



Miljøministeriet
Miljøstyrelsen

Sundhedsvenlig trælim

MUDP rapport

Marts 2021

Udgiver: Miljøstyrelsen

Redaktion:

Josefine Karna Corfits Johansen

Søren Sejer Donau

Gitte Tang Kristensen

Teknologisk Institut

Rasmus H. Nielsen

PKI Supply A/S

Grafiker/bureau:

Teknologisk Institut

Fotos:

Josefine Karna Corfits Johansen, Teknologisk Institut

ISBN: 978-87-7038-280-9

Miljøstyrelsen offentliggør rapporter og indlæg vedrørende forsknings- og udviklingsprojekter inden for miljøsektoren, som er finansieret af Miljøstyrelsen. 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	4
Sammenfatning og konklusion	5
1. Introduktion	7
1.1 Baggrund	7
1.1.1 Frigivelse af formaldehyd og effekterne på menneskers sundhed	7
1.2 Hvorfor ikke udfase formaldehydbaseret lim?	8
1.3 Projektets formål	8
2. Udviklingsstrategi	9
2.1 Anvendelse af scavenger	9
2.2 Metodisk tilgang til teknologiscreening	9
2.2.1 Indledende screening	11
2.2.2 Laboratoriescreening	12
2.2.3 Produktudvikling	13
2.2.4 Prototypeevaluering	13
3. Screeninger og udvikling af scavengers	14
3.1 Mål for projektet	14
3.2 Indledende screening	14
3.3 Laboratoriescreening af scavengers og systemer	17
3.3.1 Testprogram	17
3.3.2 Resultater af laboratoriescreening og produktudvikling	20
4. Tests af prototyper	25
4.1 Frigivelse af formaldehyd målt i klimakammertests	25
4.2 Konklusion og perspektivering af projektets resultater	27

Forord

Denne rapport beskriver mål, metode og de opnåede resultater for projektet "Sundhedsvenlig trælím". Projektet blev gennemført i et samarbejde mellem PKI Supply A/S og Teknologisk Institut.

I projektet har PKI Supply A/S bidraget med stor erfaring inden for formulering, optimering og tekniske tests af lim- og hærdersystemer, mens Teknologisk Institut har bidraget med grundlæggende kemisk forståelse og med udvikling af egnede frigivelsesanalyser, sparring om forsøgsplanlægning og udviklingsstrategi samt konkret screening af egnede teknologier til at opnå reduceret frigivelse af formaldehyd.

Projektledelsen blev varetaget af Gitte Tang Kristensen, Teknologisk Institut, og de primære kræfter i arbejdet blev leveret af Rasmus H. Nielsen, Annika Ravn Tandrup og Dorthe Elisabeth Jensen (PKI Supply A/S) samt Josefine Karna Corfits Johansen, Jeanette Schjøth-Esken og Søren Sejer Donau (Teknologisk Institut).

Projektet blev gennemført i perioden 1. februar 2019 til 31. januar 2021 med økonomisk støtte fra Miljøstyrelsens Miljøteknologisk Udvikling- og Demonstrationsprogram (MUDP).

Projektet blev fulgt af Rasmus H. Nielsen (PKI Supply A/S), Gitte Tang Kristensen (Teknologisk Institut) og Jette Rud Larsen Heltved (Miljøstyrelsen).

Sammenfatning og konklusion

Lime er bredt anvendt i både industri- og forbrugerprodukter. Ureaformaldehydlime (UF-lime) anvendes i vid udstrækning til limning af træ til fx parketgulve, byggematerialer og møbler og findes således i praktisk talt alle hjem. Efter hærkning af limen kan der i løbet af produktets levetid frigives formaldehyd fra limen. Formaldehyd har en række skadelige effekter på menneskers sundhed, og derfor var formålet med dette projekt at reducere frigivelsen af formaldehyd fra den hærkede UF-lim.

For at opnå en reduceret frigivelse af formaldehyd fra limen blev der udviklet nye prototyper på hærkere til UF-lime. De udviklede lime opnåede en reduceret frigivelse af formaldehyd på hhv. $25 \pm 3 \%$ og $50 \pm 2 \%$. Denne reduktion blev opnået ved at gennemføre en indledende teknologiscreening og efterfølgende udvikle på de mest lovende teknologier. Overordnet set blev teknologierne løbende vurderet ift. en række krav, som dækker både økonomiske faktorer, markeds- og prisfaktorer, miljø- og sundhedsfaktorer samt tekniske parametre ift. proces og performance. Kravene udgjorde såkaldte stop/go gates mellem de enkelte trin i arbejdet, dvs. efter indledende screening, efter laboratorietests og efter prototypeudvikling.

Først blev en indledende screening gennemført for at finde og vurdere teknologier med potentiale for at virke som scavenger for formaldehyd i den hærkede lim, dvs. for at hindre frigivelse af formaldehyd. Flere end 50 potentielle teknologier blev vurderet i den indledende screening, og de 22 teknologier, som blev vurderet at have størst potentiale, blev derefter undersøgt i laboratorietests for at opnå eksperimentel erfaring med teknologierne og deres tekniske performance.

Laboratorietests blev gennemført jf. et effektivt testprogram sammensat af udvalgte tests og analyser, som er kritiske for limens processering og performance. Som det vigtigste blev der udviklet en metode til hurtig screening af formaldehydfrigivelsen fra den hærkede lim for let og hurtigt at kunne sammenligne teknologiernes evne til at reducere frigivelsen. Derudover bestod testprogrammet primært af tests, som typisk anvendes hos PKI Supply ifm. udvikling af produkter.

Baseret på resultaterne af laboratoriescreeningen blev fire teknologier prioriteret til yderligere produktudvikling for optimering af recepten til prototyper af hærkere til UF-limen. Dette indebar bl.a. optimering af koncentration af de tilsatte scavengers for størst mulig reduktion i formaldehydfrigivelsen. Tre af de fire teknologier var baseret på polysakkarider og en var baseret på polyetheramid.

Testprogrammet, som blev anvendt i screeningsfasen, blev også anvendt til vurdering af teknologier i denne udviklingsfase, og herved blev det fundet, at alle fire teknologier viste lovende resultater i de fremstillede prototyper, dvs. mere end 20 % reduktion af frigivelsen af formaldehyd. To prototyper af hærkere til UF-lim, hver med en af de to mest lovende scavengers blev evalueret ift. formaldehydfrigivelse jf. en standardiseret metode ved måling i klimakammer. De to prototyper var tilsat scavengers baseret på hhv. polysakkarid og polyetheramid, og der blev demonstreret en reduceret formaldehydfrigivelse på hhv. $25 \pm 3 \%$ og $50 \pm 2 \%$.

Alle fire scavengers er kommercielt tilgængelige, og de tre scavengers D, L og P ligger prismæssigt på samme lave niveau, som kun fordyrer det endelige produkt i mindre grad (1-5 %), mens scavenger F er markant dyrere. Mht. miljø- og sundhedsegenskaber af stofferne blev det fundet, at scavenger D, L og F, de tre polysakkarider, ikke gav anledning til bekymring om

uønskede egenskaber. Det samme gjaldt for scavenger P, hvor det dog var et opmærksomhedspunkt, at der kun var oplysninger om produktet fra leverandørens side.

PKI Supply vil efter projektafslutning gennemføre flere forsøg for udvikling af det færdige produkt til implementering i produktionen. Resultaterne vil være anvendelige i både lavformaldehydlim og standard UF-lim, og den opbyggede viden vil derudover blive anvendt ved udvikling af fremtidige hærdersystemer. PKI Supply forventer inden for en 2-årig periode at have udbredt løsningen på lavformaldehydlimen til større kunder.

1. Introduktion

1.1 Baggrund

Lime er uundværlige i produktionen af en lang række forskellige produkter, og de anvendes i vid udstrækning i både industri- og forbrugerprodukter. Produkterne stiller vidt forskellige krav til limenes kemiske og tekniske samt miljø- og sundhedsmæssige egenskaber, og derfor findes mange forskellige slags lime.

Ureaformaldehydbaseret lim (herefter benævnt UF-lim) er en af disse lime og dominerer det globale marked for trælim med en andel på 42,5 %.¹ Ureaformaldehydbaseret lim bruges i stor udstrækning til limning af træ til fx parketgulve, byggematerialer og møbler og findes således i praktisk talt alle hjem. Der findes i dag ingen prismæssigt og teknisk konkurrencedygtige alternativer til UF-lim. Derfor anvendes UF-lim stadig i stort omfang i Danmark og i resten af Europa, til trods for at formaldehyd er et CMR-stof.

1.1.1 Frigivelse af formaldehyd og effekterne på menneskers sundhed

Formaldehyd er et flygtigt stof, som kan frigives fra forskellige materialer og dermed udgøre et problem for indeklimaet.

Formaldehyd har en række skadelige effekter på menneskers sundhed. På kort sigt kan man opleve irritation af hud, øjne og slimhinder i fx næse og mund, og på længere sigt er der risiko for udvikling af allergi. Yderligere er stoffet mistænkt for at være kræftfremkaldende og for at kunne forårsage mutationer (CMR-effekter).

Formaldehyd frigives ikke kun fra UF-lime, men fra en lang række andre kilder, hvoraf UF-lim blot er en. Formaldehyd er en god kemisk byggesten og bruges til at fremstille eller behandle et utal af materialer og produkter, ligesom det har en konserverende effekt i produkter. Derfor findes formaldehyd i rigtig mange produkter og kan dermed frigives fra mange forskellige kilder. Ud over emission fra menneskeskabte produkter frigives formaldehyd også fra naturlige materialer såsom træ.

Ved limning af produkter er indholdet og frigivelsen af formaldehyd i limen en udfordring for arbejdsmiljøet, idet arbejdere og omgivelser eksponeres for formaldehydrester i den uhærdede UF-lim, når der arbejdes med limen. PKI Supply har allerede reduceret denne eksponering markant ved at udvikle en lim med et langt lavere indhold af frit formaldehyd (herefter benævnt lavformaldehydlim). Den almindelige UF-lim (herefter benævnt standard UF-lim) indeholder 0,35 % formaldehyd, mens lavformaldehydlim, som har været på markedet siden 2016, indeholder 0,08-0,09 % formaldehyd.

