



Miljøministeriet
Miljøstyrelsen

Substitution af solventbaserede lime

MUDP Rapport

Februar 2023

Udgiver: Miljøstyrelsen

Redaktion: Morten Normann-Fyhn

Grafiker/bureau: Teknologisk Institut

Tryk: Teknologisk Institut

Fotos: Teknologisk Institut

ISBN: 978-87-7038-487-2

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

1.	Forord	4
2.	Resumé	5
3.	Forkortelser	6
4.	Introduktion	7
5.	Katekolteknologien	8
6.	Krav fra slutbrugere	9
7.	Udvikling af katekollimsystem	10
7.1	Afsøgning af kemiske muligheder indenfor katekol-teknologien	10
7.2	Kortlægning af markedet for potentielle biobaserede polymerer til katekollim	12
7.3	Udvikling af limsystem baseret på katekolteknologi ud fra biopolymerer	13
7.3.1	Syntese af katekol koblet biopolymer	13
7.3.2	Udvikling af limkoncept	14
7.3.3	Bestandighed af lim	16
8.	Konklusioner omkring katekollim	17
9.	Udvikling af bæredygtig lim baseret på eksisterende teknologier	18
9.1	Kortlægning af markedet for vand- og/eller biobaserede limteknologier	18
9.2	Udvælgelse af teknologier til udvikling	19
9.3	Udvikling af lime til møbelproduktionen hos SLM	20
9.4	Udvikling af lime til skoproduktionen hos Angulus	23
10.	Miljø- og sundhedsvurderinger	25
	Sammenligning af lime - Skoproduktion	25
10.1	25	
10.2	Sammenligning af lime - Møbelproduktion	26
11.	Konklusion	27
12.	Videre arbejde	29
	Bilag 1. Kravspecifikation for udvikling af lim	30

1. Forord

Projektet "Substitution af solventbaserede lime" blev gennemført i perioden fra 1. marts 2020 til 31. august 2022. Miljøstyrelsen har gennem Miljøteknologisk Udviklings- og Demonstrationsprogram (MUDP) støttet projektet økonomisk.

Denne rapport beskriver motivationen for projektet, de anvendte metoder samt de væsentligste resultater opnået igennem projektet. Målet med projektet var at udvikle stærke og effektive ikke-solventbaserede lime særligt med fokus på anvendelse i læderindustrien.

Projektet blev gennemført som et samarbejde mellem Dana Lim A/S, Angulus, Søren Lund Møbler A/S, Aarhus Universitet og Teknologisk Institut. Dana Lim A/S har bidraget med stor erfaring indenfor udvikling, test og fremstilling af lime, mens Aarhus Universitet og Teknologisk Institut har bidraget med kemisk ekspertise og udviklingsarbejde indenfor den grundlæggende kemi. Angulus og Søren Lund Møbler A/S har bidraget med branchespecifik knowhow omkring kravene til lim og udført tests af lime i produktion.

Projektet blev indledt i marts 2020, næsten samtidig med den første store Coronanedlukning af det danske samfund. Pandemien har igennem hele projektperioden lagt en stor begrænsning på projektpartneres muligheder for at mødes fysisk. Fysiske møder blev i størst muligt omfang erstattet af online møder, hvilket skønnes at have indskrænket rammerne for et frugtbart samarbejde partnerne imellem. Desuden var projektet hæmmet af, at adgangen til især Aarhus Universitets laboratorier var meget begrænset i store dele af projektets indledende fase.

Projektledelsen blev varetaget af Simon Frølich (marts 2020 – august 2021) og Morten Normann-Fyhn (august 2021 – august 2022), Teknologisk Institut.

Følgende har bidraget afgørende igennem projektet:

Erik Andersen	Dana Lim A/S
Bo Brehmer	Dana Lim A/S
Rasmus Honoré Nielsen	Dana Lim A/S
Dorte Christensen	Dana Lim A/S
Sebastian Dawe	Angulus
Trine Larsen	Søren Lund Møbler A/S
Henrik Birkedal	Aarhus Universitet
Jeppe Lyngsø	Aarhus Universitet
Yaqing Chen	Aarhus Universitet
Carsten Pedersen	Aarhus Universitet
Simon Frølich	Teknologisk Institut
Maria Barmar Larsen	Teknologisk Institut
Katrine Harpøth Jørgensen	Teknologisk Institut
Morten Normann-Fyhn	Teknologisk Institut

Maria Thestrup Jensen har fulgt projektet på vegne af Miljøstyrelsen.

2. Resumé

Formålet med nærværende projekt er at udvikle en ny, bæredygtig vandbaseret lim tilpasset den danske læderindustri for, at danske læderprodukter kan forblive synonym med bæredygtigt funktionelt design og høj kvalitet.

Projektgruppen besluttede fra begyndelsen at hæve ambitionsniveauet fra kun at fokusere på at udvikle en solventfri lim til også at sigte efter at udvikle en lim baseret på biopolymerer. Det blev vurderet, at kombinationen af de to parametre ville være afgørende for, at limen kunne blive en kommerciel succes.

Udviklingen af limen var fra projektets start baseret på en ny, bioinspireret teknologi (katekolteknologi), som tager udgangspunkt i muslingers evne til at lime sig fast til sten mv. Igennem projektet blev mulighederne i teknologien afsøgt eksperimentelt, og en række forskellige polymerer og andre kemiske tiltag blev testet. Herved lykkedes det at overføre teknologien fra et petrokemisk setup til et system bestående af råvarer fra to naturligt forekommende biopolymerer. Det udviklede limsystem er således baseret på chitosan, der udvindes fra rejeskaller, og alginat, der udvindes fra alger. I projektet udvikledes prototyper på limen med den ønskede styrke. Ved test af limens styrke observeredes brud i læderoverfladen og ikke i selve limen, når to limede læderprøver rives fra hinanden. Forsøgene viste, at det udviklede limsystem har begrænsninger i forhold til vandbestandighed, og samtidig er fremstillingsprocessen endnu ikke moden til industriel implementering i den produktionsform, der anvendes i den relevante limindustri. Udfordringerne med vandbestandigheden skyldes sandsynligvis, at dannelsen af kemiske krydsbindinger mellem de to polymerer ikke sker i tilstrækkelig grad i det udviklede system. Der er derfor behov for yderligere udviklingsarbejde for at nå frem til en fuldt biobaseret industrielt egnet lim baseret på katekolteknologien.

Halvvejs inde i projektet besluttede projektgruppen at justere fokus i projektet, da de nævnte udfordringerne skal løses igennem optimering af den grundlæggende kemi, hvilket primært matcher kompetencer hos Aarhus Universitet og Teknologisk Institut. Det ville med andre ord være vanskeligt at udnytte de på dette tidspunkt tilbageværende ressourcer hos Dana Lim i dette arbejde, da Dana Lims kernekompetencer ligger i limformulering i produkter og samspillet mellem råvarer. Derfor blev det besluttet i stedet at anvende den sidste del af projektet på at afsøge alternative muligheder for at udvikle mere bæredygtige lime ved at videreudvikle på eksisterende limteknologier.

Biobaserede og solventfri limteknologier, der enten allerede findes på markedet, eller som er tæt på at blive introduceret på markedet, blev derfor evalueret med henblik på at vælge de bedst egnede til at opfylde slutbrugernes - Angulus og Søren Lund Møbler - kravspecifikationer. Herefter blev der udviklet lime baseret på de mest lovende af disse teknologier. I forhold til møbelindustrien blev der især arbejdet med en lim baseret på naturlatex. Her blev der udviklet et system, der giver hurtig koagulering af latexlimen ved spraypåføring med det allerede eksisterende produktionsudstyr. Denne lim viser lovende resultater og mangler ved projektafslutningen blot de sidste justeringer og tests, før den kan introduceres på markedet. Til skoindustrien viste det sig vanskeligt at finde en teknologi baseret på biobaserede råvarer, der kan udvikles til at opfylde de omfattende krav til skoproduktion. Derfor blev fokus lagt på at udvikle solvent-fri lim, idet denne industri i dag bruger lime med særdeles sundhedsskadelige opløsningsmidler. Den udvalgte limteknologi hertil er baseret på såkaldt silylmodificeret polymer (SMP). Ved projektafslutningen lever SMP-limene op til hovedparten af Angulus' krav, mens der dog stadig også er uløste udfordringer, bl.a. i forhold til egnethed i Angulus' eksisterende produktionsproces.

3. Forkortelser

SLM	Søren Lund Møbler A/S
DL	Dana Lim
AU	Aarhus Universitet
TI	Teknologisk Institut
DOPA	L-3,4-dihydroxyphenylalanin (levodopa)
ChD	Chitosan koblet med DOPA
IR	Infrarød
UV	Ultraviolet
SMP	Silylmodificeret polymer
PC	Polychloropren
PU	Polyurethan
VOC	Volatile Organic Compound - Flygtige organiske stoffer

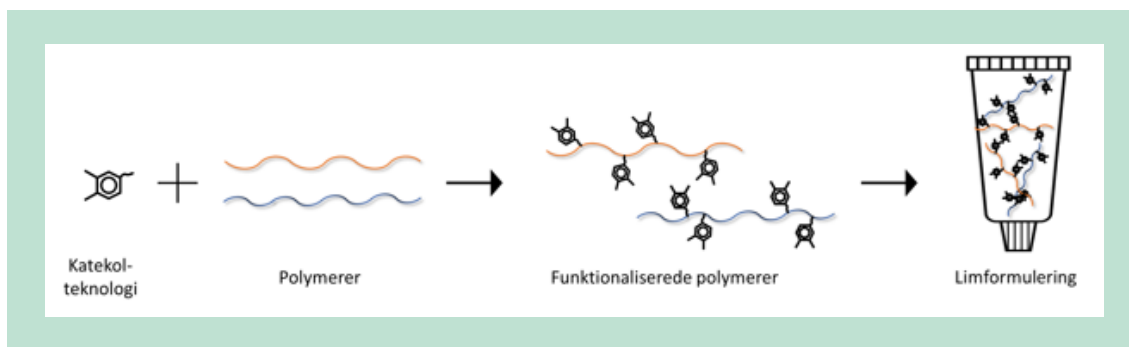
4. Introduktion

Danmark er kendt for funktionalistisk design og håndværk af høj kvalitet. Læder er et nøglemateriale, der anvendes bredt i danske designerprodukter pga. dets bæredygtighed og alsidige egenskaber. Den danske designindustri oplever imidlertid en række udfordringer i produktionen med læder, bl.a. limning af læder til andre materialer. Denne udfordring har været omdrejningspunktet for nærværende projekt.

For at overholde krav til styrke, bestandighed og produktivitet anvendes i dag i stort omfang sundhedsskadelige solventbaserede lime i produktionen af læderprodukter. De vandbaserede lime, der findes på markedet i dag, giver ikke limninger med den nødvendige styrke og kemiske bestandighed til alle applikationer. Samtidig er de eksisterende vandbaserede lime langsomme til at tørre og hærde, hvorfor produktiviteten ofte reduceres ved brug af disse. Brugen af solventbaserede lime i produktion af læderprodukter udgør en sundhedsrisiko i forbindelse med både produktion, transport og brug af produkterne.

