrer tekstur og ”feel”, hvor specielt en øget stivhed af tekstilvaren var dominerende.

4.6 Opsummering

De indledende forsøg med tre forskellige polymerer viste sig desværre vanskeligere end først antaget. Test af den vandskyende effekt af imprægneringsmidlet har vist begrænset, men positivt potentiale, dog ændres tekstilets egenskaber (set som en stivhed) efter behandling. Det blev i projektgruppen på baggrund af disse indledende resultater besluttet at forsætte udviklingsarbejdet med fokus på udvikling af en bedre formulering ved en kombination af eksisterende kommercielt tilgængelige alternative imprægneringsmidler.

4.7 Et forbedret fluorfrit imprægneringsmiddel via synergieffekter

På baggrund af de positive resultater opnået ved produktionsforsøgene med kommercielle alternativer og de mindre positive resultater af forsøgene på udvikling af et nyt alternativt kemisk produkt blev det besluttet at undersøge, hvorvidt der ved sammenblanding af de forskellige imprægneringsmidler kunne skabes synergieffekter. Idéen var her, at de enkelte produkttyper med hver deres virkemåde kunne overlappende hinanden og tilsammen skabe en endnu bedre effekt end anvendt enkeltvis. Idéen til denne fremgangsmåde opstod som følge af viden og erfaring opnået gennem udviklingsarbejdet i arbejdsplan 1 og 2.

Projektgruppemedlem og leverandør af produkt 4 besluttede at udskifte produkt 4 med et nyt produkt (produkt 9). Produktet er på samme kemiske basis som produkt 4, men har ifølge leverandøren forbedrede egenskaber og højere permanens. Samtidigt blev det besluttet at gennemføre forsøget med produkt 2 (paraffin) alene, idet det dermed er muligt at sikre en sammenligning med de første produktionsforsøg. Der blev således gennemført nye produktionsforsøg med følgende kombinationer på nye metervarer fra projektgruppemedlemmerne:

- Forsøg 1: Produkt 8 og 2 (polymer/voks og paraffin)
- Forsøg 2: Produkt 8 og 9 (polymer/voks og melaminharpiks/paraffin)
- Forsøg 3: Produkt 2 og 9 (paraffin og melaminharpiks paraffin)
- Forsøg 4: Produkt 2 (paraffin)

På grund af projektets begrænsede tidsramme og ressourcer blev der benyttet en simpelt forsøgsmatrix. Havde projektets ressourcer tilladt det, kunne der med fordel have været anvendt en statistisk forsøgsplan for at systematisere forsøg og forsøgsresultater.

4.8 Imprægneringsforsøg i industriel skala med fluorfrie imprægneringsmidler

De modtagne metervarer var bestilt hjem med besked om, at de ikke måtte indeholde eller være påført nogen form for finish. Det vil sige ingen imprægnering af nogen art, ingen sybarhedsforbedrende produkter, ingen blødgøringsmidler eller lignende. For en sikkerheds skyld blev det besluttet at underkaste alle metervarerne en vaskebehandling, som skulle fjerne eventuelle hydrofobe rester fra varerne. Dette skulle sikre optimal flotteoptagelse.

Produktionsforsøgene blev gennemført med de af leverandørerne anbefalede indstillinger på produktionsmaskinen. Ud fra erfaringen fra de første forsøg blev det besluttet at køre forsøgene i to delprocesser. Først en imprægneringsproces, hvor produkterne bliver påført metervarerne, og efterfølgende en tørringsproces ved 120 °C. Der var naturligvis forløberstof mellem de enkelte forsøg, og efter endt imprægnering blev forløberstoffet klippet fra, og alle behandlede metervarer fikseret i én arbejdsgang. Der blev anvendt nedenstående recepter.

TABEL 16 RECEPTER BENYTTET VED GENNEMFØRELSE AF KOMBINATIONSFORSØG I INDUSTRIEL SKALA, SAMT AKTUEL FLOTTEOPTAGELSE (FO).