Efter at limen er hærdet, vil der i løbet af produktets levetid frigives en vis mængde formaldehyd fra limen, og det er denne frigivelse fra det limede produkt, nærværende projekt har arbejdet med at reducere.

Hvad enten det drejer sig om lim, byggematerialer, plastprodukter eller rent træ, så frigives der formaldehyd fra mange materialer og produkter til indemiljøet i boliger og kontorer. Det betyder, at formaldehyd kan ophobes i indeklimaet, så mennesker udsættes for højere niveauer af

¹ Tal baseret på volumen fra 2018, <https://www.grandviewresearch.com>, tilgået 6. januar 2021.

formaldehyd og dermed har en øget risiko for at opleve de skadelige effekter. Sundhedsmæssigt vil det derfor være meget relevant at reducere frigivelsen af formaldehyd fra lim så meget som muligt.

1.2 Hvorfor ikke udfase formaldehydbaseret lim?

Teknisk set består UF-lim af en deaktiveret præpolymeriseret formaldehyd-urea-komponent (herefter benævnt limkomponent) og en hærdere. Ved blanding af de to komponenter aktiveres polymeriseringen, og limen hærdere.

Der findes en lang række andre lime, fx EVA-, PVA- og PU-lim, på markedet, som ikke har tilsvarende udfordringer ift. frigivelse af formaldehyd som UF-limene og de øvrige formaldehydbaserede lime. Disse alternativer besidder dog ikke tilstrækkelig styrke og holdbarhed til brug i en række særlige anvendelser, og/eller de har en markant højere pris. Der er dermed ikke en forventning om, at formaldehydbaserede lime vil blive udfaset, og baseret på den præmis er det relevant at udvikle UF-limene, så frigivelsen af formaldehyd minimeres.

1.3 Projektets formål

Formålet med dette projekt var at udvikle en UF-lim, som frigiver mindre formaldehyd efter hærdning for dermed at reducere mængden af formaldehyd, som stammer fra UF-lim, i indemiljøer.

Der blev arbejdet med en overordnet målsætning om at opnå en markant reduktion af frigivelse af formaldehyd fra limen.

2. Udviklingsstrategi

2.1 Anvendelse af scavenger

En kendt strategi for at forhindre frigivelse af formaldehyd er tilsætning af en scavenger, som vil kunne binde formaldehyd i den hærdede lim. For at opnå tilstrækkelig performance af en formaldehydbaseret lim skal der dog være en mindre mængde frit formaldehyd tilgængeligt i den våde (uhærdede) lim. Det er denne mængde af frit formaldehyd, PKI Supply tidligere har formået at reducere i udviklingen af den nuværende lavformaldehydlim. Erfaringer fra PKI Supplys udvikling viste, at hvis mængden af frit formaldehyd i den våde lim reduceres yderligere, ødelægges egenskaberne af den hærdede lim. Derfor var formålet med dette projekt at finde en scavenger, som ikke fjerner frit formaldehyd i den våde lim, men derimod binder formaldehyd i den hærdede lim, så formaldehydfrigivelsen fra produktet reduceres.

I projektet blev denne udfordring adresseret ved at undersøge to typer scavengersystemer med hver deres fordele og ulemper, som beskrevet i TABEL 1.

TABEL 1. Beskrivelse af fordele og ulemper ved to strategiske tilgange.

	Tilsætning af en inaktiv scavenger, som kan aktiveres efter hærdning	Tilsætning af aktiv scavenger
Fordele	Reducerer risiko for, at scavenger gør formaldehyd utilgængeligt under hærdningen og dermed hindrer god limning og vedhæftning Mulighed for at anvende mere effektive scavengers og/eller højere koncentrationer for at opnå langtidsvirkende og større reduktion	Forventning om lavere pris; forventning om kommercielt tilgængelige scavengers
Ulemper	Forventning om højere pris; mere komplekst system Muligvis færre kommercielt tilgængelige teknologier/systemer	Risiko for, at scavenger gør formaldehyd utilgængeligt under hærdningen og dermed hindrer god limning og vedhæftning



For at kortlægge mulighederne inden for disse to typer af scavengersystemer, et aktivt eller et inaktivt, blev projektet opbygget med basis i at screene relevante teknologier ift. det overordnede mål om at reducere frigivelsen af formaldehyd fra den hærdede lim.

2.2 Metodisk tilgang til teknologiscreening

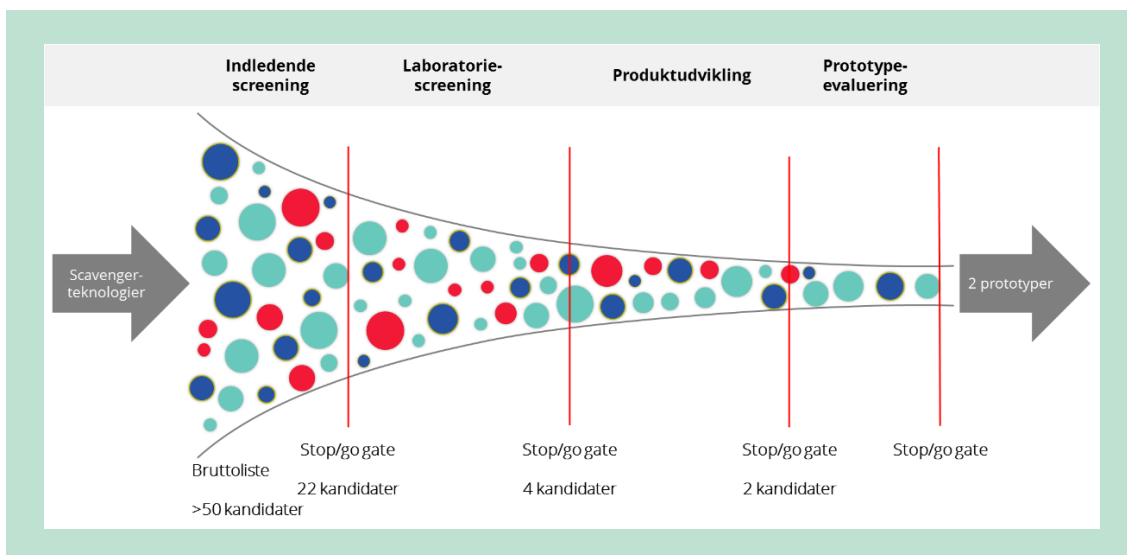
Et effektivt screenings- og udviklingsworkflow øger sandsynligheden for at finde egnede teknologier og løsninger og sikrer et højere gennemløb i screeningsfasens laboratorietests.

Teknologisk Institut har i flere tidligere projekter opbygget stor erfaring med screening af teknologier og med, hvordan man opbygger et effektivt workflow. I samarbejde med PKI Supply, som har essentiel knowhow om formulering af og krav til et succesfuldt produkt, blev der udarbejdet en kravspecifikation, som dannede grundlag for opbygning af et tilpasset workflow. Kravspecifikationen omfattede bl.a. krav til hærdetider, styrke, pris, tilgængelighed, sundheds- og miljøeffekter – sidstnævnte både ift. håndtering af kemikaliet under produktion og håndtering af den våde lim, men i høj grad også sundheds- og miljøeffekter af det hærdede produkt. Konkrete kravspecifikationer ift. sundheds- og miljøeffekter i dette projekt fremgår af TABEL 2. Der tages specifikt stilling til faresætninger, hvor de måtte forekomme, medmindre de i sig selv medfører en mærkning på scavenger eller produkt som beskrevet i TABEL 2 og dermed kan udelukkes.

TABEL 2. Krav ift. mærkning af scavenger og produkt.

Mærkning jf. CLP	Mærkning af scavenger	Mærkning af produkt	Forklaring og bemærkninger
	Ikke acceptabel	Ikke acceptabel	<i>Ekspllosiv</i> kan ikke accepteres, uanset scavengerkoncentration. Bevæggrunden for dette er at værne om arbejdsmiljøet i produktionen, hvor disse stoffer ikke ønskes håndteret.
	Kan accepteres	Ikke acceptabel	<i>Brandfare</i> kan accepteres for scavengeren, men mærkningen må ikke overføres til produkterne.
	Kan accepteres	Kan accepteres	Hærderens virkemåde vil medføre en lav pH (< 3), hvorfor mærkning <i>Ætsende</i> vil være uundgåelig. Det nuværende produkt har også denne mærkning.
	Kan accepteres	Kan delvist accepteres	Som udgangspunkt kan mærkningen <i>Sundhedsfare</i> accepteres på det endelige produkt, men der tages stilling til, hvorfor denne mærkning fremkommer. Fx accepteres ikke faresætningen H317 <i>Kan forårsage allergisk hudreaktion</i> på det endelige produkt.
	Ikke acceptabel	Ikke acceptabel	<i>Akut giftig</i> accepteres ikke, uanset scavengerkoncentration og om mærkningen ikke videreføres til limproduktet. Bevæggrunden for dette er at værne om arbejdsmiljøet, hvorfor nye stoffer med denne mærkning ikke ønskes
	Kan delvist accepteres	Ikke acceptabel	En scavenger med mærkningen <i>Kronisk sundhedsfare</i> kræver særlig opmærksomhed og årsagen til denne mærkning vil blive vurderet specifikt. Der ligges stor vægt på, at mærkningen ikke videreføres til det endelige limprodukt.
	Ikke acceptabel	Ikke acceptabel	<i>Miljøfare</i> accepteres hverken på scavenger eller på det endelige produkt. Bevæggrunden for dette krav er at undgå stoffer, som potentielt set skal substitueres senere (<i>regrettable substitution</i>).