Formålet med nærværende projekt er at udvikle en ny, bæredygtig vandbaseret lim tilpasset den danske læderindustri for, at danske læderprodukter kan forblive synonyme med bæredygtigt funktionel design og høj kvalitet.

Udviklingen af limen var i hovedparten af projektet baseret på en ny, bioinspireret teknologi (katekolteknologien), som er baseret på muslingers evne til at lime, se FIGUR 1. Denne teknologi er udviklet og patenteret i Danmark af AU. Den meget gamle teknologi til garvning af læder med garvesyre er i bund og grund baseret på katekolkemi, så der er her et historisk og kemisk match mellem katekolkemi og læder, hvilket gør det særligt interessant at videreudvikle katekolteknologien i forhold til læderprodukter.



FIGUR 1. Schematisk oversigt over, hvordan polymererne først skal funktionaliseres med katekolgrupper, hvorefter der skal udvikles en egentlig limformulering.

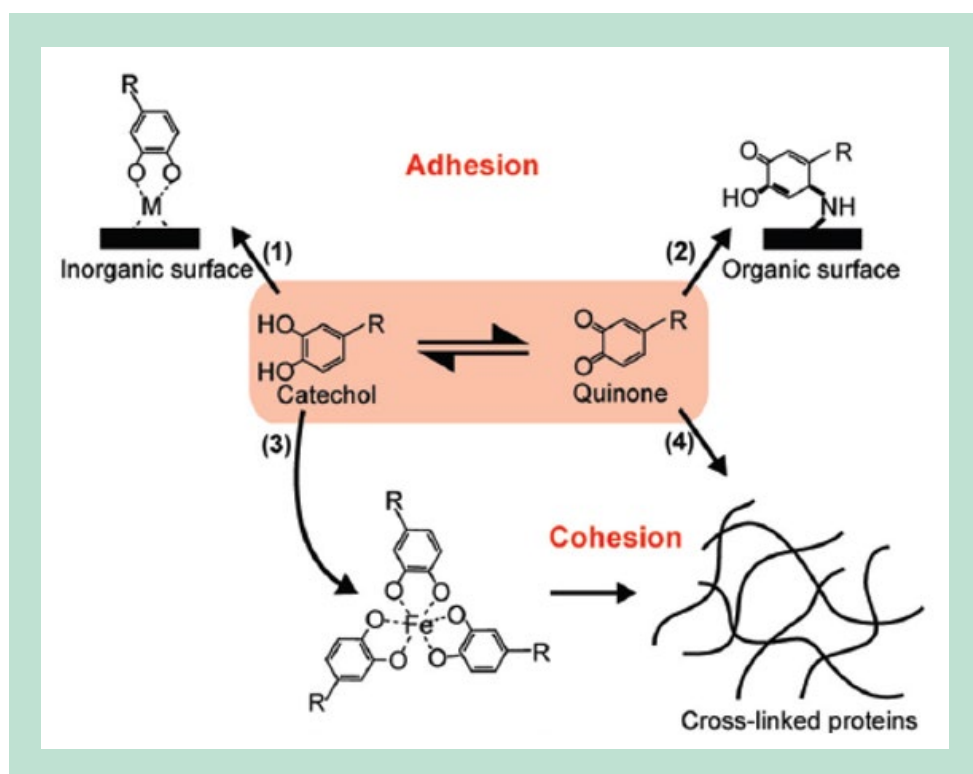
Undervejs i udviklingsarbejdet viste det sig mere tidskrævende end forventet at frembringe en lim baseret på katekolteknologien, der samtidig levede op til de strenge krav til styrke og bestandighed hos slutbrugerne. Derfor blev det besluttet at ændre den teknologiske retning i projektet, således at der i sidste del af projektet blev arbejdet med mere konventionelle teknologier, som f.eks. naturlatex, som udgangspunkt for at udvikle mere bæredygtige lime.

5. Katekolteknologien

Muslingers evne til at lime under barske betingelser i et vandigt miljø med højt saltindhold er blevet undersøgt grundigt gennem flere årtier. Til trods for, at indholdet af katekolforbindelser i muslingers lim længe har været kendt, har det ikke været tilstrækkeligt til at udvikle en ny limteknologi baseret på dette koncept. Henrik Birkedals forskningsgruppe på AU har, som de første i verden, udviklet en ny vej til kontrol af katekolkemi gennem anvendelse af en type komplekse væsker kaldet protoacoacervater. Essensen i innovationen er dannelsen af et flydende 1-komponent-protocoacervat-udgangsstof i vand med langvarig stabilitet og meget højt polymerindhold. Protoacoacervatet består af to polymerer, der, afhængigt af pH, kan være hhv. positivt og negativt ladede (polykation og polyanion) på en række positioner langs polymerkæden. Ved en tilpas ændring af pH vil de to polymerer blive modsat ladet og danne et coacervat, hvilket giver en pludselig og stor stigning i væskens viskositet og giver væsken limegenskaber.

Henrik Birkedals forskningsgruppe på AU har demonstreret, at man ved at injicere et flydende protoacoacervat under vand meget hurtigt kan opnå omdannelse til et forholdsvis fast coacervat induceret af en ændring af pH fra sur til neutral.¹

Polymererne i muslingers lim indeholder de reaktive katekolgrupper, som giver en række kemiske muligheder for krydsbinding af polymererne og for dannelsen af forskellige typer af kemiske bindinger til en lang række materialer, bl.a. læder. Læder indeholder bl.a. aminogruupper, der kan reagere med katekolens oxiderede form quinonen og danne en kovalent binding (se FIGUR 2).



FIGUR 2. Skematisk oversigt over katekolens kemiske muligheder for både at danne kemiske bindinger til overflader og for at danne krydsbinding internt imellem polymerkæder.

¹ <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/admi.202201491>

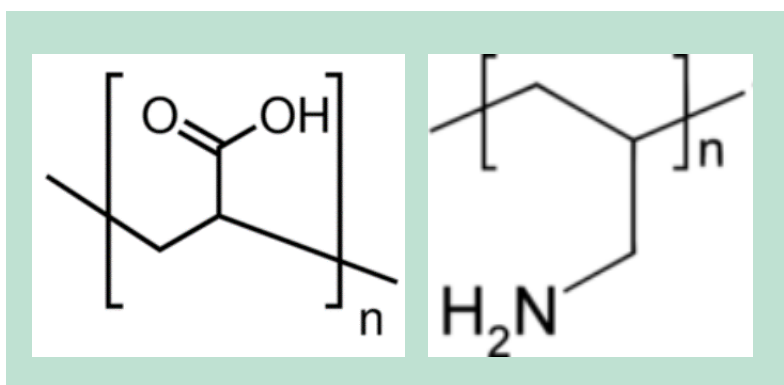
6. Krav fra slutbrugere

For at kunne udvikle lim målrettet anvendelse i læderindustrien blev der udarbejdet detaljerede kravspecifikationer fra både SLM og Angulus, hvor ønsker for den nye lim blev prioriteret ud fra 33 parametre dækkende alt fra limegenskaber til miljø, arbejdsmiljø, håndtering og pris. Ved at sammenholde ønskerne fra de to slutbrugere blev det tydeligt, hvilke parametre der skulle have størst fokus i udviklingsarbejdet (se Bilag 1). Begge virksomheder lagde bl.a. stor vægt på et forbedret arbejdsmiljø for operatørerne i virksomhedernes produktionsafdelinger, men også på den eksterne miljøpåvirkning. Desuden blev det tydeligt, at limen ikke blot skulle kunne lime læder, men også lime til en række andre materialer, der ofte bliver anvendt i kombination med læder. For SLM er især limning af polyurethanskum (PU) en vigtig proces, mens det hos Angulus er vigtigt at kunne lime læder fast på skoens sål, der typisk består af et gummi- eller plastmateriale.

Igennem udarbejdelsen af kravspecifikationerne stod det klart, at det ville være en stor fordel at gå efter et 100 % biobaseret produkt. Dels ville et 100 % biobaseret produkt rent markedsføringsmæssigt have gennemslagskraft til at blive en kommerciel succes, og dels ville det igennem den kommercielle succes også gøre en reel forskel for miljø og arbejdsmiljø ved at erstatte mere skadelige lime i stort volumen. Udfordringerne ved at gå efter et 100 % biobaseret og solventfrit produkt frem for et "kun" delvist biobaseret solventfrit produkt var fra projektets start tydelige, men det blev ikke desto mindre besluttet i projektgruppen, at man ville gå efter dette ultraambitiøse mål.

7. Udvikling af katekollimsystem

I projektet blev det besluttet at forfølge en strategi, hvor AU arbejdede med at afprøve forskellige tilpasningsmuligheder og idéer med udgangspunkt i et velafprøvet system bestående af de syntetiske polymerer polyakrylsyre og polyallylamin (se FIGUR 3). Formålet hermed var at lære "håndtagene" i systemet at kende på en kost-effektiv måde for derefter at overføre erfaringerne herfra til et mere bæredygtigt system. Sideløbende arbejdede TI med at afprøve biobaserede polymerer og overføre teknologien til et system bestående af disse.



FIGUR 3: Polyakrylsyre til venstre og polyallylamin til højre.

7.1 Afsøgning af kemiske muligheder indenfor katekollim-teknologien

For at skabe et overblik over de forskellige kemiske muligheder, der er for at produktudvikle indenfor teknologien, blev der gennemført en række eksperimenter. Disse blev som hovedregel gennemført i det mest gennemprøvede og velkendte polymersystem bestående af polyakrylsyre som polyanion og polyallylamin som polykation (se FIGUR 3).

Arbejdsmetoden bestod i at afprøve en lang række teoretiske muligheder i praksis ved at justere en simpel lim på forskellig vis. Den simple lim bestod af en opløsning af en polyanion og en anden opløsning af en polykation, der blev modificeret på forskellig vis, bl.a. ved hjælp af tilsætningsstoffer. Herefter blev to læderprøver limet sammen med et overlap på 10x10 mm. Læderprøverne blev skåret ud af et stykke læder af typen Genova, Camo, Anilin udleveret af SLM. De limede prøver fik lov at hærde/tørre natten over ved stuetemperatur, hvorefter der blev målt vedhæftningsstyrke ved hjælp af en trætestmaskine, hvor prøverne blev trukket fra hinanden med en hastighed på 1 mm pr. sekund i en "peel"-test. Undersøgelsen blev foretaget som en screening, hvor det blev prioriteret at undersøge mange forskellige parametre, frem for at lave en fuldstændig udtømmende undersøgelse af enkeltparametre. De forskellige parametre, der blev arbejdet med, og de opnåede konklusioner er opsummeret i TABEL 1.

TABEL 1: Oversigt over variable, der er blevet afprøvet i forhold til at identificere parametre med størst potentiale for limudviklingen.

