



Miljø- og
Fødevareministeriet
Miljøstyrelsen

Udvikling af konkurrencedygtig gulvmaling fri for isocyanater

Miljøprojekt nr. 2036

August 2018

Udgiver: Miljøstyrelsen

Redaktion:

Esbjerg Farve og Lak Fabrik: Morten Krogh

Pedersen, Gitte Kristensen, Kjeld Clausen

DTU kemiteknik: Anders Egede Daugaard

DHI: Peter Kortegaard

Teknologisk Institut: Morten Gardum Madsen,

Sie Woldum Tordrup

ISBN: 978-87-93710-68-9

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

1.	Forord	4
2.	Opsummering og konklusion	5
3.	Baggrund	8
3.1	Formål	8
3.2	Den forventede løsning	8
3.3	De forventede miljø- og ressourcemæssige effekter af projektet	9
3.4	De forventede erhvervsmæssige resultater af projektet	9
4.	Indledende vurderinger	11
4.1.1	Litteraturstudie	11
4.1.2	Screening af miljø- og sundhedsmæssige effekter	11
4.1.3	Økonomiske overvejelser	11
4.2	Resultater af den indledende vurdering	12
4.3	Valg af komponenter til det videre arbejde	14
5.	Kemisk og teknologisk udvikling	15
5.1	Undersøgelse af mulige bindersystemer	15
5.2	Ekstraerbarhed og kemikalieresistens	17
5.3	Vedhæftning	17
5.4	Hårdhed	17
5.5	Hærdesystem og design af hærdetider	17
5.6	Mulige formuleringstyper	18
5.6.1	1K-systemet	18
5.6.2	2K-systemet	18
5.7	Slidstyrketest	18
5.8	Stabilitetstest	19
5.9	Lugt	21
5.10	Opsummering af resultater for kemisk og teknologisk udviklingsarbejde	21
6.	Miljø- og sundhedsvurderinger	22
6.1	Opsummering af miljø- og sundhedsvurderinger	25
7.	Økonomisk egnethed	26
7.1	Resultater af vurdering af økonomisk egnethed	26
7.2	Opsummering af vurdering af den økonomiske egnethed	27
8.	Konklusion	28

1. Forord

Dette er slutrapport for virksomhedsprojektet "Udvikling af konkurrencedygtig gulvmaling fri for isocyanater". Projektet løber over perioden april 2016 til august 2017 og har i 2015 modtaget tilskud som virksomhedsprojekt under partnerskabet Kemi i Kredsløb finansieret af Miljøministeriets Miljøteknologisk Udviklings- og Demonstrationsprogram (MUDP).

Projektet er udført i samarbejde mellem Esbjerg Farve- og Lakfabrik A/S, DTU Kemiteknik, DHI og Teknologisk Institut, hvoraf de to sidstnævnte er medlemmer af partnerskabet Kemi i Kredsløb.

På grund af konkurrencemæssige hensyn indeholder denne rapport ikke en fuld beskrivelse af projektets forløb, opdagelser og resultater. Miljøstyrelsen er i besiddelse af det fulde projektførløb og opnåede resultater, som er omfattet af fuld fortrolighed. I rapporten er der i beskrivelsen af udviklingsarbejdet derfor anvendt bogstav-/talkodning af undersøgte komponenter, da nærmere information om disse anses for at være af særlig fortrolig karakter.

2. Opsummering og konklusion

Baggrund og formål

Methylendiphenyldiisocyanat (MDI) er en essentiel komponent i polyurethan-baseret (PUR-baseret) gulvmaling. Stoffet er klassificeret som kræftfremkaldende, sensibiliserende ved hudkontakt og inhalation, for akut toksicitet ved indånding, som irriterende ved kontakt med hud og øjne, ved inhalation og endelig for potentielt at forårsage skade på lever og nyre som følge af gentagen eksponering. Pga. MDI's sundhedsfare ønskes derfor udviklet en gulvmaling, som er fri for MDI og andre isocyanater. Nærværende projekt har undersøgt muligheden for at udvikle en alternativ gulvmaling, der kan anvendes til de samme formål, med samme eller bedre teknisk performance og med en kostpris tilsvarende kostprisen på den nuværende MDI-baserede gulvmaling. Derudover har målet været at den udviklede gulvmaling skal være miljø- og sundhedsmæssigt bedre end maling med MDI.