De opstillede krav blev prioriteret ift. vigtighed (*nice to have* og *need to have*), ressourcer, der skulle anvendes til afklaring (dvs. sværhedsgrad af test, tidsforbrug osv.) og kravenes indfyldelse på projektets udfald. Baseret på prioriteringen blev kravene inddelt i forskellige faser, som tilsammen dannede et workflow til evaluering af scavengers/teknologier. I et sådant workflow er indbygget adskillige såkaldte stop/go gates mellem de forskellige screeningsfaser. Ved hver gate blev der taget stilling til, om teknologien kunne fortsætte til næste fase, eller om teknologien blev vurderet uegnet. Workflowet med tilhørende faser og stop/go gates er skitseret i FIGUR 1.



FIGUR 1. Illustration af workflow i projektet. ©Teknologisk Institut.

Screeningsworkflowet blev inddelt i de fire faser 1) teknologiscreening, 2) laboratoriescreening (praksisvurdering), 3) produktudvikling og 4) prototypeevaluering. Metodisk gennemførelse af faserne beskrives overordnet i nedenstående afsnit, mens resultaterne opnået i de enkelte faser fremgår af kapitel 3 og 4.

2.2.1 Indledende screening

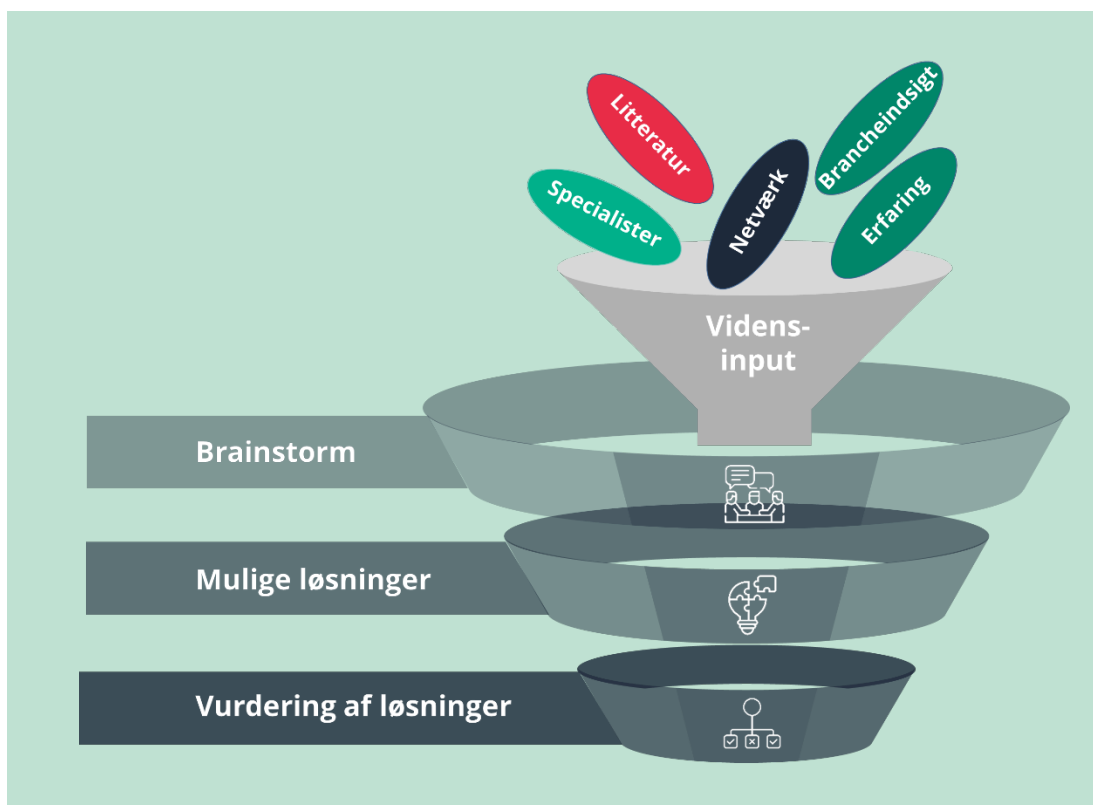
Formålet med denne fase er at søge bredt efter anvendelige teknologier og først afslutningsvis vurdere og frasortere de mest usandsynlige kandidater. Formålet med en screening er at identificere så mange potentielle kandidater som muligt for derefter at vurdere dem og frasortere flest muligt. Dette sikrer, at flest mulige kandidater evalueres og at de bedste kandidater efterfølgende kan udvikles til den endelige løsning. Fasen kan således inddeles i to dele: a) teknologisøgning og b) vurdering.

Ved teknologisøgning identificeres teknologier, som inkluderes i workflowet. Teknologier identificeres bl.a. ved specialistindsigt og -viden; i dette projekt bl.a. indsigt i kemiske reaktioner og mekanismer, som potentielt kan binde formaldehyd, kendskab til lignende teknologier i andre brancher og anvendelsesområder og gennemgang af videnskabelig litteratur og patenter. For at identificere mulige formaldehydscavengers blev der søgt efter løsninger, som kan binde formaldehyd kemisk vha. bl.a. kovalente og ikke-kovalente bindinger, løsninger, som kan aktiveres, og løsninger, som ikke kræver aktivering. Der arbejdes med teknologi i en bred forstand, dvs. der tages i denne fase ikke stilling til enkeltstoffer/scavengers, men i højere grad til stofgruppen som helhed, dvs. selve kemien/reaktionen med bestemt funktionalitet. Alle potentielle teknologier blev anført i et arbejdsark, som udgør en bruttoliste over teknologier, som inkluderes i workflowet. Workflowet af den indledende screening er illustreret i FIGUR 2.

Den indledende screeningsfase blev udført i løbet af de første måneder af projektet, hvor der blev arbejdet aktivt med fortsat at tilføje nye teknologier til bruttolisten. Dette blev gjort for at sikre, at screeningen er tilstrækkelig bred, og for at minimere risikoen for at overse potentielle løsninger. Løbende i processen vurderes de teknologier, som synes mest lovende, i større detalje med fokus på de krav, der udgør næste stop/go gate. Alle teknologier blev ved slutningen af hver fase vurderet ift. kravene i stop/go gaten, og kun de teknologier, der vurderes at opfylde kravene, blev videreført til næste fase. Specifikt ift. miljø- og sundhedsvurdering blev i den indledende screening vurderet på basis af klassificering jf. CLP som angivet i sikkerhedsdatablade og/eller i ECHA's C&L-database (se krav til scavenger beskrevet i TABEL 2). Yderligere blev det vurderet, om der var risiko for, at scavenger ville reagere med andre råvarer eller

reagere under anvendelsesprocesbetingelserne og dermed danne uønskede stoffer. Baseret på vurdering af disse to aspekter var det muligt at undgå at arbejde videre med tydeligt uhenigtsmæssige råvarer og sikre opmærksomhed på scavengers, som potentielt kunne give anledning til uønsket mærkning på slutproduktet. I denne indledende screening blev der ikke taget hensyn til koncentrationen af scavenger i en færdig lim.

I takt med at lovende teknologier blev ført igennem de forskellige gates til laboratoriescreeningen, blev der brugt mindre tid på en indledende screening af teknologier, og kun hvis nye idéer opstod i forbindelse med arbejdet i de følgende faser, blev de nye idéer ført igennem teknologiscreeningsfasen.



FIGUR 2. Illustration af workflow i indledende screening. ©Teknologisk Institut.

2.2.2 Laboratoriescreening

Laboratoriescreeningen har til formål at opbygge eksperimentel erfaring med teknologierne fra den indledende fase og bruge denne viden til at afgøre, om teknologierne kan videreføres til udviklingsfasen.

Laboratoriescreeningen prioriterer typisk et relativt højt gennemløb, dvs. der anvendes tests og analyser, som hurtigt giver resultater, og som kan udføres i et større antal inden for projektperioden. Flere af disse test blev allerede udført som standard hos PKI Supply ifm. udvikling af limsystemer (fx geleringstid, pot-life, viskositet, styrke m.fl.). Andre, herunder hurtige metoder til at vurdere effekten af en scavenger ved at måle på formaldehydfrigivelsen, måtte udvikles for at sikre projektets fremdrift. Løbende i processen blev resultater af tests vurderet i forhold til de krav, der udgør næste stop/go gate, og vigtigste krav blev undersøgt tidligt i fasen; i nærværende projektkravet om, at teknologien skulle fungere i limsystemet. Efter endelig vurdering i forhold til de relevante tekniske krav ved den næste stop/go gate blev de egnede kandidater undersøgt dybere ift. miljø- og sundhedsegenskaber. Dette blev udført ved at gennemgå sikkerhedsdatablad for det konkrete stof yderligere, samt, hvor relevant, inkludere betragtninger

om koncentration af stofferne. Yderligere blev alle scavengers med kendte CAS-numre undersøgt ved opslag i følgende databaser:

- EU's kandidatliste over særligt problematiske stoffer (*substances of very high concern*, SVHC), som ønskes erstattet af mindre farlige stoffer eller teknologier²
- Restriktionslisten under REACH (bilag XVII), som indeholder stoffer, alene eller i blandinger, med særlige begrænsninger for at komme på markedet i EU³
- SIN-listen (Substitute It Now), liste over stoffer evalueret som havende problematiske egenskaber af non-profit-organisationen ChemSec⁴
- CoRAP-listen, som angiver stoffer, som er blevet eller vil blive evalueret i de kommende år på baggrund af mistanke om problematiske egenskaber⁵
- TEDX-listen, som angiver stoffer, der har vist tegn på hormonforstyrrende effekt i videnskabelig forskning⁶
- Miljøstyrelsens vejledende liste til selvklassificeringer, som fokuserer på selvklassificering af stoffer, hvor der er mangel på data om deres farlige egenskaber.⁷

Kun de teknologier, der levede op til både de tekniske og de miljø- og sundhedsmæssige krav, blev videreført til udviklingsfasen.