Variabel undersøgt	Parameter afprøvet	Konklusion
Blandingsforhold mellem polykation og polyanion	Forholdet blev varieret fra 3:2 til 2:3	Maksimal vedhæftning ved 1:1-blandingsforhold
Koncentration af polymerer i vand	Forskellige koncentrationer op til 56w% blev testet	Ingen effekt observeret ved at øge over ca. 35w%
Andel aminogrupeer med katekol på polykation	Polyallylamin med hhv. 1,9 %, 3,7 % og 20 % af aminogrupeerne besat med DOPA blev fremstillet og testet ²	Maksimal vedhæftning opnået med 3,7 % aminogrupeer besat
Andre katekoler end DOPA	Gallussyre blev afprøvet	Syntese af polyallylamin med gallussyre gennemført med succes. Giver vedhæftning som med DOPA, men stærkere brunfarvning af lim
Justering af pH, efter lim er påført	Hævning af pH ved tilsætning af 5 µL 5 M natriumhydroxid, når polymeropløsningerne er påført læder, blev afprøvet	Giver tydelig effekt, både visuelt og i form af øget vedhæftningsstyrke
Oxidationsmiddel som aktivator for krydsbinding	Natriumperiodat og enzymerne peroxidase og tyrosinase afprøvet	Giver forringet vedhæftning, idet limen bliver meget stiv og sprød. Dette tyder på, at den ønskede krydsbinding sker, men i for høj grad.
Metalioner som chelatdannere for krydsbinding	AlCl ₃ og FeCl ₃ afprøvet	Giver lavere vedhæftningsstyrke end reference
Andre krydsbindere	Garvesyre (indeholder mange katekolgrupper)	Ingen forbedring af vedhæftningsstyrke
Fyldstof i lim	Silika (fumed) afprøvet, tilsat 5w%	Giver problemer med dannelse af bobler og flager i limlaget samt høj viskositet
Blødgørere i lim	Polyethylenglykol med 3 forskellige molekylvægte blev testet i forskellige koncentrationer. Monopropylenglykol blev også testet	4,6 kDa molekylvægt polyethylenglykol viste den bedste effekt, men blødgøringen var kun marginal
Pre-tørring før limning	Pre-tørring af læderprøver påført polymeropløsninger inden limning	Giver reduceret vedhæftningsstyrke
Mixing vha. statisk mixerrør og dobbeltsprøjte	Opløsninger af hhv. polykation og polyanion blev fyldt i hver sit kammer i en dobbeltsprøjte og påført læderet igennem et statisk mixerrør	Forsøgene gav gode limninger, men coacervatdannelsen sker for hurtigt til, at der opnås nogen egentlig fordel ved at blande komponenterne på denne måde

De vigtigste læringer i undersøgelsen er, at det er nødvendigt med en hurtig justering af pH, et forholdsvis højt polymerindhold og en tilpas koncentration af katekoler på polymeren. Samtidig viser forsøgene med oxidationsmidler, at dette er et effektivt værktøj til at initiere krydsbindingen, men at det skal styres, så limen ikke bliver for sprød. Forsøgene viser også, at det er en udfordring i systemet, at coacervatdannelsen sker momentant, når pH ændrer sig, så det ikke er muligt at flytte den blandede lim frem til der, hvor den skal bruges, inden coacervatet dan-

² Y. Chen, E. Misselwitz, A. H. Agergaard, A. Andersen, C. Pedersen, H. Birkedal* "Self-Forming Double-Crosslinked Hydrogels by the Marriage of Catechols and Enzyme Mimetic Polymers" Chemical Communications. 2022, 58, 6526-6529. DOI: 10.1039/D2CC01290A

nes – åbentiden er for kort. Med de i projektet afsatte ressourcer, var det ikke muligt at foretage yderligere forsøg for at løse denne udfordring, f.eks. ved kontrol af hastigheden af pH-ændringen.

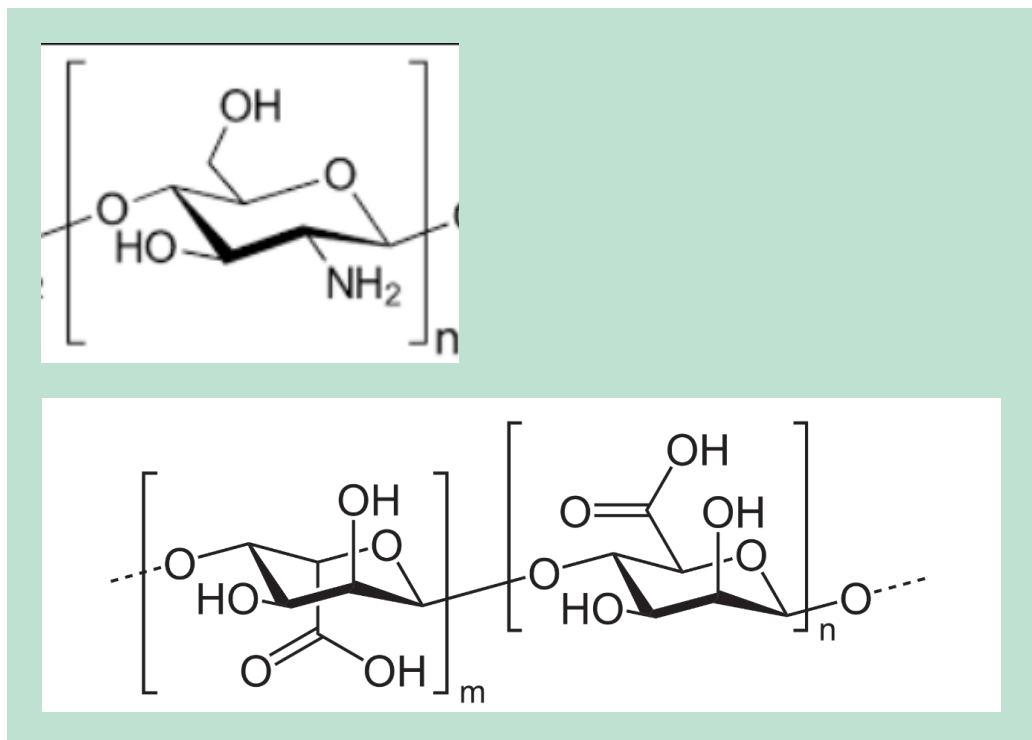
7.2 Kortlægning af markedet for potentielle biobaserede polymerer til katekollim

I det videnskabelige arbejde med katekolteknologien på AU forud for dette projekt blev flere biobaserede polymerer afprøvet, men størstedelen af forskningen blev udført på syntetiske polymerer. For at kunne udvikle en kommerciel, biobaseret lim var det derfor nødvendigt at kortlægge markedet for biobaserede polymerer med de rette funktionaliteter og med tilgængelighed i stor skala. Forudsætningen for at kunne danne coacervater er, at der anvendes én polykation og én polyanion. Polymerer med hhv. amingrupper og organiske syregrupper blev anset som værende mest velegnede, og der blev derfor identificeret en række af disse. Samtidig blev det undersøgt, hvorvidt disse polymerer er tilgængelige på markedet i industrielt relevante mængder. Det viste sig hurtigt, at der findes få polymerer med aminogrupper tilgængeligt, hvorfor chitosan hurtigt blev udvalgt som den foretrukne. Af polyanioner blev en række polymerer hjemtaget og afprøvet undervejs i projektet. Opløseligheden af de forholdsvis store molekyler i vand var en stor udfordring, og dette blev testet som det første. Derfor er en del polyanioner kun blevet testet i begrænset omfang, idet opløseligheden blev vurderet for lav i mange tilfælde. TABEL 2 viser et overblik over polymererne og en kort opsummering af resultaterne.

TABEL 2: Oversigt over biopolymerer, der er blevet undersøgt igennem projektet.

Polykation	Resultater / kommentarer
Chitosan, fødevarergrade, 3 prøver med forskellig molekylvægt, fra Primex, Island	Opløselighed højest med ultralav molekylvægtsgrade. Denne grade blev derfor anvendt primært i udviklingsarbejdet. Opløselighed stiger når coatet med DOPA, her kan opnås 30w% opløsning. Pris ca. 170 DKK/kg
Chitosan, fra Norwegian Chitosan, Norge	Grade med ukendt molekylvægt, lav opløselighed, pris ca. 150 DKK/kg
Chitosan, opløsning, fra Norwegian Chitosan, Norge	Opløsning med 4 w% chitosan i vand. Ikke testet, da der kunne opnås højere koncentration ved selv at fremstille opløsning
Chitosan, kinesisk leverandør	Prøve ikke hjemtaget, pris ca. 90 DKK/kg
Polyanion	Resultater / kommentarer
Alginat, fra Eurogum, Danmark	Opløsning i vand med ca. 6w% er meget højviskøs
Alginat, lav molekylvægt, fra Dupont, Danmark	Opløselighed i vand 10-15w%. Muligt at fremstille 20w% opløsning ved pH 11. Valg som den primære polyanion i udviklingsarbejdet
Pektin, fra CP Kelco, Danmark	Ved blot 3w% dannes gel, ikke egentlig opløsning. Pektin vurderes derfor uegnet
Casein, fra Arla, Danmark	Prøve hjemtaget, aldrig testet
Carrageenan, fra CP Kelco, Danmark	Ved blot 3w% dannes gel, ikke egentlig opløsning. Carrageenan vurderes derfor uegnet
Lignosulfonat, fra Lignostar, Holland	Omkring 10 % er opløselig i vand, vurderet kemisk mindre interessant end Alginat og derfor ikke testet tilbundsgående
Polyglutamat, fra Xi'an Neo Biotech Co., Ltd, Kina	Mere end 50 % er opløselig. Opløsningen er stabil ved både høj og lav pH. Potentielt vanskelig at skaffe i industrielle mængder
Polyaspartat, fra Xi'an Neo Biotech Co., Ltd, Kina	Prøve hjemtaget, aldrig testet. Potentielt vanskelig at skaffe i industrielle mængder

Baseret på arbejdet med de mange polymerer i TABEL 2 blev der undervejs i projektet taget en beslutning om at fokusere arbejdet omkring chitosan som polykation og alginat som polyanion (se FIGUR 4), idet man ved at bruge lavmolekylvægtsvarianter af disse kunne opnå forholdsvis høje opløseligheder.



FIGUR 4. Chitosan øverst. Alginat nederst.