Forsøg nr.	1	2	3	4
Sammensætning	Produkt 8 og 2 (polymer/voks og paraffin)	Produkt 8 og 9 polymer/voks og melaminharpiks/paraffin)	Produkt 2 og 9 (paraffin og melaminharpiks paraffin)	Produkt 2 (Paraffin)
Koncentration	50 g/l + 50 g/l	50 g/l + 50 g/l	50 g/l + 50 g/l	100 g/l
pH (eddikesyre)	4-5,5	4-5,5	4-5,5	4-5,5
Produkt 8	5.000 g	5.000 g		
Produkt 2	5.000 g		5.000 g	10.000 g
Produkt 9		5.000 g	5.000 g	
Fikseringsmiddel	1.000 g	1.000 g	1.000 g	1.000 g
Vand	89,00 kg	89,00 kg	89,00 kg	89,00 kg
Sum:	100,00 kg	100,00 kg	100,00 kg	100,00 kg
Tørring	120 °C/90 sek.	120 °C/90 sek.	120 °C/90 sek.	120 °C/90 sek.
Fiksering	150 °C/120 sek.	150 °C/120 sek.	150 °C/120 sek.	150 °C/120 sek.
FO, polyester/bomuld	89,8 %	89,8 %	89,8 %	89,8 %
FO, polyamid	70,0 %	70,0 %	70,0 %	70,0 %
FO, polyester	42,3 %	42,3 %	42,3 %	42,3 %

I forbindelse med forsøgets gennemførelse blev det hurtigt konstateret, at polyester/bomuldsvaren havde opnået en optimal flotteoptagelse. Ved gennemførelsen af det første produktionsforsøg opnåede denne kvalitet kun en flotteoptagelse på 42-48 % (se tabel 9), hvilket er det halve af det optimale og må formodes at være udslagsgivende for de nedslående resultater opnået ved forsøget. Med dette forhold på plads var en endelig afklaring af effekten og permanensen af imprægneringen på denne kvalitet inden for rækkevidde.

På polyamidvaren var flotteoptagelsen på 70 % også helt ideel, mens det desværre kunne konstateres, at polyesteraren var direkte hydrofob, hvilket vil resultere i dårligt flotteoptag. Således var det allerede under gennemførelsen af forsøget synligt, at imprægneringen på ingen måde kunne trænge ind i polyesteraren, og ved kontrollen viste det sig da også, at flotteoptagelsen kun var 42,3 %. Det kan således konstateres, at polyesteraren indeholder en hydrofob imprægnering, som ikke kan fjernes på normal vis.

4.9 Kombinationsforsøg med tre fluorfrie imprægneringsmidler

Det blev på baggrund af erfaringerne fra produktionsforsøget aftalt, at der ved polyester- og polyamidvarerne skulle foretages spraytest på udgangsvarene, og derefter først efter 10 og 15 vaskecykler, såfremt spraytesten viste en værdi på mindst 3. For polyester-/bomuldsvaren skulle der foretages spraytest efter 5 og 10 vaskecykler. Ellers skulle der gennemføres samme testprogram som ved foregående produktionsforsøg.

Undtagelsen herfra er dog forsøg 4, som er en gentagelse af tidligere produktionsforsøg (forsøg 2) med en paraffindispersion. Dette forsøg havde primært til formål at kontrollere, hvorledes polyester/bomuld-varen ville klare sig, når problemerne med sugeevnen var elimineret. Se Tabel 9 og 11, samt tilhørende forklaring.

Nedenstående tabeller viser de opnåede resultater konstateret ved blandingerne af de specificerede produkter på de forskellige kvaliteter.

TABEL 17 RESULTATER AF SPRAYTEST (VANDSKYENDE EFFEKT) PÅ IMPRÆGNEREDE TEKSTILER VED BRUG AF KOMBINATIONSFORMULERINGER.

Materiale	Produkt 8 og 2, Polymer/voks og paraffin			Produkt 8 og 9, Polymer/voks og melaminharpiks/paraffin		
	Polyamid	Polyester/bomuld	polyester	polyamid	polyester/bomuld	polyester
Spraytest						
Foreliggende	5	5	5	5	5	4
1 * vask						
2 * vask						
3 * vask						
4 * vask						
5 * vask		4			4	
6 * vask						
7 * vask						
8 * vask						
9 * vask						
10 * vask	4	3	2	4	3	2
11 * vask						
12 * vask						
13 * vask						
14 * vask						
15 * vask	1			2		
10 * vask + 5000 rubs	4	2	1	3	2	1
10 * vask + 10000 rubs	3					