2.2.3 Produktudvikling

Denne fase har til formål at arbejde med de acceptable teknologier fra laboratoriescreeningen ift. at undersøge forskellige koncentrationer og sammensætninger for at fremstille et prototypeprodukt. I modsætning til laboratoriescreening, hvor målet var at frasortere uegnede teknologier, arbejdes der i denne fase ud fra den antagelse, at de udvalgte teknologier *kan* anvendes, hvorfor eventuelle problemstillinger (viskositet, skumdannelse, pH-ændringer m.fl.) forsøges løst ved tilpasning (reformulering) af recepten for prototypeproduktet.

Prototyperne blev udsat for de samme tests, som blev anvendt under laboratoriescreeningen, og hvis prototypeproduktet stadig levede op til de opstillede krav, blev prototypen ført videre til den efterfølgende evalueringsfase.

2.2.4 Prototypeevaluering

Denne fase er den afsluttende fase af screeningsworkflowet. Prototyper fra udviklingsfasen testes ift. standardmetoder for formaldehydmålinger, og resultaterne evalueres ift. PKI Supplys krav og projektets mål. Der foretages ligeledes langtidsevaluering af prototyperne ift. at opnå viden om recepternes shelf-life.

Efter denne fase følger et større formulerings- og testarbejde, førend et endeligt produkt kan opskaleres, implementeres og bringes til markedet.

² <https://echa.europa.eu/da/substances-restricted-under-reach>

³ <https://echa.europa.eu/da/candidate-list-table>

⁴ <https://sinlist.chemsec.org/>

⁵ <https://echa.europa.eu/da/information-on-chemicals/evaluation/community-rolling-action-plan/corap-table>

⁶ <https://endocrinedisruption.org/interactive-tools/tedx-list-of-potential-endocrine-disruptors/search-the-tedx-list>

⁷ <https://mst.dk/kemi/kemikalier/stoflister-og-databaser/vejledende-liste-til-selvklassificering-af-farlige-stoffer/>

3. Screeninger og udvikling af scavengers

3.1 Mål for projektet

Indledningsvist blev de overordnede mål for arbejdet opstillet som ramme for de løsninger, der skulle identificeres, undersøges og udvikles. Disse overordnede rammer og mål bestod primært i følgende punkter:

- Udvikling af ny hærder til PKI Supplys lavformaldehydlim baseret på strategien om at til-sætte en scavenger/et scavengersystem
- Reduceret frigivelse af formaldehyd fra hærdet lim sammenlignet med PKI Supplys lavformaldehydlim
- Benchmarkprodukter for øvrige parametre: PKI Supplys lavformaldehydlim og standard UF-lim.

Med denne basis blev den indledende screening igangsat.

3.2 Indledende screening

I den indledende screening blev potentielle scavengers og scavengersystemer identificeret ved at kortlægge relevant litteratur (herunder videnskabelig litteratur og patenter), ved indsigt i kemiske muligheder for reaktioner med formaldehyd og ved at overføre viden fra andre brancher, herunder ved at undersøge det kommercielle marked og kontakt til internationale leverandører af scavengers (se beskrivelse i 2.2.1). Baseret på den opnåede viden og på de konkrete scavengers/systemer, der blev identificeret, blev der udarbejdet et arbejdsdokument indeholdende en bruttoliste over kandidaterne (>50). Bruttolisten indeholdt mange forskellige teknologier og stoffer, og den er ikke inkluderet her. Dette dokument blev anvendt som udgangspunkt for det faglige arbejde i projektet og blev i løbet af projektet udbygget til en evalueringsoversigt som vist i TABEL 6 (afsnit 3.3.2).

Indledningsvist blev alle kandidater på bruttolisten holdt op imod de krav, som var defineret som stop/go gate for den indledende screeningsfase. Eksempler på specifikke parametre er listet i TABEL 3.

TABEL 3. Parametre ved stop/go gate efter den indledende screeningsfase.

Tekniske og procesmæssige krav	Pris- og markedsmæssige parametre	Miljø- og sundhedsparametre
Forventning om, at stoffet er kompatibelt med systemet og kan reducere frigivelse af formaldehyd fra hærdet lim	Forventet kostpris for det samlede slutprodukt må ikke øges signifikant ift. nuværende lavformaldehydlim. ^a	Kun piktogrammerne " <i>Sundhedsfare</i> " og " <i>Ætsende</i> " accepteres for det endelige produkt. Hvis det baseret på klassificeringen af den potentielle scavenger allerede på dette stadie kan ses, at den vil medføre andre mærkninger, blev den frasorteret
	Kommercielt tilgængelig råvare eller en forventet mulighed for, at råvaren kan blive kommercielt tilgængelig i løbet af kort tid efter projektafslutning	Piktogrammerne " <i>Miljøfare</i> ", " <i>Akut giftig</i> " og " <i>Eksplodiv</i> " accepteres ikke for den anvendte scavenger. En scavenger med piktogrammet " <i>Kronisk sundhedsfare</i> " vil kræve særlig opmærksomhed for at sikre, at det endelige produkt ikke vil få denne mærkning

^a Tilsat scavenger udgør en lille andel af det samlede limsystem, og en evt. stigning i kostpris fra tilsætning af scavenger kan evt. opvejes i den samlede kostpris ved justering af formuleringen.

Teknologierne blev evalueret i fællesskab på basis af den indsamlede viden, herunder pris,⁸ teknisk viden om kandidaterne baseret på fx datablade og leverandørinformation samt den tilgængelige viden om kandidaternes miljø- og sundhedsmæssige egenskaber fra deres klassificering og faresætninger (TABEL 4; se metode i afsnit 2.2.1). Derudover blev den kemiske opbygning af stofferne, hvor muligt, vurderet for at frasortere scavengers, som ville give anledning til reaktion med eller i produktet, da dette typisk vil enten ødelægge funktionen og/eller danne uønskede biprodukter.

⁸ Dvs. estimeret pris på limen ved anvendelse af den konkrete teknologi.

TABEL 4. Oversigt over klassificering af teknologierne, som blev ført videre til laboratorie-screening.

System	Klassificering	Faresætning og -klasse	Kilde ^a
A, - ^b	Ikke klassificeret	-	REACH C&L
B, - ^b	Sundhedsfare	H319 Eye Irrit. 2	REACH C&L
	Sundhedsfare	H302 Acute Tox. 4	CLP
C, silan	Ætsende	H314 Skin Corr. 1B	
D, polysakkarid	Ikke klassificeret	-	Notificeret C&L
E, polysakkarid	Ikke klassificeret	-	Notificeret C&L
F, polysakkarid	Ikke klassificeret	-	Notificeret C&L
G, uorganisk salt	Ikke klassificeret	-	REACH C&L
H, polysakkarid	Ikke klassificeret	-	Sikkerhedsdatablad
I, polysakkarid	Ikke klassificeret	-	REACH C&L
J, silikat	Ikke klassificeret	-	Notificeret C&L
K, silikat	Ikke klassificeret	-	Notificeret C&L
L, polysakkarid	Ikke klassificeret	-	Notificeret C&L
M, uorganisk salt	Ikke klassificeret	-	REACH C&L
N, urea-derivat	Sundhedsfare Kronisk sundhedsfare	H319 Eye Irrit. 2 H373 STOT RE 2	Sikkerhedsdatablad/REACH C&L
O, - ^b	Ikke klassificeret	-	Sikkerhedsdatablad
P, polyetheramid	Ikke klassificeret		Sikkerhedsdatablad
Q, silikat	Ikke klassificeret	-	REACH C&L
R, silikat	Tilstrækkelig data ikke tilgængelig ^c		
S, silikat	Som ovenfor		
T, silikat	Som ovenfor		
U, silikat	Som ovenfor		
V, silikat	Som ovenfor		

^a Sikkerhedsdatablade og/eller opslag i ECHA's C&L database. CLP: Harmoniseret klassificering, øvrige kilder er ikke-harmoniserede klassificeringer

^b kan ikke tilskrives en i denne sammenhæng relevant overordnet gruppe

^c R-V er alle stoffer af samme type som Q og forventes at have tilsvarende egenskaber

Af oversigten over klassificering og mærkning af scavengers i TABEL 4 fremgår, at der primært blev arbejdet med scavengers, som ikke er klassificerede, mens få scavengers er klassificerede med sundhedsfare (B, C og N) og en enkelt med ætsende egenskaber (C). Scavengers med uønsket klassificering og mærkning nåede i de fleste tilfælde end ikke på bruttolisten. Hvis de var inkluderet (fordi deres klassificering/mærkning ikke var kendt/umiddelbart tilgængelig), blev de frasorteret ifm. overgangen fra indledende screening til laboratoriescreening ved gennemgang som illustreret i TABEL 4. Gennemgangen viste for dem, der blev ført videre til næste fase, at scavengersystem N krævede særlig opmærksomhed ift. kravene, da N er klassificeret med kronisk sundhedsfare. Dette opmærksomhedspunkt blev noteret og inkluderet i efterfølgende overvejelser og vurdering for at sikre, at det endelige produkt ikke skal mærkes med kronisk sundhedsfare. Yderligere gav det overordnet set mulighed for at prioritere scavengers uden klassifikation ift. miljø- og sundhedsegenskaber frem for en scavenger med mærkning. Mangelfulde data blev markeret som opmærksomhedspunkter til senere evaluering, dvs. scavenger som, hvis de klarede laboratorietestene, ville være særligt vigtige at få vurderet.

Baseret på den samlede evaluering af kandidaterne blev et markant antal effektivt frasorteret (ca. en halvering af kandidaterne) for at fokusere indsatsen på at indhente yderligere information om og data for de kandidater, hvor det var nødvendigt for en tilstrækkelig evaluering. Dermed kunne fokus rettes mod at fortsætte udviklingen med kandidater med stort potentiale. Kandidaterne blev reduceret fra >50 til 22 kandidater, som overgik til laboratoriescreening. De 22 udvalgte kandidater, som alle levede op til kravene beskrevet i TABEL 3 jf. de tilgængelige informationer, blev ført videre fra den indledende screeningsfase, og de mest lovende kandidater blev herefter testet først i laboratoriescreeningen.