7.3 Udvikling af limsystem baseret på katekolteknologi ud fra biopolymerer

7.3.1 Syntese af katekol koblet biopolymer

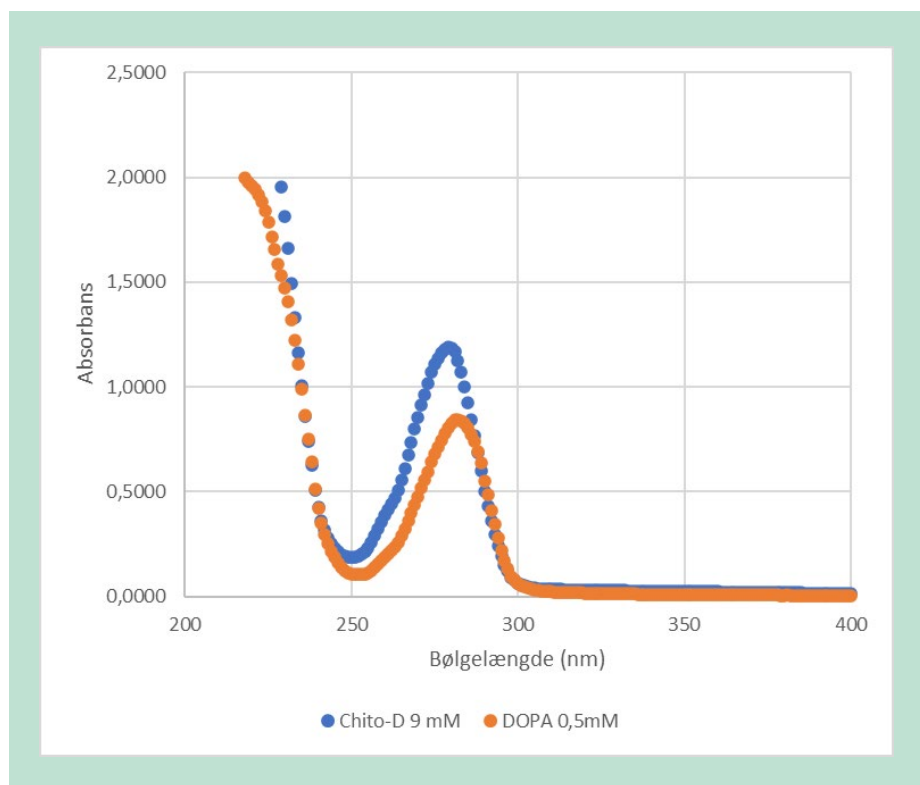
Første skridt i fremstillingen af lim baseret på katekolteknologien består i at koble katekolgrupper på den ene eller begge de polymerer, der arbejdes med. Det blev besluttet først at udføre kobling af 1-3,4-dihydroxyphenylalanin (DOPA), der indeholder en katekolgruppe, på chitosanpolymerer. Denne kemiske syntese blev udført på nedenstående måde, hvilket i store træk svarer til metoden publiceret af Andersen et al.³

Til fremstilling af ca. 3 g chitosan-DOPA (ChD) blev der først opløst 4,2 g DOPA i 470 mL 0,06M saltsyre, hvorefter der blev tilsat 2,8 g chitosan under omrøring. Efter chitosanen var fuldt opløst, blev pH justeret til 6 med natriumhydroxid. Herefter blev først en vandig opløsning af 3,7 g N-hydroxysuccinimide (NHS) og efterfølgende en vandig opløsning af 6,2 g 1-ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl)-carbodiimid (EDC) tilsat. Den dannede opløsning blev skærmet mod lys og ladet omrøre i 21 timer.

Synteseproduktet blev oprenset ved dialyse og frysetørret til et svagt gulligt pulver. Det dannede (ChD) blev analyseret med IR-spektroskopi og UV-absorption. Der blev målt UV-absorption på opløsninger af ChD og på stamopløsninger af ren DOPA. Begge stoffer viste en top i

³ Andersen, A., Krogsgaard, M., & Birkedal, H. (2018). Mussel-Inspired Self-Healing Double-Cross-Linked Hydrogels by Controlled Combination of Metal Coordination and Covalent Cross-Linking. *Biomacromolecules*, 19(5), 1402–1409. <https://doi.org/10.1021/acs.biomac.7b01249>

absorption omkring 280 nm (se FIGUR 5). Ved at sammenholde absorption ved denne bølgelængde med koncentrationen af de to stoffer i prøverne blev andelen af aminogruyper på chitosan tilkøbet DOPA semikvantitativt målt til mellem 3 % og 9 % i de forskellige fremstillinger.



FIGUR 5: UV-absorptionsspektre for stamopløsning af DOPA sammenlignet med opløsning af den fremstillede ChD.

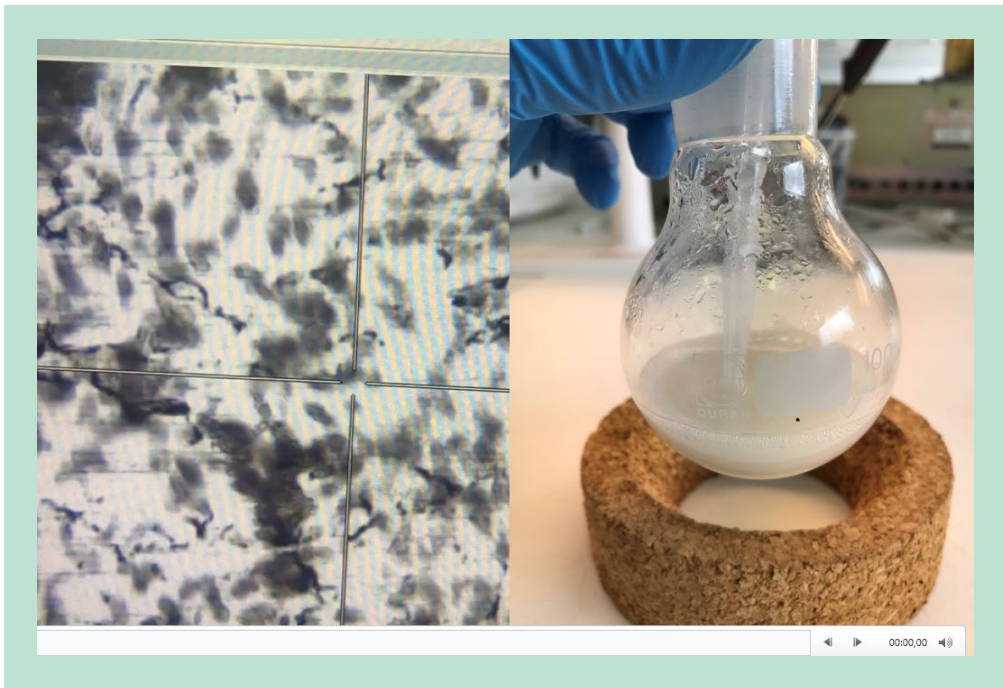
Syntesen forløb forholdsvis uproblematisk og blev i forskellige varianter gennemført fem gange i løbet af projektet for at fremstille materiale til de videre forsøg.

Det blev besluttet kun af koble katekol på polykationen, selvom det ideelt set ville give endnu mere potentiale for krydsbinding og binding til substratet også at koble en katekol på polyanionen. Årsagen hertil er, at syntesen er forholdsvis arbejdskrævende, både ift. udviklingsarbejdet, men i særdeleshed også i forhold til en industriel produktion, hvor dette ville være med til at øge prisen på en færdig lim betragteligt.

7.3.2 Udvikling af limkoncept

I første fase af projektet blev der arbejdet ud fra en strategi om at danne en emulsion af coacervat-"partikler". Dette lykkedes med en blanding af ChD og polyakrylsyre (se FIGUR 6), men det viste sig, at det ved et polymerindhold over ca. 4 % var uhyre vanskeligt at danne coacervatet uden udfældning af store partikler. Det stod derfor hurtigt klart, at denne simple strategi ikke var holdbar.

Årsagen til, at den syntetiske polyakrylsyre blev valgt til de indledende forsøg var, at AU forud for projektet havde dybdegående erfaring med denne polymer, og at man i projektet ikke ønskede at introducere for mange variable på én gang.



FIGUR 6: T.v.: Mikroskopibillede af coacervatpartikler. T.h.: Emulsion af coacervatpartikler.

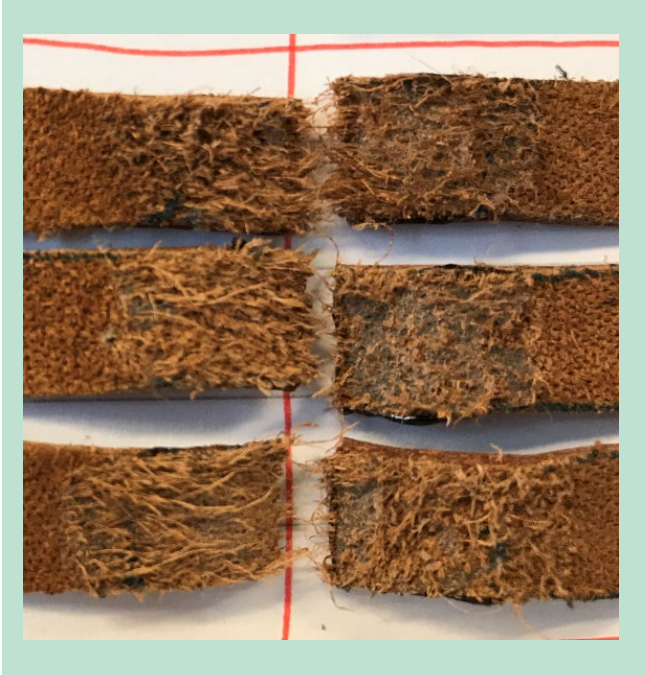
For at undersøge muligheden for at komme højere op i tørstofindhold blev det besluttet at anvende sure protoacervater⁴ med en base som aktivator i et slags 2-komponent-limsystem. Det lykkedes at fremstille et protoacervat med 35 % tørstof bestående af ChD og polyakrylsyre, der lynhurtigt kunne omdannes til coacervat ved tilsætning af en ganske lille mængde base, efter protoacervatet var påført læderprøver. Der blev gennemført en række vedhæftningstests på læderprøver med dette system, hvilket gav gode resultater.

I dette system blev den syntetiske polyakrylsyre udskiftet med den biobaserede alginat. Det viste sig dog vanskeligt at opløse den ønskede høje mængde alginat i vand ved den lave pH i protoacervatopløsningen.

I opløselighedsforsøg viste det sig derimod, at over 20w% alginat kunne opløses ved pH ca. 12. For at udnytte dette blev der derfor introduceret en tredje strategi – en traditionel 2-komponent-tilgang. Her blev ChD opløst ved lav pH og alginat ved høj pH, hvorefter de to komponenter blev påført læderprøver og blandet sammen, således at de ved at neutralisere hinanden kunne danne coacervatet. Med denne metode var det muligt at opnå et gennemsnitligt tørstofindhold på 25 %.

Det er usikkert, om katekolhærdningen, dvs. dannelsen af kovalente bindinger mellem DOPA på ChD og syregrupper på alginat, bliver aktiveret ved denne fremgangsmåde. Dette kræver, at katekolerne bliver oxideret til quinonformen, som vist på FIGUR 2. For at aktivere oxidationsprocessen blev der arbejdet med at tilsætte et oxidationsmiddel, f.eks. natriumperiodat til alginatkomponenten. Herved var det hypotesen, at der ved blanding af de to komponenter både skulle ske coacervatdannelse og samtidig ske en oxidation af ChD's katekoler med efterfølgende krydsbinding af polymererne samt evt. kemisk binding til læderoverfladen. Test af læderprøver (peel test) limet med denne metode gav fortrinsvis cohesivt brud i læderoverfladen (læderet går i stykker, frem for at limen fejler) (se FIGUR 7) og en vedhæftningsstyrke sammenlignelig med kommercielle lime anvendt af ANGULUS.