Udviklingen af et alternativ til PUR-baseret gulvmaling vil medføre en reduktion af forbruget af MDI for Esbjerg Farve- og Lakfabrik. Gulvmaling, der er fri for isocyanater, forventes at have et økonomisk potentiale, der kan fordoble Esbjerg Farve- og Lakfabriks omsætning med en deraf følgende beskæftigelsesmæssig vækst på 5-30 % i løbet af 3-5 år.

Projektets idé

Det har indtil nu ikke været muligt at finde et alternativ til MDI, der kan substituere stoffet 1:1, har en bedre miljø-mæssig profil og hvor produktet kan leve op til de tekniske krav. Projektidéen tog derfor udgangspunkt i at foretage en totalsubstitution, hvor MDI ikke blot udskiftes 1:1, men at der derimod arbejdes med et helt nyt polymersystem til erstatning af det MDI-baserede bindersystem.

Resultater af det kemitekniske udviklingsarbejde

Ikke alle de tekniske krav, der blev specificeret for udviklingen af alternativet er blevet opfyldt under udviklingsarbejdet, men der er opnået en øget viden om et nyt system. Overordnet set har arbejdet resulteret i udvikling af prøver med en acceptabel pendulhårdhed, god kemikalieresistens, acceptable tørretider og mulighed for justering af samme ved tilpasning af formulering baseret på kendte teknikker inden for feltet, god vedhæftning, samt en god slidstyrke som dog er en smule lavere end tilsvarende MDI-baseret gulvmaling.

Lagerstabilitet er en udfordring for det testede system, men forbedringer er opnået ved justering af kendte parametre som bl.a. inhibitor- og emballagevalg. Lugt er ligeledes en udfordring, men muligheder for begrænsning af lugtgener er på nuværende tidspunkt ikke tilstrækkeligt undersøgt til, at der vil kunne peges på en løsning.

Resultater af miljø- og sundhedsvurderinger

De miljø- og sundhedsmæssige kriterier for vurdering af de undersøgte alternative stoffer er i projektet defineret med det minimumskrav, at det nye polymersystem skal være mindre sundheds- og miljøskadeligt end MDI. Ikke alle de miljø- og sundhedsmæssige kriterier opsat i den indledende fase af projektet er mødt, men det vurderes at løsningen samlet set er bedre end tilsvarende MDI-baserede produkter, da en del af effekterne af MDI undgås ved skift til det nye system. Fx undgås klassificeringen som kræftfremkaldende, sensibiliserende ved inhalation, akut

toksicitet ved indånding og for potentielt at forårsage skade på lever og nyre, som følge af gentagen eksponering. Det har været svært at vurdere komponenter, da datagrundlaget er meget begrænset. En af de udvalgte komponenter til det nye bindersystem bærer mærkningen H317 (Sensibiliserende), som ikke er ønsket og QSAR vurdering bekræfter risiko for sensibiliserende effekt. Videnskabelig kvantificering af sensibiliserende effekt er vanskeligt da det kræver et ekstremt stort datagrundlag, som ikke er til stede for hverken MDI eller de udvalgte komponenter i projektet. Indenfor industrien anses MDI for at være et yderst potent stof, der erfaringsmæssigt ofte resulterer i sensibiliserende effekter. Det har ikke været muligt at finde de rapporteringer om sensibiliserende effekter fra den stoftype alternativet tilhører. Det vurderes derfor, at den sensibiliserende effekt fra MDI sandsynligvis er større end for alternativene i denne rapport. Det skal dog tages med i betragtningen, at MDI er væsentligt mere udbredt end alternativet, hvorfor der vil være mere empirisk data knyttet til MDI.