3.3 Laboratoriescreening af scavengers og systemer

De 22 teknologier, der blev fundet i den indledende screening og evaluering, blev prioriteret indbyrdes, og de øverst prioriterede blev først undersøgt i det testprogram, der var sammensat til laboratoriescreening. Samlet set blev 22 teknologier inkluderet helt eller delvist i testprogrammet, da den tekniske performance er essentiel for at nå målet, og da flere af disse tests er relativt hurtige og billige at udføre. Dermed var det muligt at etablere et testprogram bestående af test af en række essentielle parametre, så kandidater kunne screenes effektivt i laboratorierne (afsnit 3.3.1). En række af disse parametre var konkrete tekniske tests af hærderen, den våde lim og den hærdede lim, som blev udført i laboratorierne hos PKI Supply, mens Teknologisk Institut udviklede en metode til at screene kandidaternes evne til at reducere frigivelsen af formaldehyd fra den hærdede lim.

Testprogrammet, som blev anvendt i laboratoriescreeningen, blev opstillet som en prioriteret rækkefølge (se TABEL 5). Det var således ikke alle 22 kandidater, der blev testet ift. alle parametre, da dårlig performance på enkelte tidlige (og dermed kritiske) parametre, i sig selv udgør et grundlag for at forkaste kandidaten.

I nedenstående afsnit uddybes først selve testprogrammet og derefter de konkrete resultater af laboratoriescreeningen.

3.3.1 Testprogram

Alle kandidater i laboratoriescreeningen blev testet helt eller delvist i forhold til de tekniske parametre beskrevet i TABEL 5. Foruden de listede parametre blev der også udført en kvalitativ teknisk ekspertvurdering af den hærdede lim, herunder vurdering af farve og limfugens hårdhed.

Mange af parametrene i testprogrammet udføres typisk som en del af udviklingen af nye hærdere og lime, hvorimod måling/screening af frigivelsen af formaldehyd fra limen var mere specifik for dette udviklingsarbejde. Der findes etablerede metoder til at måle frigivelsen af formaldehyd fra færdige materialer og produkter, fx EN 717-1, som omtales i kapitel 4, og som kan anvendes til at måle på den hærdede lim uden træ (herefter betegnet clear cast). Metoderne er dog langvarige og omkostningstunge og derfor ikke egnede til screening i en udviklingsproces. Derfor blev der i projektet i stedet udviklet en metode, der var mere egnet til screening af kandidaterne.

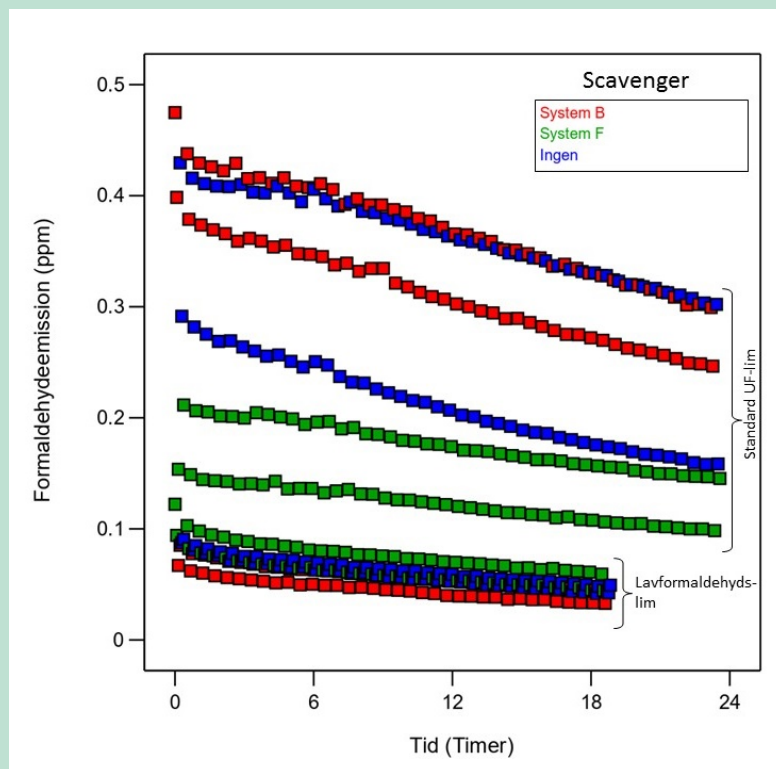
TABEL 5. Testparametre til testprogram af hærdere. Prioritering henviser til primære (1) og sekundære kritiske parametre (2), idet et system ikke blev ført videre til øvrige tests, hvis de primære parametre ikke blev vurderet egnede.

Testparameter	Prioritering	Beskrivelse og evalueringsskala ^a
pH og viskositet af hærdereformuleringer	1	Viskositeten af hærdere skal optimalt set ligge mellem 1.000–5.000 mPas, 20° C for at sikre, at fyldstofferne i hærdere holdes dispergeret og ikke bundfælder. Såfremt viskositeten ikke ligger i intervallet 1.000–5.000 mPas, 20° C foretages en ekspertvurdering af, om det forventes muligt at opnå egnet viskositet. Såfremt det vurderes muligt, kan viskositet uden for intervallet accepteres. pH ligger typisk mellem 1,5 og 4,0. pH i dette interval blev betragtet som godkendt i projektet.
Pot-life af lim-/hærdereblanding	1	Pot-life til kunder med stort forbrug og køling af limblandingen 15–60 minutter. Pot-life inden for dette interval betragtes som bestået. God (kort) geleringstid kan opveje for pot-life længere end 60 minutter.
Geleringstid	1	Hurtige systemer har geleringstid v. 100° C i vand på 20–40 sekunder. Testen er bestået for geleringstider i intervallet 20–40 sekunder.
Lyd ved droptest	2	En limet gulvprøve droppes fra 1 meters højde ned mod betongulv. Emnet skal lande på bagsiden. Giver emnet en dump lyd eller falder fra hinanden, er limningen ikke ok. Giver emnet en høj skinger lyd, er det godkendt. Skala: 1-3, hvor 3 er bedst. 2 og 3 er bestået, mens 1 ikke er bestået.
Fiberbrud for koldt emne	2	Både varme og kolde emner forsøges delamineret (adskilt) i limfugen med stemmejern. Det afgørende er, om der opnås 80–100 % fiberbrud på kolde emner (kritisk parameter), mens fiberbrud på varme emner ikke er kritisk i sig selv (disse resultater er derfor ikke gengivet i rapporten). Der ses bort fra områder med knaster, da vedhæftningen her typisk er dårlig. Skala: 1-3, hvor 3 er bedst. 2 og 3 er bestået, mens der ved evalueringen 1 foretages en ekspertvurdering af, om det forventes muligt at opnå bedre limning ved optimering af formuleringen.
Screening af formaldehydfrigivelsen fra hærdet lim	1	Beskrevet i nedenstående afsnit. Skala: Højere, samme eller lavere frigivelse af formaldehyd fra hærdet clear cast. Kun lavere frigivelse accepteres.

^a Hver parameter blev vurderet enkeltvis, mens evaluering af overordnet teknisk potentiale, og dermed om scavengersystemet kunne overføres til følgende fase, blev foretaget ved samlet at evaluere resultaterne og mulighederne for at justere for evt. dårlige resultater på enkeltparametre fx ved reformulering/optimering i udviklingsfasen

Udvikling af metode til screening for formaldehydfrigivelse

Metoden til screening af frigivelse af formaldehyd blev udviklet med basis i at være et effektivt værktøj i den tekniske screening, dvs. den skulle være relativt hurtig og billig. Præcisionen og detektionsgrænsen var af lavere prioritet, idet det vigtige var at screene frem for at finde absolutte værdier for frigivelsen, dvs. det var vigtigt at kunne sammenligne to eller gerne flere clear casts. Dette viste sig dog også at være udfordrende, idet frigivelsen af formaldehyd fra lavformaldehydlimen var så lav, at det, med den udviklede screeningsmetode, var svært at påvise en forskel i frigivelsen af formaldehyd mellem en clear cast af lavformaldehydlimen og en clear cast af lavformaldehydlimen tilsat scavenger (se FIGUR 3, lavformaldehydlim).



FIGUR 3. Formaldehydfrigivelse fra clear casts af lavformaldehydlim og standard UF-lim. For hver af de to lime er fremstillet tre variationer: Ét clear cast tilsat scavengersystem B (rød), ét clear cast tilsat scavengersystem F (grøn) og ét clear cast uden scavenger ('ingen', blå) (se yderligere om de to specifikke systemer i afsnit 3.3.2). Frigivelsen af formaldehyd er angivet i ppm pr. gram clear cast til et givet tidspunkt.

For bedre at kunne observere scavengereffekter fra udvalgte additiver blev screeningsanalysen i stedet udført på clear casts baseret på standard UF-lim, som har et formaldehydniveau på 0,35 % mod 0,08-0,09 for lavformaldehydlimen. Det højere niveau af formaldehyd gør det lettere at detektere eventuelle scavengereffekter for de udvalgte additiver med screeningsanalysen. Der arbejdes med antagelsen om, at eventuelle scavengereffekter vil kunne overføres til lavformaldehydlimen, men at den faktuelle effekt vil skulle måles med standardiserede metoder, som er optimeret til præcision og nøjagtighed frem for hastighed og højt gennemløb.

Med standard UF-lim kunne der med screeningsmetoden observeres tilstrækkeligt høje niveauer af formaldehyd og forskelle i formaldehydfrigivelsen fra clear casts med og uden scavenger (system F, se yderligere om scavengersystemerne i afsnit 3.3.2) til, at scavengereffekten kunne evalueres (se FIGUR 3, standard UF-lim).

Baseret på ovenstående blev de efterfølgende screeninger af formaldehydfrigivelsen foretaget ved at anvende standard UF-lim ud fra den understøttede antagelse om, at hvis en scavenger kan reducere frigivelsen i disse, vil effekten også gøre sig gældende i lavformaldehydlim.