⁴ <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/admi.202201491>



FIGUR 7. Prøver efter træktest, der viser, hvordan fibre bliver trukket fri af læderet under testen. Prøverne blev limet med 2-komponent-system bestående af ChD og alginat tilsat natriumperiodat.

7.3.3 Bestandighed af lim

Det udviklede limsystem viste således god vedhæftning. Herefter blev vandbestandigheden af limen testet ved at eksponere 4 limede læderprøver for vand. Prøverne blev lagt i vand i 4 døgn ved stuetemperatur. Testen viste, at limen fuldstændig mistede sin styrke ved denne påvirkning.

Hypotesen er, at dette skyldes, at de i forvejen vandopløselige polymerer ikke i tilstrækkelig grad var blevet krydsbundet. Desuden tyder testen på, at der ikke i tilstrækkelig grad er sket kovalent binding til læderoverfladen.

Efterfølgende blev det forsøgt at tune limsystemet til at give en øget krydsbindingsgrad, men denne del af udviklingen var uden succes.

8. Konklusioner omkring katekollim

De kemi-tekniske muligheder i katekolteknologien er blevet undersøgt, og teknologien er blevet overført til et system bestående af biobaserede polymerer med vand som opløsningsmiddel. Det er under disse ambitiøse forudsætninger lykkedes at udvikle et limsystem, der som eksisterende kommercielle lime giver en vedhæftning til læder, der er stærkere end læderoverfladen i sig selv. Perspektiverne for teknologien er derfor fortsat meget lovende, men det udviklede limsystem har fortsat flere udfordringer, som skal løses, før en egentlig kommerciel lim kan formuleres. De vigtigste af disse udfordringer er: 1) Vandbestandigheden skal forbedres, 2) Hærde/tørre-tiden skal reduceres, 3) Flexibilitet skal øges og 4) Produktionsmetoden skal optimeres og videreudvikles mhp. på at reducere omkostninger.

Godt halvvejs inde i projektet blev det af styregruppen vurderet, at det, indenfor projektets rammer, ikke var realistisk at løse alle ovennævnte udfordringer. Dette skyldes, at udfordringerne skal løses igennem optimering af den grundlæggende kemi, hvilket primært matcher med kompetencer hos AU og TI. Det ville med andre ord være vanskeligt at udnytte de på dette tidspunkt tilbageværende ressourcer hos DL i dette arbejde, da DL's kernekompetencer ligger i limformulering i produkter og samspillet mellem råvarer.

9. Udvikling af bæredygtig lim baseret på eksisterende teknologier

Det blev besluttet at forfølge projektets overordnede mål omkring udvikling af mere bæredygtig lim igennem en ny strategi. Her tages der afsæt i eksisterende limteknologier med potentiale til at blive videreudviklet til nye bæredygtige lime. I denne udvikling er det ikke nødvendigvis samme lim, der udvikles til de to applikationer i hhv. møbelindustrien og skoindustrien. Til polsterlime i møbelindustrien fokuseres der på vandbaserede teknologier, der kan anvendes som kontaktlime, og som på nuværende tidspunkt er, eller i nær fremtid kan blive, fremstillet ud fra biobaserede råvarer. Til skoproduktion er det primære mål, at der skal udvikles en ikke-solventbaseret lim med mindre fokus på, hvorvidt der er tale om teknologier, hvor der anvendes biobaserede råvarer. Dette skyldes, at der i skoproduktionen er meget høje krav til, at limene skal kunne modstå stor vandpåvirkning og stor fysisk belastning i sin færdighærdede form.

9.1 Kortlægning af markedet for vand- og/eller biobaserede limteknologier

Markedet for eksisterende limteknologier med potentiale for bæredygtige produkter blev kortlagt med det formål at søge bredt efter anvendelige limteknologier, der kan danne basis for udvikling af de nye lime til hhv. møbelfremstilling og skoproduktion.

Den indledende screening af markedet for relevante limteknologier blev udført i sensommeren 2021, men samtidig er der i hele projektforløbet blevet brugt tid på at undersøge nye muligheder.

Kortlægningen af bæredygtige limingredienser viser, at biobaserede råvarer på markedet kan opdeles i to forskellige kategorier alt efter, hvordan de fremstilles:

Direkte biobaserede råvarer

Her anvendes biobaserede basisråvarer som eneste primære materialestrøm direkte ind i en produktion af en limråvare (f.eks. naturlatex). Disse kan eksempelvis overholde *United States Department of Agriculture's (USDA's) BioPreferred® program* og kan være certificeret af USDA.

Fremstillingen af biobaserede råvarer kan også ske ved anvendelse af biogas via en række kemiske processer. Limen kan bekræftes biobaseret ved hjælp af C14-metoden (ASTM D 6866:2021).

Massebalanceprincippet

Her anvendes en kombineret basisråvarestrøm bestående af både fossile og biobaserede basisråvarer, hvorfra det samme produkt sælges både som et konventionelt produkt og som et biobaseret produkt. Et kendt eksempel på dette er polyethylenplast fremstillet ud fra ethylen, der enten kan være fremstillet ud fra sukkerrør eller ud fra råolie. For at sikre, at der ikke sælges større mængde biobaseret produkt, end der er tilført biobaseret udgangsmateriale, certificeres produkterne af forskellige institutioner, bl.a. *International Sustainability and Carbon Certification (ISCC Plus)*, *REDcert* og *Roundtable on Sustainable Biomaterials (RSB)*

Resultatet af kortlægningen viste, at der for de direkte biobaserede limteknologier findes ganske få, hvoraf naturlatex er klart den mest lovende. Dertil findes lime fremstillet ud fra bl.a. stivelse og soyamel samt teknologier under udvikling, der tager udgangspunkt i bl.a. lignin. Med udgangspunkt i massebalanceprincippet findes der udviklingsprojekter, der sigter mod at fremstille biobaserede og vandbaserede lime ud fra kendte teknologier, som f.eks. ureaformaldehyd, PU-dispersioner og akryldispersioner.

I løbet af projektet har verdens industri været ramt af råvaremangel og generel uro. Det betyder for mange råvareproducenter, at udviklingen af biobaserede produkter er sat på pause. Dette gøres fra producenternes side for at kunne fokusere 100 % på, at den nuværende produktion kan holdes i gang og derved sikre kundernes fortsatte produktion. Desværre betyder det også for dette projekt, at de grønne alternative limingredienser, der var under udvikling, da markedet blev kortlagt, ikke er blevet færdigudviklet inden for projektperioden.

9.2 Udvalgelse af teknologier til udvikling

For kontaktlime til møbelproduktion er det vigtigt, at limen kan sprøjtepåføres, og at den påførte lim kan koagulere og give god vedhæftning nærmest momentant. En lang række polymerdispersionsteknologier blev gennemgået og i sidste ende blev naturlatex og en vandbaseret PU-dispersion udvalgt som de to, der skulle arbejdes med i udviklingen.

Den lim, der anvendes hos SLM i dag, er en polychloroprendispersion (PC). Denne limtype anvendes bredt i møbelindustrien, men der er en tendens til, at den bliver udfaset. Møbelproducenterne ønsker at udfase denne limtype, da der forventeligt i fremtiden kan komme restriktioner på anvendelsen grundet klorindholdet. Samtidig ser råvareproducenterne begrænsede muligheder for, at produktet kan produceres på en bæredygtig måde i fremtiden.

Naturalatex har i mange år været anvendt i møbelindustrien, men kræver, at den påførte lim tørrer lang tid, før limen er klar til, at emnerne kan sammenføjes. I projektet er strategien for udviklingen af en moderne lim baseret på naturlatex at udvikle en aktivator, som kan få naturalatexen til at koagulere hurtigt, så den kan anvendes effektivt i en moderne industriel produktion.

Naturalatexen fremstilles blandt andet i Asien, ved at der skæres en slids i gummitræet, hvorfra træets saft - latexen - opsamles. Naturalatex er således en biobaseret polymer. Latex stabiliseres herefter med f.eks. ammoniak, således at den kan transporteres til anvendelse i produkter over hele verden uden at koagulere.

Det blev besluttet også at arbejde med PU-dispersion som en alternativ teknologi til et nyt limprodukt til møbelindustrien. Dispersionerne indeholder ikke frie isocyanater og giver derfor ikke samme arbejdsmiljømæssige udfordringer som traditionelle 2-komponent-PU-lime. En PU-dispersion kan med additiver formuleres således, at limen kan anvendes i en industriel produktion. Limen anvendes som et 2-komponent-system, hvor en aktivator anvendes til at koagulere limen.

Limninger foretaget med PU-dispensionslime er oftest ganske stabile og ændrer i meget begrænset omfang karakteristika over tid. Limfilmen forbliver i modsætning til naturlatex fleksibel, og farven ændrer sig ikke over tid.

Til udvikling af en solventfri lim til skoproduktion blev der identificeret få velegnede teknologier. Dette skyldes, at sko, ud over læder, er fremstillet af mange forskellige materialer, som er vanskelige at lime, f.eks. gummi og plast. I skoproduktion anvendes i dag i stor stil solventbaserede produkter. Sådanne solventbaserede produkter har langt lettere ved at penetrere overfladen på de anvendte materialer end vandbaserede produkter. DL vurderer derfor, at vandbaserede produkter ikke er velegnede til applikationen, hvorfor blikket blev rettet imod teknologier,

der fungerer helt uden opløsningsmiddel (hverken vand eller organisk solvent), dette gælder bl.a. PU, epoxy, silikone og SMP (silylmodificeret polymer).

Som udgangspunkt for udvikling af en ny, solventfri lim til skoproduktion blev SMP udvalgt som den teknologi, udviklingsarbejdet skulle baseres på. SMP er en velkendt teknologi hos DL, og der er erfaring med gode resultater for limning af både gummi-, læder- og plastikmaterialer. Til gengæld blev epoxy- og PU-teknologierne fravalgt, da de indebærer betydelige arbejdsmiljømæssige udfordringer. Ligeledes blev silikone fravalgt, da denne teknologi typisk giver blødere og svagere lime, end der er behov for i denne applikation.

9.3 Udvikling af lime til møbelproduktionen hos SLM

SLM anvender to typer af vandbaserede PC i deres møbelproduktion: et 1- og et 2-komponent-system. Hovedfokus i udviklingen er at erstatte 2-komponent-systemet, da forbruget her er størst. En stor fordel ved 2-komponent-limsystemet er, at det er meget hurtigt, dvs. det er ikke nødvendigt med tørring inden emner, som ønskes limet, lægges sammen. Et tilsvarende 2-komponent-PC-system fra DL anvendes som reference i forbindelse med udvikling. SLM anvender primært denne lim til limning af PU-skum, hvorfor det er dette materiale, og ikke læder, der har været omdrejningspunkt i udviklingen.