QSAR peger endvidere på eventuel mutagen effekt af en udvalgt monomer. Flere andre u hensigtsmæssige sundhedsmæssige effekter af MDI kan undgås ved at skifte til det nye polymersystem (fx luftvejsgener).

Vurdering af den økonomiske egnethed

Det er ikke muligt at vurdere alle økonomiske aspekter af en overgang fra det MDI-baserede produkt til et produkt baseret på det nye polymersystem, da vurderingen vil afhænge af resultaterne af den videre udvikling, så som den endelige mærkning, type af formulering, emballering og egenskaber af produktet.

I projektet er det bekræftet at de udvalgte komponenter er tilgængelige hos kendte leverandører, og det er sandsynliggjort at formuleringerne kan fremstilles i nuværende produktionsudstyr. Det er usikkert om emulsion er en mulig formuleringstype på sigt. Dette kan medføre en begrænsning af det markedsmæssige potentiale for produktet, da nogle kunder foretrækker et emulgeret produkt.

I den nuværende markedssituation er kostpris af komponenterne til det nye bindemiddel høje sammenlignet med MDI. Det vurderes samtidigt, at produktet mangler tilstrækkeligt stærke "unique sellingpoints" til at retfærdiggøre prisen. Ændring af produktegenskaber i forhold til MDI-produktet er således afgørende for, hvilke og hvor store markedsandele der kan opnås.

Muligheden for fortsat at skabe innovation inden for området og reagere på ændringer i markedet anses for øget, men på grund af behovet for yderligere produktudvikling for at opnå stabile produkter og flere produkttyper, usikkerheder omkring lugtgener, højere pris for komponenterne er der lang vej inden produkt kan markedsføres.

Konklusion

Der er stadig mange usikkerheder og uafklarede aspekter ved anvendelse af det nye polymersystem i maling. De unikke selling points for et kommende kommercielt produkt omfatter bl.a. forbedret MAL-kode (før bindestregen, dog ikke beregnet på den endelige formulering), hurtig ophærdning og kortere behandlingstider hos brugeren end for et MDI-holdigt produkt. Dog skal der sandsynligvis optimeres på slidstyrken og lugten, hvis produktet skal sælges til de professionelle brugere. Fordelene ved det nye produkt vurderes på nuværende tidspunkt ikke at være stærke nok til at kunne opveje den højere pris for komponenterne.

Udbyttet af projektet har for Esbjerg Farve og Lakfabrik været, at tage første skridt i opbygning af en ny platform for videreudvikling af deres produktsortiment på længere sigt. Der er ikke inden for projektperioden udviklet et kommercielt produkt klar til markedet, men projektgruppen er nået et langt stykke i forhold til øget viden om polymersystemet og indvirkningen på endelig formulering af maling.

3. Baggrund

Methylendiphenyldiisocyanat (MDI) er en essentiel komponent i polyurethan-baseret (PUR-baseret) gulvmaling, men pga. MDI's sundhedsfare ønskes der udviklet en gulvmaling, som er fri for isocyanater. Nærværende projekt har undersøgt om det er muligt at udvikle en alternativ gulvmaling, der kan anvendes til de samme formål, med samme eller bedre teknisk performance og med en kostpris tilsvarende kostprisen på den nuværende MDI-baserede gulvmaling. Derudover ønskes en gulvmaling som miljø- og sundhedsmæssigt er bedre end maling med isocyanater generelt. Disse krav forventes at kunne opfyldes ved udvikling af en alternativ gulvmaling.

Udviklingen af et alternativ til den PUR-baserede gulvmaling vil kunne medføre en reduktion af MDI-forbruget for Esbjerg Farve- og Lakfabrik. Derudover forventer Esbjerg Farve- og Lakfabrik at kunne tidoble salget af gulvmaling på nærmarkedet for semiprofessionelle samt introducere det MDI-fri produkt på det professionelle marked. En ny gulvmaling, der er fri for isocyanater forventes at have et økonomisk potentiale, der kan fordoble Esbjerg Farve- og Lakfabriks omsætning med en deraf følgende beskæftigelsesmæssig vækst på 5-30 % i løbet af 3-5 år.