Beskrivelse af metode

For at screene frigivelse af formaldehyd blev der udviklet et testkammersystem, hvor formaldehydniveauet monitoreres vha. en LumaSense Innova 1409 gasmåler. Systemet (se FIGUR 4) består af seks testkamre med hver sit udtag til monitorering af formaldehydniveauet, der derved forhindrer kontaminering fra andre kamre. Hvert kammer tilføres trykluft med kontrolleret

luftfugtighed og tryk. Disse bestemmes indledningsvist, og luftfugtigheden monitoreres under forsøget.



FIGUR 4. Forsøgsopstilling til test af frigivelse af formaldehyd hos Teknologisk Institut.

Ved hver screening blev formaldehydniveaet målt, dels fra to referenceprøver (clear cast af standard UF-lim som intern reference), dels fra to scavengers, begge i dobbeltbestemmelse. Formaldehydniveaet, dvs. frigivelsen, blev monitoreret i 24 timer.

3.3.2 Resultater af laboratoriescreening og produktudvikling

22 kandidater blev undersøgt jf. testprogrammet, og baseret på de samlede resultater af tests i laboratoriescreeningen blev det fundet, at scavengerpotentialer var højest ved tilsætning af system D, F, L (alle er polysakkarider) og P (polyetheramid) til hærdere. Disse viste de bedste tekniske resultater blandt alle kandidaterne målt på tværs af alle tests og levede alle op til de tekniske krav for den næste stop/go gate (defineret ved testparametrene beskrevet i TABEL 6). Disse fire stoffer blev derfor videreført til produktudvikling, herunder også en dybere evaluering af miljø- og sundhedsegenskaber i de anvendte koncentrationer jf. metoden beskrevet i afsnit 2.2.2.

Produktudviklingen bestod i at udvikle den bedst mulige formulering, dvs. formuleringen med de rette egenskaber primært beskrevet ved parametrene i testprogrammet. Testprogrammet fra laboratoriescreeningen var derfor stadig relevant for at sikre enten bevaring eller forbedring af de kritiske egenskaber af både våd formulering og hærdet lim (TABEL 5), når fx koncentrationen af scavengers blev ændret med det formål at minimere frigivelsen af formaldehyd fra hærdet lim. Derudover blev formuleringen optimeret for at forbedre øvrige egenskaber, fx for at mindske skumdannelse, sikre øget stabilitet, regulere pH og viskositet yderligere, forbedre hærdetiden mv.

I TABEL 6 er illustreret resultater for udvalgte parametre for kandidater i testprogrammet til laboratoriescreening og produktudvikling.

TABEL 6. Udsnit af evalueringsresultater fra laboratoriescreening og produktudvikling. Evaluering/skalaer beskrevet i TABEL 5.

System, type	Indhold	pH-værdi af hærder	Viskositet af hærder ved Brookfieldtest	Viskositet af hærder ved håndrøring	Observationer ved blanding af hærder og scavenger	Pot-life, lim-/hærder blanding (ca. min)	Gel-tid #1 (s)	Gel-tid #2 (s)	Gel-tid #3 (s)	Lyd ved droptest (1-3)	Limfuge: Negl-test og udseende (1-3)	Fiberbrud, koldt emne (1-3)	Frigivelse af formaldehyd fra lavformaldehydlim ^a	Frigivelse af formaldehyd fra standard UF-lim ^b
Standard UF-lim	0 %	1,67		Bestået	Reference			27	31	3	3		Reference	Reference
A, - ^c	5 %	1,62		Bestået	Syrlig/bitter lugt (eddikeagtig). Gelerer i starten, men blandes fint.					3	3			
B, - ^c	5 %	1,51		Bestået	Grynet og brunlig farve					3	3		Samme	Samme
C, silan	5 %	2,09		Bestået	Gelerer i starten, blander fint					2	2			
D1, polysakkarid	5 %	1,56	1446	Bestået			26			3	3	3	Samme	Lavere
D2, polysakkarid	27 %	2,22	9300	Bestået		36	28	29	29	3	3	2		Lavere
D3, polysakkarid	30 %	2,06	12240	Bestået		30	28	28	28	3	3	3	Samme	Lavere
E, polysakkarid	3 %	2,49	10260	Bestået		63	32	32	30	3	3	3		Lavere
F1, polysakkarid	5 %	2,48	19140	Bestået	Meget tyk, vil være besværlig i produktion	31	30	31	30	3	3	1	Samme	Lavere
F2, polysakkarid	2,5 %	2,51	6930	Bestået	Ret tyk, men kan håndteres	38	30	30	30	3	3	3	Samme	Lavere
G, uorganisk salt	5 %			Bestået						3	3	3		Højere
H, polysakkarid	5 %												Samme	Højere
I, polysakkarid	5 %												Samme	Højere
J ^d , silikat	8,25 %	1,94	2982	Bestået		18	28	27	28	2	3	3		Samme
K ^d , silikat	8,25 %	1,97	1776	Bestået		17	27	27	27	3	3	3		Lavere
L1 polysakkarid	10 %	2,09	3876	Bestået		27	29			3	3	3		Lavere
L2 polysakkarid	15 %	2,03	5064	Bestået		28	29			3	3	3		Samme
L3 polysakkarid	20 %	2,00	6780	Bestået		29	29			3	3	3		Lavere
M, uorganisk salt	5 %									3	1	1		
N, urea-derivat	5 %												Samme	Samme
O, - ^c	5 %												Samme	Højere
P1, polyetheramid	5 %	2,76	1386	Bestået		ca. 70	31	31	31	2	2	3	Samme	Lavere

System, type	Indhold	pH-værdi af hærdere	Viskositet af hærdere ved Brookfieldtest	Viskositet af hærdere ved håndrøring	Observationer ved blanding af hærdere og scavenger	Pot-life, lim-/hærdere blanding (ca. min)	Gel-tid #1 (s)	Gel-tid #2 (s)	Gel-tid #3 (s)	Lyd ved droptest (1-3)	Limfuge: Negl-test og udseende (1-3)	Fiberbrud, koldt emne (1-3)	Frigivelse af formaldehyd fra lavformaldehydlim ^a	Frigivelse af formaldehyd fra standard UF-lim ^b
P2, polyetheramid	2,5 %	2,4	2112	Bestået	Let at blande	43	33	32	32	3	3	3	Samme	Lavere
Q, silikat	8 %			Bestået	Bruges allerede i anden type. Kan inddrages senere, hvis der er behov for andre typer silikat									
R, silikat	8 %			Ikke bestået	Lagdeling									
S, silikat	8 %			Ikke bestået	Lagdeling									
T, silikat	8 %			Bestået	Tyk, men blandbar. Kan inddrages senere, hvis der er behov for andre typer silikat									
U, silikat	8 %			Bestået	Fortykkende effekt, men godkendt. Kan inddrages senere, hvis der er behov for andre typer silikat									
V, silikat	8 %			Ikke bestået	Lagdeling									

^a højere, samme eller lavere niveau sammenlignet med referencesystemet, dvs. lavformaldehydlim uden scavenger

^b højere, samme eller lavere niveau sammenlignet med referencesystemet, dvs. standard UF-lim uden scavenger

^c kan ikke tilskrives en i denne sammenhæng relevant overordnet gruppe

^d eksisterende in-house prototype hos PKI Supply

I TABEL 7 opsummeres evalueringerne af de fire scavengersystemer, som blev ført videre til produktudvikling (scavenger F og P).

TABEL 7. Opsummering af performance og specifikationer for de fire bedste scavengerkandidater behandlet i produktudviklingsfasen.

	Teknisk performance	Relativ pris^b og marked	Miljø og sundhed
Scavenger-system	> 20 % reduceret frigivelse af formaldehyd^a		
D polysakkarid	✓	Prisindex 10 Kommercielt tilgængeligt produkt	Blanding af to kendte CAS-nr., begge er ikke klassificeret og har ingen faresætninger. Ikke på nogen af de gennemgåede lister ^c
L polysakkarid	✓	Prisindex 10 Kommercielt tilgængeligt produkt	Kendt CAS-nr., ikke klassificeret og har ingen faresætninger. Ikke på nogen af de gennemgåede lister ^c
F polysakkarid	✓	Prisindex fra 100 Kommercielt tilgængeligt produkt	Kendt CAS-nr., ikke klassificeret og har ingen faresætninger. Ikke på nogen af de gennemgåede lister ^c
P polyetheramid	✓	Prisindex 10–15 Kommercielt tilgængeligt produkt	CAS-nr. ikke kendt, derfor kun information fra leverandørens sikkerhedsdatablad for produktet. Angivet som ikke klassificeret eller mærket jf. CLP: Evalueret ift. alle sundhedsfarer jf. metoder beskrevet i CLP med undtagelse af enkelte informationer. Ingen farer identificeret. Evalueret ift. økotoxikologi jf. metoder beskrevet i CLP med undtagelse af enkelte informationer. Overordnet evaluering: Ingen mærkning for 'Miljøfare'. Dog er angivet flere steder, at data mangler. Angivet, at der ikke er persistente eller meget persistente stoffer.

^a Estimeret reduktion baseret på screeningstest jf. metode beskrevet i afsnit 3.3.1

^b Pris angivet som relative priser (index) for de fire systemer, den billigste scavenger med index 10

^c Kandidatlisten, Restriktionslisten, SIN-listen, CoRAP-listen, TEDX-listen og Miljøstyrelsens vejledende liste til selvklassificeringer, se afsnit 2.2.2

Selve screeningsmetoden til bestemmelse af scavengernes effekt på formaldehydfrigivelsen blev optimeret ift. hastighed, men dette blev bl.a. opnået på bekostning af nøjagtighed og præcision. Dette kompromis kan accepteres, fordi mere korrekte værdier bestemmes senere for de bedste scavengers. Den lavere præcision og nøjagtighed gør imidlertid, at der blev fastsat en grænse på mindst 20 % formaldehydreduktion ift. en samtidig kørt referenceprøve bestående af standard UF-lim. Grænsen på mindst 20 % reduceret frigivelse af formaldehyd og bekræftelse af teknisk performance over denne grænse som angivet i TABEL 7 beror på en ekspertvurdering af alle opnåede data. Dette betød, at hvis en scavenger i den anvendte koncentration ikke resulterede i en reduktion >20 % ift. referenceprøven, blev scavengeren betragtet som uegnet.⁹ I nogle tilfælde kan en højere scavengerkoncentration testes for at opnå øget reduktion af frigivelse, såfremt dette stadig blev vurderet industrielt anvendeligt.