I udvælgelsesprocessen er to teknologier udvalgt som mulige alternativer: naturlatex, fordi den er biobaseret og PU-dispersion, fordi der med stor sandsynlighed på sigt vil kunne skaffes en tilsvarende biobaseret råvare. For at både PU-dispersionen og naturlatexen skal kunne fungere, skal systemerne fremstilles som 2-komponent, så limen påføres sammen med en aktivator, der giver samme hurtige koagulering som for den eksisterende lim.

I udviklingen af aktivatoren til naturlatexen afprøves følgende kemikalier: calciumklorid, calciumnitrat, aluminiumsulfat og citronsyre i forskellige koncentrationer fra 0 % til 20 %. Da citronsyre industrielt fremstilles ved fermentering af sukkeropløsninger, er den biobaseret og dermed den mest oplagte kandidat. I forbindelse med udviklingen blev det konstateret, at et befugtningsmiddel skal tilsættes for at opnå tilfredsstillende befugtning af de overflader, der skal limes. Det overfladeaktive stof tilsættes i koncentrationer fra 0 % til 1,0 %.

I udviklingen af aktivatoren til PU-dispersionen testes citronsyre, calciumchlorid og aluminiumsulfat i forskellige koncentrationer fra 0 % til 20 %.

I forbindelse med forsøgene stod det hurtigt klart, at citronsyre som aktivator til PU-dispersionen ikke fungerer – citronsyren kan ikke aktivere limen i samme omfang som eksempelvis aluminiumsulfat og calciumchlorid. Det skyldes måden, hvorpå en PU-dispersion er stabiliseret.

Tidligt i udviklingsprocessen blev en række produkter afprøvet direkte i produktionsudstyret hos SLM. DL's eget PC-system blev afprøvet som reference og fungerede som forventet som SLM's eksisterende system. Herefter blev naturlatex som 1-komponent afprøvet for at se, om naturlatex i sig selv giver den ønskede vedhæftning. Resultaterne af denne test var gode, men som forventet gav den rene naturlatex en for lang tørretid til, at det kan passe ind i SLM's arbejdsprocesser, hvorved nødvendigheden af en aktivator blev bekræftet.

Det første bud på en PU-dispersion med aktivator blev ligeledes testet. Her viste det sig dog, at limens åbentid var for lang, hvilket betyder, at limen skulle fastholdes i den ønskede position længere end normalt. Behovet for udvikling af en mere effektiv aktivator var derfor tydelig. I forbindelse med udviklingen blev en række forskellige tests gennemført. Alle fremstillede formuleringer blev indledningsvis kontrolleret i forhold til homogenitet, pH, viskositet og lagerstabilitet ved 40° C. For aktivatorformuleringer dog kun i forhold til homogenitet.

Der blev fremstillet en række forskellige aktivatorer, som efterfølgende blev testet sammen med de to limsystemer. I TABEL 3 ses en oversigt over aktivatorerne.

TABEL 3: Oversigt over afprøvede aktivatorformuleringer.

Blanding	1-1	1-2	1-3	1-4	1-4-1	2-1	2-2	3-1	3-2
Citronsyre, granulat	5,0 %	10,0 %	15,0 %	20,0 %	20,0 %	-	-	-	-
CaCl ₂	-	-	-	-	-	1,00 %	3,00 %	-	-
Al ₂ (SO ₄) ₃	-	-	-	-	-	-	-	1,00 %	2,00 %
Vand	95,0 %	90,0 %	85,0 %	80,0 %	79,2 %	99,0 %	97,0 %	99,0 %	98,0 %
Non-ionisk surfactant	-	-	-	-	0,75 %	-	-	-	-
Parmetol SBX*	0,03 %	0,03 %	0,03 %	0,03 %	0,03 %	-	-	-	-
Limsystem	Naturlatex				PUD				
Homogenitet	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK

* Konserveringsmiddel, er nødvendigt på grund af "rester" fra fermenteringsprocessen.

I udviklingsarbejdet blev anvendt naturlatexformuleringen angivet i TABEL 4.

TABEL 4: Naturlatexformulering.

Blanding	4-1
Naturlatex	97,36 %
Antioxidant	1,40 %
PU-fortykkingsmiddel	0,06 %
Vand	1,18 %
Kontrol af homogenitet	OK
pH	9,86
Viskositet, 20° C	4572 mPa*s
Stabilitet, 40° C	God

I udviklingsarbejdet blev der arbejdet med 4 forskellige PU-dispersjoner, som er angivet i TABEL 5.

TABEL 5: PU-dispersionsformulering.

Blanding	5-1	5-2	5-3	5-4
Dispercoll U 84	85	92	87	82
Benzoflex 2088	15	5	10	15
Harpiks dispersion	-	3	3	3
Homogenitet	OK	OK	OK	OK
pH	6,8	6,5	6,5	6,5
Viskositet, 20° C	1.300 mPas	800 mPas	1.200 mPas	1.500 mPas
Stabilitet, 40° C	OK	OK	OK	OK

Efter fremstilling af alle formuleringer blev der gennemført tests med udvalgte kombinationer af lime og aktivatorer med henblik på at identificere de bedste kombinationer (se TABEL 6). I det SLM primært anvender denne type lim til at lime skum, blev det besluttet at teste limene på dette materiale, hvorfor der ikke er blevet testet limning på læder.

TABEL 6: Oversigt over tests for bedømmelse af kombinationer af lim og aktivator.

Test	Formål og procedure
Sprøjtebillede	For at kontrollere om produktet er egnet til sprøjtepåføring, vurderes det visuelt, hvordan limfilmen fordeler sig på overfladen umiddelbart efter sprøjtepåføring. Blandingsforhold justeres vha. sprøjteudstyret under forsøget, således at det bedst mulige sprøjtebillede opnås.
Vedhæftningstest til skum/skum, skum/træfiberplade	Limsystemernes vedhæftningsegenskaber til materialer, som typisk bruges i møbelindustrien, vurderes. Vedhæftningen testes ved, at hærdede limprøver forsøges trukket fra hinanden. Det er her et krav, at prøverne går i stykker i skummet og ikke i limningen. I tilfælde, hvor dette er opfyldt, er resultatet markeret som OK i TABEL 8.
Våd-tack	En limning med store spændinger udføres på skumplade 20X30 cm. Lim påføres ad 3 omgange. Limene påføres først overfladen og foldes midt på. Herefter påføres lim overfladen og foldes midt på. Sidste lag lim påføres. Ved at trykke midt på overfladen med en rørepind kan skummet foldes sidste gang. Hvis limen kan modstå spændingerne ved sidste foldning, har limfugen meget kraftigt våd-tack. Våd-tack vurderes på skala fra 1 til 4, hvor 4=kraftigt, 1 = svagt

TABEL 7: Resultater af indledende tests af lime og aktiveringssystemer.

Lim	4-1	4-1	5-1	5-1	5-2	5-2	5-3	5-3	5-4	5-4
Aktivator	1-4	1-4-1	2-2	3-2	2-2	3-2	2-2	3-2	2-2	3-2
Sprøjtebillede	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK
Vedhæftningstest til:										
skum/skum	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK
skum/træfiberplade	Ikke OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK
Våd-tack	4	4	1	1	4	4	3	3	1	1

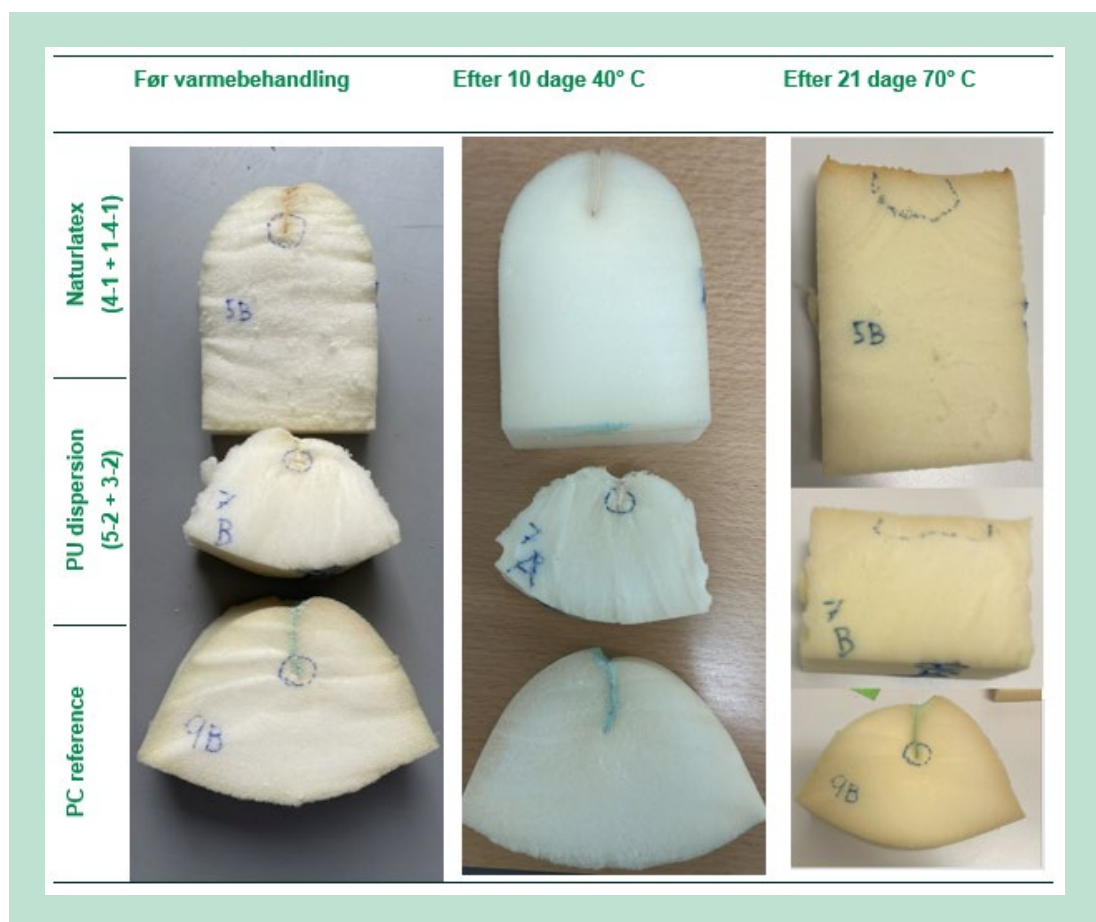
Baseret på testresultaterne vist i TABEL 7 blev naturlatexsystemet 4-1 med citronsyreaktivatoren 1-4-1 udvalgt som én kandidat og PU-dispersionen 5-2 med aluminiumsulfataktivatoren 3-2 som en anden kandidat til at erstatte SLM's eksisterende lim. Det var ikke muligt indenfor projektperioden at afprøve de to kandidater i praksis hos SLM, men da ovenstående forsøg hos DL er foretaget med sprøjteudstyr mv., der er helt tilsvarende det, man bruger hos SLM, forventes det, at begge kandidater fungerer tilfredsstillende i møbelproduktionen.