Det var forventet at udviklingen af en MDI-fri gulvmaling kunne gennemføres i dette projekt, da de enkelte partnere i projektet er eksperter inden for de områder, der er relevante for udviklingen af et produkt, der kan opfylde de stillede krav: Esbjerg Farve- og Lakfabrik har lang erfaring inden for udvikling, produktion, markedsføring og salg af malingsprodukter; Dansk Polymercenter under DTU Kemiteknik har stor ekspertise i udvikling af polymersystemer; Teknologisk Institut har omfattende viden om og erfaring med substitution af komponenter i malingsprodukter samt solid erfaring med projektledelse og DHI har ekspertise i miljø-/sundhedsvurderinger og toksikologi.

Partnerne i nærværende projekt vil ligeledes benytte den viden og de værktøjer, der er identificeret og udviklet igennem partnerskabet Kemi i Kredsløb, og vil således bidrage til projektet med vigtig erfaring i brugen af de identificerede substitutionsværktøjer. Samtidig vil substitutionsviden af generisk karakter blive ekstraheret fra projektet og via partnerskabet Kemi i Kredsløb gjort tilgængelig for interessenter i andre brancher.

3.1 Formål

Den forventede løsning bestod i udviklingen af en ny gulvmaling, der er baseret på en alternativ teknologi uden isocyanater. Den ønskede løsning skulle være et produkt, som lever op til følgende kriterier: det skal kunne hærdes som et 1-komponent-system, og det skal leve op til samme høje tekniske standard som de eksisterende løsninger og med en tilsvarende kostpris. Herudover ville substitutionen af isocyanaterne føre til et forbedret produkt i forhold til den sundhedsmæssige profil.

3.2 Den forventede løsning

Esbjerg Farve- og Lakfabrik ønskede i et samarbejde med partnerskabet Kemi i Kredsløb at udvikle et alternativ til MDI til brug i PUR-baseret gulvmaling eller en fuldstændig substitution af MDI ved skift til et nyt polymersystem, der vil skulle kunne hærdes som et 1-komponent-system. Målet var at udvikle en gulvmaling, som skulle kunne opfylde følgende kriterier: Stor slidstyrke og god vand- og kemikaliebestandighed. En slidstyrke målt efter Taber-abraser (ASTM D 4060-84) på ca. 38,7 mg/1000 omdr. Den udviklede gulvmaling skal kunne tåle spild af organiske opløsningsmidler og syrer, såsom benzin, motorolie, diesel, spildolie, batterisyre og bremsevæske.

For at erstatte polyurethan-kemien (PUR-kemien) i gulvmalinger er det nødvendigt at finde en alternativ kemi, der har lignende mekaniske egenskaber og kemisk struktur. Projektet tog udgangspunkt i et løsningsforslag fra Kemi i Kredsløbs crowdsourcing-panel indsendt af lektor Anders Daugaard ved DTU-Kemiteknik. Forslaget dækker over en total substitution af MDI og overgang til et nyt polymersystem til brug i gulvmaling. Kemien er velbeskrevet i litteraturen og bliver også anvendt til coatings. Igennem de seneste år har der været en kraftig opblomstring i anvendelser baseret på denne kemi. Fordelen ved det nye polymersystem er, at det med systemerne er muligt at opnå materialer med en stor variation i den kemiske komposition, som det også er tilfældet for PUR-systemer. Dette vil give mulighed for at styre materialernes mekaniske egenskaber, såsom fx fleksibiliteten eller solventpåvirkningen. Polymersystemet kan benyttes til at fremstille hårde hærdeplastsystemer eller bløde elastomersystemer (med og uden fyldstoffer). Det er muligt at vælge imellem en længere række reaktanter, der ud over de mekaniske egenskaber uden tvivl også vil have indflydelse på de kemiske egenskaber, såsom kemikalieresistens. Der er på nuværende tidspunkt et par artikler, der indikerer, at det kan lade sig gøre at opnå en god stabilitet i syre eller base samt ved høj ionstyrke. Disse systemer kan desuden krydsbindes ved anvendelse af en række forskellige metoder. Graden af krydsbinding kan designes ind i systemet efter behov.