⁹ Data fremgår ikke af rapporten, da fortolkning af screeningsresultaterne kræver stor erfaring med målingerne for sammenligning og vurdering.

Ingen af de fire scavengersystemer er klassificerede eller mærkede ift. problematiske miljø- og sundhedsegenskaber. Der er kendte CAS-numre for de tre systemer D, L og F, og disse systemer blev derfor yderligere undersøgt ved opslag i databaserne listet i afsnit 2.2.2. Her blev det fundet, at ingen af stofferne i de fire scavengersystemer fremgår på nogle af listerne. Dette stemmer overens med både leverandørernes vurdering og projektpartneres vurdering af stoffernes forventede miljø- og sundhedsegenskaber. Mht. scavenger P, angivet som en polyetheramid, var det ikke muligt at få kendskab til CAS-numre i produktet, hvorfor opslag i databaserne ikke var muligt. Informationerne i produktets sikkerhedsdatablad blev gennemgået og vurderet, og uddrag ift. miljø- og sundhedsegenskaber fremgår af TABEL 7. Denne gennemgang viste, at der ikke forventes at være problematiske miljø- og sundhedsegenskaber forbundet med produktet. I sikkerhedsdatabladet er oplyst, at "med undtagelse af særlige informationer er de toksikologiske effekter evalueret jf. metoder beskrevet i CLP" og produktet er specifikt angivet som ikke klassificeret ift. akut oral toksicitet og som ikke værende en irritant ift. hverken ætsende/irritation ved hudkontakt eller øjenskade/-irritation. Tilsvarende er oplyst, at "med undtagelse af særlige informationer er de økotoksikologiske effekter evalueret jf. metoder beskrevet i CLP", og det er specificeret:

- Toksicitet: Der er ikke tilgængelige data, men den overordnede evaluering jf. CLP-kriterierne tilsiger, at produktet ikke skal mærkes som farlig for miljøet
- Persistens og nedbrydelighed: Produktet er ikke let bionedbrydeligt jf. OECD-kriterier
- Bioakkumulering og mobilitet i jord: Ingen tilgængelige data
- PBT/vPvB-vurderinger: Der er ingen PBT- (persistente, bioakkumulative og toksiske) eller vPvB-stoffer (meget persistente og meget bioakkumulative) i produktet
- Andre uønskede virkninger: Produktet indeholder ikke organisk bundet halogen.

Oplysningernes begrænsninger relaterer sig primært til økotoksikologisk effekt. Der er et ønske om at undgå at anvende råvarer mærket som miljøfarligt stof (som beskrevet i afsnit 2.2). Med den baggrund vil det være hensigtsmæssigt at forsøge at indhente yderligere information om produktet fra leverandøren for at understøtte og om muligt udbygge de angivne oplysninger, såfremt scavenger P ønskes anvendt i limen. Produkterne, som limen anvendes i, vurderes desuden at have lav risiko for at ende i naturen/miljøet som produkt eller i form af stoffer fra produktet, da der er tale om indendørs anvendelse og forventes hensigtsmæssig bortskaffelse.

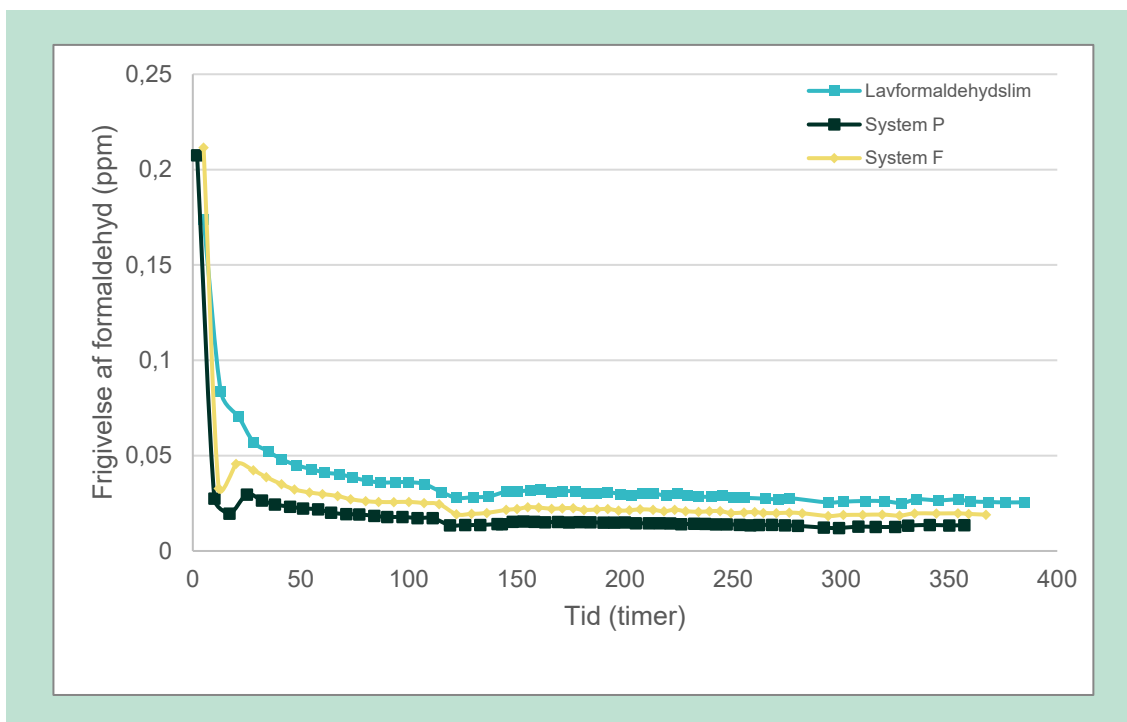
Arbejdet med produktudvikling af prototyper af en ny lim med reduceret frigivelse af formaldehyd fra hærdet lim resulterede i, at de fire kandidater (system F, P, L og D) fra produktudviklingsfasen alle blev vurderet egnede som egentlige prototyper med god performance på alle parametre. To af disse (F og P) blev overført til næste fase, hvor deres performance ift. reduktion af formaldehydfrigivelse blev verificeret. Herefter vil der være behov for at sikre endeligt, at der er tilstrækkelig information om scavenger P til at vurdere denne som sikker nok ift. miljø- og sundhedsegenskaber. Der er ingen baggrund for at forvente problematiske effekter, men der er ikke data fra en uvildig part om produktet. Scavengersystemerne L og D havde den korteste vej til markedet i et produkt, viste god performance og overholdt miljø- og sundhedskriterierne, men udviste ikke nødvendigvis den største reduktion i formaldehyd relativt til tilsatte scavengerkoncentration, hvorfor PKI Supply selv arbejdede videre med disse uden for projektet.

4. Tests af prototyper

4.1 Frigivelse af formaldehyd målt i klimakammertests

For endelig verificering af projektets primære performancemål, formaldehydfrigivelsen, blev de to bedste kandidater (system F og P) testet jf. standardiserede metoder. Hvor der i screeningen og udviklingen blev arbejdet med clear casts af standard UF-lim tilsat scavengers af analyse-mæssige årsager (se afsnit 2.2.2), blev der til verificering af effekten i kammertests i stedet anvendt lavformaldehydlim, som er det faktiske produkt, som det ønskes at reducere frigivelsen af formaldehyd fra.

Projektet bestod i at reducere mængden af formaldehyd, der frigives fra hærdet lim, sammenlignet med mængden, der frigives fra den eksisterende hærdede lavformaldehydlim. For bestemmelse og sammenligning af denne frigivelse blev der udført kammertests jf. EN 717-1¹⁰, idet prøveemnerne udelukkende bestod af clear cast påført i en mængde jf. standarden på en glasplade. Dette tillod udelukkende at evaluere frigivelsen fra den hærdede lim uden baggrund og andre materialer, som kunne forstyrre resultatet. Resultaterne af kammertesten for tre clear casts hhv. uden scavenger (reference af lavformaldehydlim), med 2,5 % tilsat system F og med 2,5 % tilsat system P er illustreret i FIGUR 5.



FIGUR 5. Formaldehydfrigivelse, målt med EN 717-1:2004-metoden, fra opstrøg af lavformaldehydlim og lavformaldehydlim tilsat to forskellige scavengersystemer; F og P (se yderligere om de to systemer i afsnit 3.3.2). Frigivelsen er angivet som ppm formaldehyd frigivet pr. gram clear cast.

Dataene illustreret i FIGUR 5 blev modelleret som en pseudo-andenordensmodel (Ligning 1).