For at teste ældningsbestandigheden af de forskellige lime blev der gennemført varmeældning af de udviklede lime. Limene blev påført glasplader, og prøver af PU-skum blev limet sammen med limene. De limede skumprøver blev placeret i ovne ved hhv. 40° C i 10 dage og 70° C i 21 dage. Glaspladerne blev alle eksponeret i ovn ved 70° C i 21 dage. Alle prøver blev efterfølgende vurderet visuelt og i optisk mikroskop. Resultaterne af ældningen af lim på glasplader er opsummeret i TABEL 8.

TABEL 8: Resultater af ældning af lime på glasplader ved 70° C i 21 dage vurderet visuelt og i optisk mikroskop.

Lim	Konklusion på ældning på glasplader
Naturalatex (4-1 + 1-4-1)	Tydelig gulfarvning, struktur uændret
PU-dispersion (5-2 + 3-2)	Ingen farveændring, ændring til mere jævn struktur
PC-reference	Svag gulfarvning, struktur uændret

På fotos i FIGUR 8 ses resultatet af ældning på skumprøver limet med de to udviklede lime samt en PC-reference, der svarer til den eksisterende lim anvendt hos SLM. Det ses, at de udviklede lime efter 10 dage ved 40° C stadig binder skumprøverne sammen. Til gengæld har limene sluppet efter varmeældning ved 70° C i 21 dage. Det kan diskuteres, hvorvidt testen ved 70° C er for voldsom, idet denne temperatur ikke typisk nås under brug af møbler.



FIGUR 8. Fotos af skumprøver ældet ved hhv. 40° C i 10 dage og 70° C i 21 dage af de to udviklede lime og den eksisterende lim.

9.4 Udvikling af lime til skoproduktionen hos Angulus

I screeningsprocessen for at finde alternative lime til solventbaserede produkter blev det valgt at teste SMP-teknologien. DL har stor erfaring med teknologien, og sandsynligheden for at opnå en meget bestandig limfuge er stor. F.eks. anvendes SMP-teknologien i stor udstrækning til fuger omkring vinduer, der udsættes for vejr og vind. Som udgangspunkt er SMP et meget fleksibelt materiale, der dog også kan formuleres, så det hærdet op til en relativt hård lim. SMP hæfter normalt godt på en lang række materialer.

To af DL's eksisterende SMP-lime blev vurderet velegnede til applikationen i sko, hvorfor disse blev testet ved limning af en række typiske materialer anvendt i Angulus' produktion. Testen viste, at de to lime begge har god vedhæftning til læder, tekstil, kunststof og kunstlæder. Dog viste forsøget, at de begge har meget dårlig vedhæftning til naturgummi (se TABEL 9).

TABEL 9: Oversigt over vedhæftning opnået med DL's to udvalgte SMP-lime på forskellige materialer anvendt hos Angulus.

SMP-lim	Læder	Tekstil	Kunststof	Kunstlæder	Naturgummi
Liquid Hybrid 272	God	God	God	God	Dårlig
Liquid Hybrid 528	God	God	God	God	Dårlig

Naturgummi anvendes ofte til skoens sål, mens de øvrige materialer anvendes til overskoen, hvorfor det er af afgørende betydning, at der opnås god vedhæftning til naturgummi. DL vurderer, at det er teknisk muligt at udvikle en SMP-lim, der kan hæfte på naturgummi, men det har desværre ikke været muligt at gennemføre dette indenfor projektets tidsramme.

10. Miljø- og sundhedsvurderinger

Anvendelse af opløsningsmiddelbaserede produkter stiller meget store krav til udsugning på produktionsstedet, da selv små mængder giver et dårligt arbejdsmiljø ved indånding. Derudover er udledningen af flygtige organiske forbindelser (VOC) et miljøproblem i sig selv. Derfor har substitution af solventbaserede lime været hovedmålet med projektet. Sekundært er der også i høj grad blevet arbejdet med udvikling af biobaserede lime, da forbrug af ikke-fornybare ressourcer ligeledes er en af tidens store miljøudfordringer.

I dette afsnit vurderes miljø- og sundhedseffekter af de eksisterende produkter, der anvendes i industrien, og produkterne sammenlignes derefter med de udviklede alternativer.

Den lim, der blev udviklet baseret på katekolteknologien, er fortsat et stykke fra at blive til et kommercielt produkt, og der vil skulle tilrettes i formuleringen, for at dette vil kunne ske. Derfor er denne lim ikke medtaget i miljøvurderingen.

10.1 Sammenligning af lime - Skoproduktion

En række af de lime, der typisk anvendes i skoproduktion, er solventbaserede med de deraf afledte udfordringer i forhold til VOC-udledning og arbejdsmiljø i produktionen. I sidste del af projektet er der blevet arbejdet med fokus på at erstatte denne type lime med lime af SMP-typen, der ikke indeholder opløsningsmidler. Limninger i sko er dog meget udfordrende, idet der anvendes en række forskellige materialer, og samtidig stilles der store krav til bl.a. vedhæftningsstyrke og vandbestandighed. De undersøgte SMP-alternativer lever ved projektets afslutning ikke op til alle krav og kan ikke direkte implementeres i skoproduktion uden videreudvikling. Miljøforhold relateret til de SMP-lime, der specifikt er arbejdet med i projektet, er oplyst i TABEL 10.

TABEL 10: Miljømæssige forhold for undersøgte lime som erstatning for lime i skoproduktion.

Produkt	Produkttype	CLP-piktogram	H-sætninger	VOC-indhold	Biobaseret indhold % ekskl. vand
Liquid Hybrid 272	SMP-baseret	-	EUH208	<3 % (Flygtige stoffer reagerer kemisk ved hærdning = begrænset emission)	0 %
Liquid Hybrid 528	SMP-baseret	-	EUH208	<3 % (Flygtige stoffer reagerer kemisk ved hærdning = begrænset emission)	0 %

De alternative lime indeholder ikke stoffer, der skal markeres med faresymboler. Derudover er indholdet af flygtige organiske stoffer lavt (<3 %), og disse forventes i øvrigt at indgå i hærdningsreaktionen, hvilket binder stofferne til limen og reducerer emissionen.

Det har ikke været muligt at udvikle biobaserede alternativer til den krævende anvendelse i skoproduktionen.

10.2 Sammenligning af lime - Møbelproduktion


De oprindelige lime hos SLM ønskes primært udskiftet, fordi de er fossilt baserede. Der søges i stedet et alternativ, som er biobaseret og dermed mere miljøvenligt i forhold til ressourceudnyttelse. Derudover er den eksisterende lim en PC, som forventes at blive begrænset i EU-lovgivning indenfor overskuelig fremtid pga. indhold af chlor. De fleste leverandører selvklassificerer PC som STOT RE 2; H373: "Kan forårsage organskader ved længerevarende eller gentagen eksponering". I TABEL 11 opsummeres de miljømæssige forhold omkring det eksisterende limsystem, der anvendes hos SLM.

TABEL 11: Oversigt over de miljømæssige forhold for SLM's eksisterende lime.

Produkt	Produkttype	CLP-piktogram	H-sætninger	VOC-indhold	Biobaseret indhold % ekskl. vand
Sababond 3511 og Saba Activator 3101 (10:1)	Polychloropren 1,13 % styrenated diphenylamin aktiveret med citronsyre	-	-	0,01 %	Ca. 9 % (fra citronsyre)

De udviklede lime til erstatning af SLM's eksisterende lime kan ses i TABEL 12.

TABEL 12: Miljømæssige forhold for udviklede lime som erstatning for lime hos SLM.

Produkt	Produkttype	CLP-piktogram	H-sætninger	VOC-indhold	Biobaseret indhold % ekskl. vand
Naturlatex (4-1 + 1-4-1)	Naturlatex med citronsyrebase-rett aktivator		Eye Irrit. 2: H319	- (<0,2 % ammoniak)	Ca. 100 %
PU-dispersion (5-2 + 3-2)	Polyurethan dispersion (PUD) med aluminiumsulfat-aktivator	-	EUH208	<1 % (acetone)	P.t. 0 % (forventet 100 % på sigt)

Både naturlatexlimen og PU-dispersionslimen er chlorfrie. Derudover er naturlatexlimen 100 % biobaseret. PU-dispersionslimen forventes i fremtiden at kunne fremstilles på baggrund af biobaserede råvarer frem for fossilt baserede råvarer. Naturlatexen er markeret med H318: "Forårsager alvorlig øjenskade", da den er lettere basisk. Håndtering af dette produkt hos SLM vil derfor skulle ske med brug af øjenværn i form af beskyttelsesbriller, ansigtsskærme eller masker.

11. Konklusion

De kemi-tekniske muligheder i katekolteknologien er blevet undersøgt, og teknologien er blevet overført til et system bestående af biobaserede polymerer med vand som opløsningsmiddel. Det er under disse ambitiøse forudsætninger lykkedes at udvikle et limsystem, der som eksisterende kommercielle lime, giver en vedhæftning til læder, der er stærkere end læderoverfladen i sig selv. Det udviklede limsystem består af en sur (pH ca. 3) opløsning af chitosanpolymer, hvorpå der er koblet L-DOPA, og en basisk opløsning (pH ca. 11) af alginat tilsat natriumperiodat som oxidationsmiddel. De to opløsninger påføres hver sit af de materialer, der skal limes, hvorefter de to materialer sammen presses.

Det udviklede limsystem har fortsat flere udfordringer, som skal løses, før en egentlig kommerciel lim kan formuleres. De vigtigste af disse udfordringer er: 1) Vandbestandigheden skal forbedres markant, 2) Hærdetiden skal reduceres og 3) Produktionsmetoden skal optimeres og videreudvikles mhp. på at reducere omkostninger.

Arbejdet med at udvikle nye lime baseret på mere konventionelle polymerteknologier blev gjort med særligt fokus på applikationen hos de to slutbrugere i projektet, Søren Lund Møbler (SLM) og Angulus. For at imødekomme de forskellige applikationer hos de to blev der udviklet separate løsninger, bl.a. er limning af PU-skum vigtigere for SLM end limning af læder.

Til SLM lykkedes det at udvikle en naturlatexbaseret lim til limning af PU-skum, der kan aktiveres med en citronsyrebaseret aktivator, og som fungerer meget lig den polychloroprenbaserede lim, der anvendes i dag. Limen kan anvendes direkte i SLM's eksisterende udstyr og giver hurtig koagulering tilsvarende den eksisterende løsning. Limen er næsten 100 % biobaseret. Ved varmeældning viser naturlatexlimen lavere bestandighed end den eksisterende løsning, og det skal vurderes, om dette er acceptabelt. Som alternativ blev der udviklet en PU-dispersionslim, som også viser gode egenskaber, men som først på et senere tidspunkt formodentligt vil kunne fremstilles ud fra biobaserede råvarer.