Materiale	Produkt 2 og 9, Paraffin og melaminharpiks paraffin			Produkt 2 Paraffin		
	Polyamid	Polyester/bomuld	Polyester	Polyamid	Polyester/bomuld	Polyester
Spraytest						
Foreliggende	5	5	4		5	
1 * vask						
2 * vask						
3 * vask						
4 * vask						
5 * vask		4			4	
6 * vask						
7 * vask						
8 * vask						
9 * vask						
10 * vask	4	2-3	2	4-3	3	
11 * vask						
12 * vask						
13 * vask						
14 * vask						
15 * vask	3			1		
10 * vask + 5000 rubs	3	2	2		2	
10 * vask + 10000 rubs						

Generelt ses en tydelig nedgang i permanensen på polyamid- og polyestervaren i forhold til foregående forsøg, se Tabel 11 og 12.

Dette gælder også for forsøg 4, som er identisk med det tidligere gennemførte produktionsforsøg med produkt 2. Kontroltesten på polyamidvaren blev besluttet for netop at have mulighed for "kalibrering" af resultaterne, så de var sammenlignelige med det foregående produktionsforsøg. Derfor anvendes dette forsøg som udgangspunkt til forklaring på den generelle nedgang i de opnåede resultater.

Polyestervaren viste som ventet dårlige resultater, og forklaringen herpå er allerede beskrevet. Den generelle nedgang i permanensen er desværre resultatet af den anderledes tørrings- og fikseringsproces i forhold til foregående produktionsforsøg. Principielt blev der tørret og fikseret efter leverandørernes anvisninger, men tidligere erfaringer har vist, at varmen betyder utroligt meget for permanensen.

Dette ses tydeligt af sidste forsøg. Hvor polyamidvaren tidligere klarede en note 5 efter 15 vaskecykler, opnås her kun et 1-tal, og efter 10 vaskecykler opnås en note på 3-4. Faktisk opnår det rene imprægneringsmiddel på denne kvalitet her den laveste note, og alle tre forsøg med blandinger er en halv note bedre efter 10 vaskecykler. Ved forsøg 3 er resultatet endda 2 noter bedre efter 15 vaskecykler. Ud fra disse resultater er der i dette forsøg en tydelig synergieffekt at spore ved forsøg 2 og 3. Den simple forsøgsmatrix giver dog ikke nok data til at udtale sig om signifikansen af denne effekt.

For at sikre optimale resultater og dermed også permanens i fremtidige forsøg skal tørre- og fikseringsbetingelserne optimeres, så der sikres tilstrækkelig energitilførsel.

På polyester-/bomuldskvaliteten spores en særdeles tydelig fremgang i effekterne. Ved det første produktionsforsøg var den vandafvisende effekt ved spraytesten allerede faldet til note 2 efter 1

vaskecyklus, og faldt yderligere til note 1 efter 3 vaskecykler. Ved indeværende forsøg opnås fortsat en note 3 efter 10 vaskecykler, hvilket er en klar forbedring i forhold til første forsøg. Resultaterne viser dog også, at det er vanskeligere at opnå samme høje permanens på polyester/bomuldsvaren, som på de syntetiske kvaliteter. Dette formodes at kunne føres tilbage til bomuldens naturlige vandsugende egenskaber, der i højere grad end de syntetiske fibre modvirker den vandafvisende behandling.

4.10 Valg af imprægneringsmiddel til AP3

Arbejdsplan 2 skulle sikre tilstrækkelig viden til at træffe beslutning om, hvilket produkt eller hvilken produktkombination der har det største potentiale. Der er således kun ét produkt eller én produktkombination, som kan udvælges til det afsluttende produktionsforsøg.

På baggrund af de opnåede resultater ved kombinationsforsøgene sammenholdt med det første produktionsforsøg, blev det af projektgruppen vurderet, at de bedste resultater vil kunne opnås med kombinationen af:

- Produkt 2 (paraffindispersion med additiver) og
- Produkt 9 (dispersion af modificeret melaminharpiks og paraffin).

Producenten af produkt 9 har udviklet et nyt produkt, som ifølge producentens udsagn skulle være endnu bedre. Da de deltagende parter i projektet dels stoler på den pågældende leverandør og dels ønsker at være på forkant på området, blev det derfor besluttet ud fra tillid til dette udsagn at foretage den endelige forsøgsproduktion til markedsforsøgene med en blanding af produkt 2 og produkt 10 (mikstur af paraffin- og hydrocarbonvokser samt additiver).