¹⁰ Metode: EN 717-1:2004, reapproved 2014, Wood-based panels - Determination of formaldehyde release - Part 1: Formaldehyde emission by the chamber method

Ligning 1

$$\frac{dq_t}{dt} = k(q_e - q_t)^2,$$

hvor:

q_e er koncentrationen af formaldehyd ved ligevægt (enhed; $[\text{mg}_{\text{formaldehyd}} \cdot (\text{m}^3)^{-1}]$)

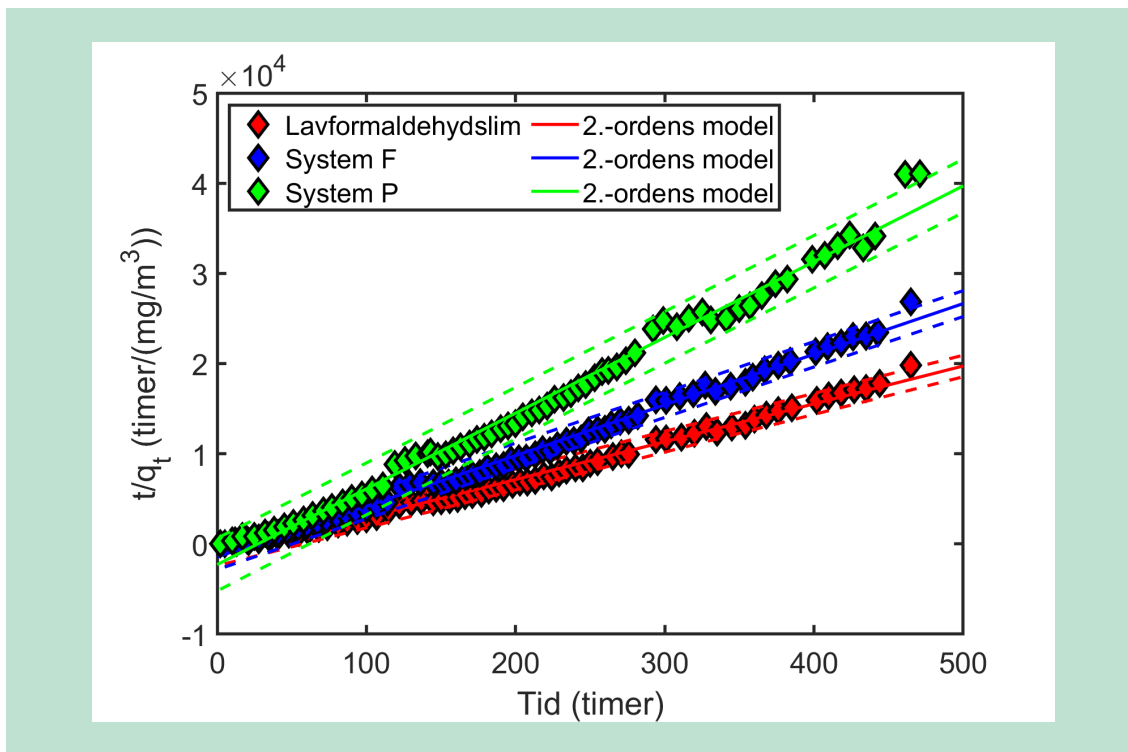
q_t er koncentration af formaldehyd til tiden t (enhed; [timer]) og k er ratekonstanten (enhed; $[\text{m}^3 \cdot (\text{mg}_{\text{formaldehyd}} \cdot \text{timer})^{-1}]$).

Ved at integrere under grænsebetingelserne $t = 0$ til $t = t$ og $q_t = 0$ til $q_t = q_t$ opnås Ligning 2.

Ligning 2

$$\frac{1}{q_e - q_t} = \frac{1}{q_e} + kt \Leftrightarrow \frac{t}{q_t} = \frac{1}{kq_e^2} + \frac{1}{q_e} t$$

Af Ligning 2 kan ses, at hvis data afbildes som $\frac{t}{q_t}(t)$, kan der til plottet fittes en ret linje, og herfra kan q_e bestemmes (FIGUR 6).



FIGUR 6. Modelling af formaldehydfrigivelse baseret på dataene målt med EN 717-1:2004-metoden, på lavformaldehydlim og lavformaldehydlim tilsat to forskellige scavengersystemer: F og P (se yderligere om de to systemer i afsnit 3.3.2).

Baseret på ovenstående modellering blev q_e bestemt for lavformaldehydlim uden scavenger og med system P og F. Niveauet for frigivelse af formaldehyd efter opnåelse af steady state for lavformaldehydlimen blev bestemt til $0,024 \text{ mg} \cdot (\text{m}^3)^{-1}$, og steady state-koncentrationen for lim tilsat hver af de to scavengersystemer blev bestemt til hhv. $0,018 \text{ mg} \cdot (\text{m}^3)^{-1}$ og $0,012 \text{ mg} \cdot (\text{m}^3)^{-1}$ (se også steady state-niveauer af FIGUR 5). Herved blev demonstreret en reduktion af formaldehydfrigivelsen på $25 \pm 3 \%$ og $50 \pm 2 \%$ for henholdsvis scavengersystem F (polysakkarid) og P (polyetheramid) sammenlignet med lavformaldehydlimen.

4.2 Konklusion og perspektivering af projektets resultater

Projektets arbejde resulterede i, at de fire scavengers D, L, F (alle polysakkarider) og P (polyetheramid) demonstrerede lovende performance ift. at give en lim med gode tekniske og procesmæssige egenskaber og samtidig indikerede væsentlig reduktion af frigivelsen af formaldehyd fra hærdet lim (> 20 %) sammenlignet med standard UF-lim og lavformaldehydlim.

Alle fire scavengers er kommercielt tilgængelige, og de tre scavengers D, L og P ligger prismæssigt på samme lave niveau, som kun fordyrer det endelige produkt i mindre grad (1-5 %). Scavenger F er derimod markant dyrere, og den præcist egnede kvalitet og leverandør af produktet vil skulle evalueres for endelig prisvurdering og implementering af et nye produkt.

Mht. miljø- og sundhedsegenskaber af stofferne blev det fundet, at scavenger D, L og F, de tre polysakkarider, ikke gav anledning til bekymring om uønskede egenskaber. Det samme gjaldt for scavenger P, hvor det dog var et opmærksomhedspunkt, at der kun var oplysninger om produktet fra leverandørens side.

De to scavengers D og L (begge polysakkarider), viste gode tekniske egenskaber, reduceret frigivelse af formaldehyd i screeningstests og var billige og let tilgængelige på markedet. De to prototyper af disse havde allerede midt i projektet meget kort til markedet uden behov for et større samarbejde om udviklingen fra prototype til produkt. Disse produkter blev derfor nedprioriteret i projektet, men udviklet og ført på markedet af PKI Supply.

For de to scavengers F (polysakkarid) og P (polyetheramid), som blev udviklet til prototyper, blev der demonstreret en reduceret formaldehydfrigivelse på hhv. 25 ± 3 % og 50 ± 2 % i forhold til lavformaldehydlimen. Der var dermed ingen tvivl om både teknisk performance ift. limegenskaber og formaldehydfrigivelse for begge scavengers, dog viser scavenger P en dobbelt så stor reduktion som scavenger F. For scavenger F var prisen markant højere og vil kræve en indsats for valg af konkret kvalitet og leverandør for implementering. Modsat var der et opmærksomhedspunkt på scavenger P ift. at bekræfte de oplyste miljø- og sundhedsegenskaber, mens prisen på dette produkt var markant lavere. Disse forskelle på prototyper af med hhv. scavenger F og P kan opsummeres som vist i TABEL 8.

TABEL 8. Opsummering af nøgleresultater for de to prototyper med hhv. scavenger F og P.

System	Reduktion af formaldehydfrigivelse fra prototype	Relativ pris	Miljø- og sundhedsegenskaber
Scavenger F	25 ± 3 %	Index 100	Ingen problematiske egenskaber
Scavenger P	50 ± 2 %	Index 10	Ingen problematiske egenskaber, men data udelukkende baseret på leverandør oplysninger

Som opfølgning på de resultater, der blev opnået i projektet, vil en eller to af de fundne scavengers F og P blive indarbejdet i videre formuleringer. Hvilken scavenger, der vælges, afgøres af prioritering af effekt, pris og de data, der måtte kunne opnås om miljø- og sundhedsegenskaber af scavenger P.

Den nyopdagede viden om gode scavengers vil blive indarbejdet i udviklingen af fremtidige hærdersystemer. Projektarbejdets resultater og opbyggede viden vil blive anvendt ikke alene til hærdersystemer til lavformaldehydlim og standard UF-lim, men også til andre limsystemer, hvorfra der frigives formaldehyd efter hærdning. Prototyperne af de hærdersystemer, der er udviklet i projektet, vil gennemgå en række videre laboratorieforsøg, og formuleringerne vil blive optimeret, inden de vil blive præsenteret for først mindre kunder og derefter større. PKI Supply forventer inden for en 2-årig periode at have udbredt løsningen til større kunder.

Sundhedsvenlig trælím

Der bruges lím til at samle møbler, gulve og byggematerialer af træ, og det findes derfor i stort set alle hjem og kontormiljøer. Især urea-formaldehydlím (UF-lím) er udbredt, fordi límten er stærk og holdbar, og der er ingen prismæssigt og teknisk konkurrencedygtige alternativer. UF-límten kan dog også frigive formaldehyd, som kan have skadelige effekter på mennesker, især hvis det ophobes i indemiljøet. Derfor var formålet med dette projekt at udvikle en UF-lím, som frigiver markant mindre formaldehyd efter hærkning.

I projektet blev der udviklet nye prototyper på hærkere til UF-límte. De udviklede límte opnåede en reduceret frigivelse af formaldehyd på henholdsvis 25 ± 3 % og 50 ± 2 %. Denne reduktion blev opnået ved at gennemføre en teknologi- og laboratoriescreening for at identificere teknologier med potentiale til at reducere frigivelsen af formaldehyd fra den hærkede UF-lím og efterfølgende videreudvikle de bedste teknologier til de to prototyper baseret på hver sin scavenger.

Gennem screening og udvikling blev teknologierne løbende vurderet ud fra en række krav i forhold til økonomiske faktorer, markeds- og prísfaktorer, miljø- og sundhedsfaktorer samt tekniske parametre i forhold til proces og performance. Med hensyn til miljø- og sundhedsegenskaber for stofferne gav de mest lovende scavengers ikke anledning til bekymring om uønskede egenskaber, dog med det opmærksomhedspunkt, at der for den ene scavenger kun var oplysninger herom fra leverandøren.



Miljøstyrelsen
Tolderlundsvej 5
5000 Odense C

www.mst.dk