Til Angulus blev der arbejdet med lime baseret på en silylmodificeret polymer (SMP), der er solventfri. Forsøgene viser, at SMP-limene binder godt til alle materialer, der er vigtige i Angulus produkt, bortset fra naturgummi, der ofte anvendes til skoens såler. Det har ikke været muligt at løse dette indenfor projektet. Desuden kan en SMP-lim ikke anvendes direkte i Angulus' produktionsproces, som den er i dag. Anvendelse af en SMP-lim vil kræve en ændring af arbejdsgangene og nyt udstyr på fabrikken.

Ved projektets begyndelse blev der udarbejdet en kombineret kravspecifikation for de to slutbrugere med prioritering af 33 forskellige krav (se bilag 1). De 8 krav, der blev prioriteret højt af begge slutbrugere, og som dermed har været de højest prioriterede krav igennem projektet, er samlet i TABEL 13. I tabellen er angivet med rød, gul og grøn, hvorvidt hhv. limen udviklet ud fra katekolteknologien, naturlatexlimen og SMP-limen opfylder kravene.

TABEL 13: Vurdering af de udviklede lime i forhold til de 8 vigtigste krav formuleret ved projektets start. Grøn = krav vurderes at kunne opfyldes, gul = krav vurderes delvist at kunne opfyldes, rød = krav kan ikke opfyldes.

Kategori	Krav	Katekollimsystem	Naturlatexlim til SLM	SMP-lim til ANGULUS
Vedhæftningsstyrke	Limene skal kunne modstå den belastning, den udsættes for ved gentagen brug.	God på læder	God på PU-skum	God på læder, og andre materialer, men dårlig på gummi.
Arbejdsmiljø - fremstilling	Limene må ikke indeholde SVHC-stoffer eller >0,1 % CMR-stoffer	Kemikalier anvendt til syntese er problematiske.		
Arbejdsmiljø - brug	Må ikke udgøre en væsentlig arbejdsmiljørisiko. Må ikke indeholde SVHC-stoffer. Konkret skal komponenter, der kommer i kontakt med bruger, være i pH-intervallet 4-10.	pH udenfor intervallet		
Miljø i forhold til bruger af produkt	Limene må ikke afgive skadelige stoffer, der påvirker brugeren af de færdige limede produkter.			
Hærdetid til håndterbar	Håndteringsstyrke opnås på få minutter			
Påføring på stof	Ikke så tyndflydende, at det trækker ind i stof. Skal blive på overflade.			
Farve	Skal ideelt set være svagt farvet. Må ikke være stærkt farvet.			
Beskadigelse af substrat	Lim må ikke trænge igennem substratet, gøre det hårdt eller på anden måde beskadige det substrat, der limes.			

12. Videre arbejde

En kommercielt konkurrencedygtig lim baseret på katekolteknologien findes endnu ikke, og der er fortsat nogle udfordringer, der skal overvindes. Teknologien er dog stadig lovende, og der kan i fremtiden udvikles en bedre metode til krydsbinding af polymererne, således at hærdetiden og bestandigheden kan forbedres. Aarhus Universitet forventer at arbejde videre med teknologien efter projektets afslutning.

Søren Lund Møbler vil fortsætte samarbejdet med Dana Lim i forhold til at gennemføre afsluttende tests, således at enten naturlatexlimen eller PU-dispersionslimen kan indføres i produktionen. Dana Lim forventer desuden, at den udviklede lim kan anvendes til flere andre applikationer, hvor der ønskes en biobaseret, vandbaseret lim med hurtig koagulering og kontaktlimegenskaber.







For at SMP-lime kan anvendes til skoproduktionen hos Angulus, er det nødvendigt at videreudvikle limene mod at opnå god vedhæftning til naturgummi. En mulighed for dette er at afprøve forskellige additiver, som forbedrer vedhæftningen til meget upolære overflader. En anden mulighed, som ej heller er testet i projektet, er om en afrensingsproces vil kunne hjælpe på vedhæftningen. Når gummi støbes, anvendes typisk et slipmiddel, for at emnet let kan tages ud af formen. Men samtidig vil et slipmiddel også virke som en slip-let overflade, når emnet efterfølgende forsøges limet. Mange slipmidler er opløselige i solventbaserede lime, hvorfor slipmidler er et mindre problem med de eksisterende lime.





En anden mulighed, som er meget anvendt i plastindustrien, er corona- eller plasmabehandling, hvorved overfladespændingen øges på den overflade, der skal limes, f.eks. naturgummi. Ved øget overfladespænding bliver materialernes limbarhed forøget.

En sidste mulighed er, at de overflader, som ønskes limet, påføres en primer. Primeren vælges, således at den har god vedhæftning til naturgummiet, og samtidig skal den være kompatibel med limen, således at der er god vedhæftning mellem primer og lim. På den måde sikres det, at den mest optimale limning opnås.

Bilag 1. Kravspecifikation for udvikling af lim

Figur 9: Farveskalaen i kolonnen til højre på figuren herunder og på figuren på næste side viser prioritering af kravene på tværs af de to slutbrugere. Farveskalaen er vist nederst på denne side

			Søren Lund Møbler		Angulus		Fælles
		Materialer for vedhæftning (substrater)	Prioritering af substrater (5 er meget vigtigt, 0 er slet ikke vigtigt)	Kommentarer	Prioritering af substrater (5 er meget vigtigt, 0 er slet ikke vigtigt)	Kommentarer	Farveskal for hvor vigtig en parameter er påtværs af de to partnere
Substrater		Læder	4		5		
		Skum	5		1		
		Stof (kanvas, bomuld etc.?)	5		3		
		Træ	5		3		
		Metal	3		1		
		Plast/gummi (PU, Tunit etc.?)	3		5	Specielt rågummi er vigtigt	

	Meget vigtigt for begge (5+5 eller 5+4)
	Vigtigt for begge (3 til 5 for begge)
	Vigtigt for én (3 til 5 for én)
	Ikke vigtig (0 til 2 for begge)

		Krav	Prioritering af krav (5 er meget vigtigt, 0 er slet ikke vigtigt)	Kommentarer	Prioritering af krav (5 er meget vigtigt, 0 er slet ikke vigtigt)	Kommentarer	
Miljø og sundhed	Råvarer	Limen (fraregnet vand) skal bestå af råvarer fra vedvarende kilder.	2	Den gode historie er en sidegevinst ift. arbejdsmiljø	5		
	Råvarer	Kemikalier der indgår i fremstillingen, men som ikke er en del af den færdige lim (fx solventer, katalysatorer mv.) skal stamme fra vedvarende kilder.	2		3		
	Opløsningsmiddel	Skal være vandbaseret	3		5		
	Arbejdsmiljø - fremstilling	Limen må ikke indeholde SVHC stoffer eller >0,1% CMR stoffer	5		5		
	Arbejdsmiljø - brug	Må ikke udgøre en væsentlig arbejdsmiljørisiko. Må ikke indeholde SVHC stoffer. Konkret skal komponenter der kommer i kontakt med bruger være i pH intervallet 4-10.	5		5		
	Miljø ift. bruger af produkt	Limen må ikke afgive skadelige stoffer der påvirker brugeren af de færdige limede produkter.	4		5	I udgangspunkt er der ikke kontakt mellem menneske og lim ved brug - men specielt børnesko bliver brugt i bare børnefødder - derfor er det vigtigt	
	Skadelige stoffer	Limen må ikke indeholde ingredienser der overskrider afskæringsværdierne iht. CLP bilag 2.3.2.1. (I praksis ingen stoffer angivet under 3.2 i SDS for limen) (Med undtagelse af konserveringsmidler)	2		4		
	Genanvendelse af produkt	Limen må ikke forhindre at det limede produkt let kan genanvendes.	1		1	Strategien er, at produkter skal holde længe og være modstandsdygtige - frem for at nemt at kunne skilles ad.	
	Bortskaffelse	Limen må ikke udlede skadelige stoffer ved bortskaffelse af de limede produkter	1				
Proces	Påføringsmetode	Skal kunne sprøjtes på med limpistol	5		2		
	Påføringsmetode	Skal kunne pensles på	1		5		
	Vedhæftningstid	Øjeblikkelig vedhæftning når to flader samles	4		2		
	Hærdetid til håndterbar	Håndteringsstyrke opnås på få minutter	4		5		
	Fuldhærdetid	Fuld styrke opnået indenfor 24 timer	1		1		
	Blandeprocess	Ingen manuel mixning. Enten automatisk mixning i limpistol, 1-komponent eller 2-komponent med blanding i påføringsproces.	5		3		
	Påføring på stof	Ikke så tyndflydende, at det trækker ind i stof. Skal blive på overflade.	5		4		
	Hærde temperatur	Skal kunne hærde ved stuetemperatur	5		1		
	Farve	Skal ideelt set være svagt farvet. Må ikke være stærkt farvet.	5	Meget hvidt stof	5		
Egenskaber	Vedhæftningsstyrke (både cohesion af lim og adhesion til substrater)	Limen skal kunne modstå den belastning den udsættes for ved gentagende brug.	5	Levetiden er meget lang	5		
	Fleksibilitet	Skal være fleksibel nok til i stor udstrækning at kunne følge bevægelsen af de materialer der limes.	3	Jo mindre lim der skal til jo mindre vigtigt med fleksibiliteten.	5		
	Temperatur bestandighed	Skal kunne tåle temperaturer fra -25 til +70°C	2		5		
	Vandbestandighed	Skal være vandbestandig	1		5		
	Vejr bestandighed	Skal være UV bestandigt	1		2		
	Kemikaliebestandighed	Skal være bestandigt over for rengøringsmiddel mv.	2	Aim. Rengøringsmidler	5	Impregneringsmiddel, skorens/shampoo. Kan være opløsningsmiddel baseret	
	Brandbestandighed	Limen skal være brandhæmmet		Brandhæmmere er ikke så vigtigt			
	Beskadigelse af substrat	Lim må ikke trænge igennem substratet, gøre det hårdt eller på anden måde beskadig substratet der limes.	5	Limen må ikke kunne mærkes ude fra.	5		
Omkostninger	Pris	Limen må maksimalt koste 50 kr/kg	2			Pris og kvalitet skal følges - pris er afgørende.	

Substitution af solventbaserede lime

Formålet med nærværende projekt har været at udvikle en ny, bæredygtig, vandbaseret lim baseret på biopolymerer tilpasset den danske læderindustri. Udviklingen af limen skulle tage udgangspunkt i muslingers evne til at lime sig fast til sten mv. Igenem projektet blev mulighederne i teknologien afsøgt eksperimentelt, og en række forskellige polymerer og andre kemiske tiltag blev testet. Herved lykkedes det at overføre teknologien fra et petro-kemisk setup til et system bestående af råvarer fra to naturligt forekommende biopolymerer. Det udviklede limsystem er således baseret på chitosan, der udvindes fra rejeskaller, og alginat, der udvindes fra alger. I projektet udvikledes prototyper på limen med den ønskede styrke, men med begrænsninger i forhold til vandbestandighed.

Den sidste del af projektet fokuserede på at afsøge alternative muligheder for at udvikle mere bæredygtige lime ved at videreudvikle eksisterende limteknologier.



Miljøstyrelsen
Tolderlundsvej 5
5000 Odense C

www.mst.dk