5. Test på udvalgte slutprodukter

For at bedømme anvendeligheden af det udviklede imprægneringsmiddel inden for partnernes udvalgte fokusområder (overtøj, arbejdstøj og sportstøj) gennemføres arbejdsplanen 3. Arbejdsplanen omfatter pilotskalatest af imprægneringsmidlerne på udvalgte færdigvarer til produktion af realistiske slutprodukter. Formålet med arbejdsplanen er at sikre, at resultaterne i laboratorieskala kan bekræftes i større skala samt at vurdere håndterings- og procesvanskeligheder, som ikke kommer til syne under laboratorieskalaforhold.

5.1 Imprægnering af metervarer med nyt imprægneringsmiddel

I december 2015 og januar 2016 blev der udført imprægneringsforsøg med den udvalgte alternative imprægneringsmiddelformulering hos Green-Text. Forsøgene blev udført på metervarer leveret af hummel A/S, F. Engel K/S og Bestseller på henholdsvis en polyamid-, en polyester- og en polyester/bomuldsvare.

Forsøgene blev gennemført på de tidligere fremsendte forsøgsvarer af polyamid og polyester/bomuld samt på ny fremsendt polyester vare. Ved forsøgene blev der anvendt nedenstående recept:

TABEL 18 RECEPT BENYTTET VED GENNEMFØRELSE AF FULDSKALAIMPRÆGNERING.

Forsøg nr.	1
Sammensætning	Produkt 2 og 10 Paraffin og voksblending
Koncentration	50 g/l + 75 g/l
pH (eddikesyre)	5
Produkt 2	5.000 g
Produkt 10	7.500 g
Vand	87,50 kg
Sum	100,00 kg
Tørring	150 °C/120 sek.
Fiksering	160 °C/144 sek.

5.2 Test af udviklet imprægneringsmiddel på færdigvarer

De behandlede metervarer er blevet returneret til hummel A/S og F. Engel K/S, hvor de er blevet syet til forbruger- og industriprodukter. Desværre forsvandt de behandlede metervarer fra Bestseller under fremsendelse, hvorfor der ikke er foretaget forbrugertest på denne kvalitet. De fremstillede forbruger- og industriprodukter, henholdsvis flyverdragter fra hummel A/S og arbejdsbukser fra F. Engel K/S, blev udsendt til et af de enkelte virksomheder udvalgt bruger/forbrugerpanel og testet ved hverdagsbrug.



FIGUR 10 FOTOGRAFI AF TESTPRODUKT PRODUCERET AF F. ENGEL UDSENDT TIL FORBRUGETEST I UDVALGT TESTGRUPPE.

Brugertestene forløb over adskillige uger, indtil produkterne havde været igennem op til fem vaske eller to måneders brug.

5.3 Resultater fra forbrugertests

Efter gennemført brugertests har partnerne hummel og F. Engel K/S sendt de testede forbrugerprodukter tilbage til gennemførelse af kontrol for den vandafvisende effekt. I forbindelse med brugertestene har partnerne givet forsøgspersonerne nøje instruktioner om at følge vedligeholdelsesvejledningen på forbruger- og industriprodukterne, således at det sikres, at vedligeholdelsen gennemføres efter hensigten.

Da der forventes at kunne være forskel på forskellige slidflader, specielt på flyverdragter til børn, blev det besluttet at udtage testmateriale fra forsiden og bagsiden, så dette forhold kunne belyses nærmere. Resultaterne fremgår af Tabel 19 og 20.

hummel har syet flyverdragter og gennemført testene med seks testpersoner. Dragterne er blevet anvendt i ca. 6 uger, og det er aftalt med forsøgspersonerne, at dragterne sendes retur til hummel efter at have været vasket 5 gange efter vaskeanvisningen, som specificerer vask ved 40°C og tørretumbling ved lav temperatur.

De gennemførte kontroltests af den vandafvisende effekt viser, at den imprægnerede stofrulle fra starten ikke udviste en optimal effekt. Testen viste kun en note 4, hvilket ikke er optimalt. Man har ved hummel gennemført 5 normale vaskebehandlinger i overensstemmelse med vaskeanvisningerne, for at se hvorledes deres resultater stemmer overens med resultaterne fra forsøgsprodukterne. Eventuelle forskelle vil her ligge i variationer i vaskebehandlingen (vaskemaskinetype, specifikt vaskemiddel og dosering heraf) og i den mekaniske påvirkning af flyverdragterne under brug.