3.3 De forventede miljø- og ressourcemæssige effekter af projektet

Den PUR-baserede gulvmaling indeholder de tre Carc. 2-klassificerede MDI-stoffer 4,4'-methyldiphenyldiisocyanat (CAS-nr. 101-68-8), MDI – oligomeric (CAS-nr. 32055-14-4) og 2,4'-methyldiphenyldiisocyanat (CAS-nr. 5873-54-1) i mængder på hhv. 10-25 %, 5-10 % og 2,5-10 %, dvs. samlet op til 38 %. Stofferne er derudover klassificerede som sensibiliserende ved hudkontakt og inhalation, for akut toksicitet ved indånding, som irriterende ved kontakt med hud og øjne, ved inhalation og endelig for potentielt at forårsage skade på lever og nyre som følge af gentagen eksponering. Derudover indeholder gulvmalingen 20-25 % aromatisk polyisocyanatprepolymer (CAS-nr. 67815-87-6), der med undtagelse af Carc. 2-klassificering er klassificeret som de øvrige MDI-stoffer i produktet. MDI er omfattet af en EU-anvendelsesbegrænsning for MDI-holdige forbrugerprodukter og af en henstilling fra Kommissionen angående professionel brug af MDI. Isocyanataffald er reguleret som farligt affald.

Ved at erstatte MDI-stofferne med mindre belastende alternativer undgås risikoen for væsentlige sundhedsmæssige påvirkninger ved anvendelse af gulvmalingen. Da den forventede løsning baseres på alternative kemiske komponenter, vil den gulvmaling der arbejdes på at udvikle, kunne være helt frit for isocyanater. Den nye gulvmaling baseres på forbindelser med funktionelle grupper, som er almindelig kendte og findes mange steder i fx kroppen. Den specifikke struktur af de to komponenter vil være afgørende for de teknisk-kemiske egenskaber, men der vil ikke blive tilføjet funktionelle grupper, som kompromitterer den miljø- og sundhedsmæssige profil. Dermed forventes, at det nye produkt vil kunne være et bedre alternativ til det MDI-holdige produkt, og der foretages i projektet en miljø- og sundhedsvurdering af både de specifikke komponenter, og af det samlede produkt.

3.4 De forventede erhvervsmæssige resultater af projektet

De eksisterende typer af PUR-gulvmalinger er blevet sværere at afsætte, både til det semiprofessionelle marked og i særdeleshed til det professionelle marked, som i stigende grad efterspørger mere miljø- og arbejdsmiljøvenlige produkter uden at ville gå på kompromis med kvaliteten. PUR-maling er at foretrække i industrien, hvor den mekaniske belastning, lysintensiteten og den kemiske belastning er høj, og hvor andre produkter, såsom acryl og epoxy, ikke er tilstrækkeligt robuste.

Den maling, der udvikles i projektet, vil være et vigtigt skridt i den rigtige retning med hensyn til forbedring af den miljø- og sundhedsmæssige profil og produktet vil være konkurrencedygtig fra dag 1, jævnfør tidligere nævnte fordele ved produkter uden MDI.

Markedet er præget af konkurrence mellem samtlige aktører på markedet. Det forventes, at det MDI-frie gulvprodukt vil være en game-changer, og at konkurrenter vil være interesserede i at købe teknologien eller produkterne til salg i eget navn.

Patenteringsmuligheder for evt. nyt produkt vil blive undersøgt med henblik på beskyttelse og udnyttelse af markedsmuligheder for eksport.