Resultaterne fra spraytesten er faldet fra note 4 til note 2, hvilket gælder for både de metervarer, som hummel A/S gennemførte vaskebehandlinger på, og resultaterne fra flyverdragterne, som har

været gennem forbrugertesten. Som det fremgår af Tabel 19, kan der ikke konstateres forskelle mellem testresultaterne på for- og bagside. Overordnet kan det konstateret, at de i forbrugertestene opnåede testresultater ikke er på samme niveau som de tidligere forsøg gennemført i arbejdspakke 2.

TABEL 19 RESULTATER FRA SPRAY-TEST ANALYSE PÅ FLYVERDRAGTER FRA BRUGERTEST HOS HUMMEL A/S.

hummel spraytest på flyverdragter		
	Prøve for	Prøve bag
Fra stofrulle ikke vasket	4	4
Vasket 5 gange fra stofrulle	2	2
Maja	1	1
Emil	2	2
Emma	2	3
Lærke	2	1
Alberte	2	2
Malte	3	2
Gennemsnit af markedskontrol	2,0	1,8

F. Engel K/S har gemt forsøgsvare fra gennemført forsøg i oktober 2015 (se Tabel 16 og 17) og syet otte par arbejdsbukser til tømrere, hvoraf syv par er blevet testet af forsøgspersonerne gennem 5-6 uger. Fra indeværende forsøgsrække med den i Tabel 18 opstillede recept, har man ligeledes syet syv par arbejdsbukser til tømrere, hvoraf seks par er blevet testet af forsøgspersonerne gennem 5-6 uger.

Som det fremgår af Tabel 20 og 21, opnår udgangsvaren fra oktober 2015 en bedre spraytestværdi end udgangsvaren fra januar 2016. Ligeledes er værdierne fra forsøgene i oktober 2015 i gennemsnit en anelse bedre end forsøgene i januar 2016. Forskellene kan skyldes en række parametre. Valget af imprægneringsmiddel er justeret i mellem de to forsøg efter aftale med leverandørerne, som forventede en forbedring i forhold til det imprægneringsmiddel, der blev udskiftet fra testen i 2015 til 2016. Men forskellene kan også ligge i en højere spraytestværdi allerede på udgangsvaren i oktober 2015, og at forsøgspersonerne for bukserne i gennemsnit har vasket bukserne mindre og gennemført færre tørretumblinger af bukserne.

Der ses en tendens til, at den vandafvisende effekt er bedre på forsiden end på bagsiden af bukserne, hvilket indikerer, at slitage også har en negativ påvirkning. Prøverne til gennemførelsen af spraytestene er blevet udtaget på forsiden, hvor den mekaniske slitage burde være mindst, mens prøverne fra bagsiden er blevet udtaget fra siddefluden, hvor slitagen forventes at være størst. På flyverdragterne forholder det sig en anelse anderledes, idet også knæene udsættes for slitage. Størrelsen på flyverdragterne har dog gjort det vanskeligt at udtage prøverne, præcis hvor det var ønskeligt, ligesom der på tømrerbukserne er mange lommer at tage hensyn til.

Overordnet set er der blevet gennemført et varierende antal vaskebehandlinger af bukserne fra tre til seks gange, vasketemperaturen fra 40°C til 95°C, og tørring er gennemført både som hænge- og tumbletørring. Dette gør direkte sammenligninger mere komplekse, men afspejler samtidigt forbrugernes forskelligartede behandlinger af deres tøj. Ligeledes ses identiske resultater af spraytestene ved bukser, som har fået hhv. tre og seks gange vask, og der er ingen indikationer af, at tørretumbling har en negativ påvirkning af imprægneringen.

TABEL 20 RESULTATER FRA SPRAYTESTANALYSE PÅ ARBEJDSBUKSER FRA BRUGERTEST HOS F.ENGEL. TEKSTIL FRA IMPRÆGNERINGSFORSØG DECEMBER 2015.

F. Engel spraytest på bukser (produktionsforsøg - december 2015)					
Bukser nr.	Prøve for	Prøve bag	Antal vask	Vasketemperatur	Tørretumbling
Udgangsvare	5	5			
2	3	3	3	60 °C	1
5	2	2	4-5	60 °C	4-5
6	2	2	3	60 °C	1
8	3	1	3	40-60 °C	3
9	3	1	4	60 °C	1
10	4	3	3	60 °C	1
11	3	2	3-4	60 °C	1
Gennemsnit	2,9	2,0			

TABEL 21 RESULTATER FRA SPRAYTESTANALYSE PÅ ARBEJDSBUKSER FRA BRUGERTEST HOS F.ENGEL. TEKSTIL FRA IMPRÆGNERINGSFORSØG JANUAR 2016.

F. Engel spraytest på bukser (produktionsforsøg - januar 2016)					
Bukser nr.	Prøve for	Prøve bag	Antal vask	Vasketemperatur	Tørretumbling
Udgangsvare	4	4			
1	2	2	6	60	3
3	2	2	4	60	4
4	2	3	5	60	5
7	2	1	5	95	5
12	2	2			
13	3	2			
Gennemsnit	2,2	2,0			

Det samlede billede af testene gennemført hos hummel A/S og F. Engel K/S aftegner dog tydeligt en kraftig reduktion i den vandafvisende effekt efter blot ganske få gange husholdningsvask. Da der i projektet er enighed om, at en vandafvisende effekt på under note 3 ikke er tilfredsstillende, kan det konkluderes, at det endelige resultat ikke er tilfredsstillende.

5.4 Evaluering af udviklede imprægneringsmidler

Arbejds pakken er blevet afsluttet med en samlet vurdering af de udviklede produkter baseret på resultaterne af alle arbejds pakker og med en overordnet vurdering af produkternes potentiale på markedet.

Der er i denne endelige evaluering blevet lagt stor vægt på resultaterne fra forbrugertestene hos hummel A/S og F. Engel K/S.

I projektet har hummel A/S testet den nyudviklede imprægnering på basismetervarer, som bl.a. bruges til flyverdragter. Kvaliteten er 100 % Oxfordnylon.

Hummel fik efter imprægnering syet seks flyverdragter, som derpå blev testet af børnehavebørn. Flyverdragterne er således blevet brugt godt og grundigt, vasket fem gange og efterfølgende tilbageleveret. hummel har desværre måttet konstatere, at resultaterne ikke levede op til forventningerne og den ønskede standard. hummel A/S har dog sideløbende testet en række andre

fluorfri imprægneringer, hvor der er blevet opnået resultater der er væsentlig bedre og tættere på den ønskede standard.

hummel A/S har derfor besluttet, at der med virkning fra sommerkollektionen 2017 kun vil blive benyttet fluorfri imprægnering på børnetøj - det bliver dog ikke det projektudviklede produkt.

hummel A/S har dog måttet erkende, at det p.t. ikke er muligt at opnå samme høje funktionalitet, som kan lade sig gøre med C6-fluorbaserede produkter, men da der hele tiden kommer nye fluorfri produkter på markedet, vil det sandsynligvis kun være et spørgsmål om tid, førend produkterne vil kunne opnå samme standard, som C6. hummel A/S vil som følge heraf fortsætte med at teste nye produkter.

hummel A/S har desuden i processen lært, at der er rigtig mange faktorer, som spiller ind, og som man skal være meget opmærksom på, når man optimerer imprægnering, fx:

- Komposition på metervaren
- Struktur på metervaren
- Korrekt påføring af imprægnering.

hummel A/S vil for at opnå en optimal imprægnering derfor arbejde med flere forskellige fluorfri imprægneringer. Det er således blevet besluttet, at der bruges imprægneringer på børnetøjsprodukter fra to forskellige leverandører.

I brugertest har F. Engel K/S gennemført test i en periode på ca. 5-6 uger ved brug af fokusgrupper bestående af professionelle indenfor tømrerfaget. Alle bukser har været vasket ved 60° og i gennemsnit 3-4 gange, og en del er blevet tørretumblet efter vask. For mekanikergruppen måtte der efter blot 1 uges brug skiftes tilbage til normalt arbejdstøj, da den smudsafvisende effekt var meget begrænset på den testede tekstil.

Murergruppen fandt bukserne ok, men pointerer at den vandafvisende effekt næsten ikke var mærkbar. Samme observation er blevet gjort af tømrergruppen, hvor de fleste kun har kunnet melde om begrænset vandafvisende effekt indtil efter 1. vask, derefter ingen. Dette på trods af at der er benyttet tørretumbling. Der rapporteres samtidig en meget ringe grad af smudsafvisende effekt over for fugemasse og støv.

Samlet konkludere F. Engel K/S på baggrund af tilbagemelding fra fokusgrupperne, at imprægneringen ikke har givet de ønskede vand- og smudsafvisende effekter og derfor ikke lever op til den krævede standard.

Når resultaterne fra spraytestene kombineres med udtalelserne fra henholdsvis hummel A/S og F. Engel K/S må det konkluderes, at den nyudviklede formulering på baggrund af kommercielt tilgængelige fluorfrie imprægneringsmidler desværre ikke lever op til kravene fra hverken tekstilproducenter, professionelle eller private brugere.

6. Konklusion

6.1 Evaluering af projektet fra projektets partnere og følgegruppe

I forbindelse med projektets afslutning har der været afholdt et afsluttende følgegruppemøde, hvor projektet blev evalueret af projektets partnere og af følgegruppen.

F. Engel K/S har gennem projektet fået værdifuld viden, om end det i projektet ikke lykkedes at finde en løsning på problematikken omkring arbejdstøj. Der findes således ikke noget egnet alternativ til arbejdstøj, og det er vigtigt at sikre den fortsatte brug af fluorbaserede midler til denne anvendelse. F. Engel K/S påpegede, at det er interessant at undersøge imprægneringsmidlers effekt på effektiviteten af det fluorescerende stof, der benyttes til reflektstøj. Her er en smudsafvisende effekt essentiel for sikkerheden. F. Engel K/S pointerede desuden, at det er vigtigt at gøre opmærksomme på problematikken, specielt i forbindelse med eventuel lovgivning på området.

hummel A/S har lært utroligt meget om fluorimprægnering og alternative teknologier gennem projektet. Denne viden har accelereret hummel A/S' skift til brug af fluorfri imprægnering. Desuden har projektet givet stor værdi i kraft af det netværk, som er opnået gennem projektet. Projektet har tilladt hummel A/S at viderebringe informationer ned gennem organisationen og har øget virksomhedens kompetencer inden for området. Dette har været med til at sikre et skift til et nyt fluorfrit imprægneringsmiddel. hummel pointerer desuden, at det er vigtigt at give information om problematikken i branchen.

Bestseller har fået stor viden om nye produkter gennem projektet og har desuden fået en masse konkret data, som er blevet benyttet i internationale netværk. Bestseller påpeger desuden, at der i løbet af projektet er kommet en masse nye produkter på markedet, men at der overordnet ikke er sket særligt meget, hvilket gør det svært at formidle fremskridt og viden til forbrugere.

Miljøstyrelsen har fundet processen i projektet meget interessant. Herudover er information om konkrete problemer hos de forskellige virksomheder af stor værdi. Projektet har desuden bidraget med viden om problemstillinger og viden omkring testopstillinger.

Skandinavisk Textil Kemi har deltaget i projektet for at fremstille et helt nyt imprægneringsmiddel, hvilket desværre ikke er lykkedes. Skandinavisk Textil Kemi vurderede allerede fra starten af projektet, at det ville blive en stor udfordring, men også at potentialet var for stort til ikke at deltage i projektet.

Teknologisk Institut har gennem projektet fået omfattende viden om imprægneringsmidler, om test heraf og om udviklingen af nye midler. Her har især viden omkring de store variationer i produktionsparametre og problemstillingen med hensyn til kommunikation med leverandører i østen været meget værdifuld.

Følgegruppen påpegede, at det er givtigt at gennemføre denne type projekter, da de genererer ny viden. I nærværende projekt har det været særlig værdifuldt, at der har kunnet sammenlignes produkter fra forskellige producenter, hvilket normalt ikke er muligt. Praktiske test har været en stor styrke for dette projekt; dog ville et større statistisk grundlag have været at foretrække. Endelig blev det konkluderet, at det samlet set har været et lærerigt og fint projekt at følge.

6.2 Konklusion på projektet

I nærværende projekt er der blevet udviklet et nyt testprogram til evaluering af imprægneringsmidler under kontrollerede betingelser, der skal simulere typisk brug hos en forbruger. Dette program er blevet benyttet til at vurdere den vand- og smudsafvisende effekt af flere kommercielt tilgængelige fluorfrie imprægneringsmidler, som har vist gode vandskyende egenskaber, mens de smudsafvisende egenskaber har været mangelfulde under de anvendte betingelser. Igennem et teknologisk udviklingsforløb er der blevet udviklet nye formuleringer af kommercielt tilgængelige fluorfrie imprægneringsmidler, hvor synergieffekter er undersøgt med henblik på udviklingen af imprægneringsmidler med forbedrede egenskaber.

En specielt lovende formulering er blevet benyttet på produktionsskala til imprægnering af metervarer, som efterfølgende er blevet syet til henholdsvis flyverdragter og arbejdstøj og testet i forbrugertest hos fokusgrupper udvalgt af hummel A/S og F. Engel K/S.

Desværre har disse brugertest og efterfølgende test hos Teknologisk Institut vist, at den udviklede løsning fortsat ikke opfylder de krav til vand- og smudsafvisende egenskaber, der er krævet af både tekstilproducenter og forbrugere.

Referencer

- 1) Lassen C. et al, Survey of PFOS, PFOA and other perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances, Part of the LOUS-review Environmental Project No. 1475, 2013. ISBN: 978-87-93026-03-2.
- 2) Grandjean, P., Andersen, E.W., Budtz-Jørgensen, E., Nielsen, F., Mølbak, K., Weihe, P. og Heilmann, C. Serum vaccine antibody concentrations in children exposed to perfluorinated compounds. *JAMA* 2012, 307: 391-397
- 3) Eksponering af kemiske stoffer i imprægneringsmidler, Kortlægning af kemiske stoffer i forbrugerprodukter 50, 2004 , <http://mst.dk/service/publikationer/publikationsarkiv/2004/feb/eksponering-af-kemiske-stoffer-i-impraegneringsmidler/>
- 4) *Smarte efterbehandlingsmidler*, <http://innonetlifestyle.com/wp-content/uploads/2013/04/Smarte-efterbehandlingsmidler.pdf>
- 5) Hans J, Ensikat, Ditsche-Kuru P, Neinhuis C, Barthlott W. Superhydrophobicity in perfection: the outstanding properties of the lotus leaf. *Beilstein Journal of Nanotechnology* 2011; 2, 152–161.
- 6) Werner Stöber, Arthur Fink, Ernst Bohn Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range. *Journal of Colloid and Interface Science*, Volume 26, Issue 1, January 1968, Pages 62-69, doi:10.1016/0021-9797(68)90272-5

UDVIKLING AF MILJØVENLIGE IMPRÆGNERINGSMIDLER TIL TEKSTILER – ET MUDP PROJEKT

I denne rapport redegøres for resultaterne af udviklingsprojektet "Udvikling af miljøvenlige imprægneringsmidler til tekstiler". Projektet er gennemført i perioden januar 2014-juni 2016 af Teknologisk Institut i samarbejde med Bestseller, F. Engel K/S, Green-Text, hummel A/S og Skandinavisk tekstil kemi, og har i 2013 modtaget tilskud under Miljøministeriets Program for Miljøteknologisk Udvikling, test og demonstration (MUDP).

Den teknologiske udvikling har vist, at der igennem projektets levetid er sket en stor udvikling inden for imprægneringsmidler, der ikke indeholder per- og polyfluorerede stoffer – såkaldt fluorfrie imprægneringsmidler. Der er i projektet blevet udført forsøg på både laboratorieskala og i fuld produktionsskala med flere nye formuleringer af nye imprægneringsmidler, som efterfølgende er blevet testet og evalueret ved brug af et til projektet udviklet testprogram. Flere af disse formuleringer, samt nye fluorfrie kommercielle imprægneringsmidler har vist lovende resultater i disse test. Den mest lovende formulering er ydermere blevet testet i brugertest på forbrugerprodukter såsom flyverdragter og industritekstiler så som arbejdstøj. Resultaterne fra disse test viser dog, at der er signifikant forskel på performance af imprægneringsmidlerne i simulerede brug, som dokumenteret ved det udviklede testprogram, og ved virkelig brug hos forbrugerne i den udførte forbrugertest. Der er således fortsat et stort behov for videre udvikling af fluorfrie imprægneringsmidler, så disse kan leve op til forbrugernes forventninger omkring vand- og specielt smudsafvisende effekt.



Miljøstyrelsen
Haraldsgade 53
2100 København Ø

www.mst.dk