Det udviklede produkt vil glide ind i Esbjerg Farve- & Lakfabriks sortiment af gulvprodukter. Produktet, der erstatter det nuværende 1-komponent-PUR-produkt, har alle de fordele, der kendetegner PUR-produkter, men ingen af de mange ulemper, der er ved PUR-produkter.

Esbjerg Farve- & Lakfabriks nuværende afsætningskanaler for gulvmaling er direkte salg til større projekter, direkte salg til professionelle gulventreprenører samt salg via grossister i Danmark og distributører i udlandet. Grossister er primært fokuseret omkring autoværksteder, landbrug og jern-/metalindustri.

4. Indledende vurderinger

En fuldstændig overgang fra polyurethan til et helt nyt og ikke før afprøvet polymersystem er en stor udfordring. Arbejdsplanen 1 omfatter indsamling af viden for at kortlægge mulighederne ud fra kemiske og teknologiske aspekter, miljø- og sundhedsmæssige aspekter samt økonomiske aspekter.

Arbejdet har været udført som tre parallelle aktiviteter, som har haft til formål at kortlægge og vurdere forskellige komponenter til et nyt bindersystem. Her er komponenterne blevet vurderet ud fra indledende kemiske/tekniske egenskaber, miljø- og sundhedsmæssige effekter samt de økonomiske aspekter, såsom tilgængelighed og pris ved en eventuel substitution. Resultaterne fra disse kortlægninger og vurderinger er løbende blevet samlet i tabeller og benyttet til at selekttere de bedst egnede komponenter.

4.1.1 Litteraturstudie

Igennem et indledende litteraturstudie har kemiske og tekniske vurderinger afdækket, hvad der på nuværende tidspunkt er kendt omkring forskellige komponenter og sammenhængen til kemisk resistens. Resultatet af litteraturstudiet er en prioriteret liste over mulige reaktanter, der skal testes i praksis. Herudover er de kemiske og tekniske kravspecifikationer for det nye produkt samt procesmæssige rammebetingelser blevet defineret.

4.1.2 Screening af miljø- og sundhedsmæssige effekter

Indledende screening af miljø- og sundhedsmæssige effekter har afdækket den tilgængelige viden omkring de identificerede komponenter. Herudover er de miljø- og sundhedsmæssige kravspecifikationer til det nye produkt blevet defineret med det minimumskrav, at polymersystemet skal være mindre sundheds- og miljøskadeligt end MDI.

4.1.3 Økonomiske overvejelser

Indledende økonomiske overvejelser har afdækket det økonomiske grundlag for teknologien. Heriblandt er de økonomiske konsekvenser og muligheder i produktion, processer, emballage etc. blevet undersøgt. Herudover er tilgængeligheden og producenter af de identificerede komponenter blevet undersøgt.

4.2 Resultater af den indledende vurdering

Arbejdspakke 1 blev indledt med identifikation af rammebetingelser og vurderingskriterierne til brug i udviklingen af et nyt polymersystem. Desuden er der blevet identificeret egnede screeningstest til brug i udviklingsarbejdet.

TABEL 1. Identificerede vurderingskriterier og rammebetingelser baseret på eksisterende PUR-gulvmaling.

Testparameter (tilhørende ISO-standard)	Egenskaber for oprindelig PUR-gulvmaling	Krav	Egnet screeningstest
Tørring ved 20 °C	12 timer	=/< 12 timer	X
Pendulhårdhed 90 my efter: (ISO 1522)	2 dage 20 °C	72 sec.	=/> X
	4 dage 20 °C	114 sec.	=/> X
	10 dage 20 °C	128 sec.	=/>
Glans 60° vinkel – 90 my (ISO 2813:1994)	90 %	=/>	
Ridsefasthed - vægt på lod (ISO 1518)	200 g	=/>	
Vedhæftning til beton – Dolly metoden (ISO 4624)	OK	=	
Vandfasthed 10 dage tørring – 30 minutter neddyppet i vand – bedømmes efter blødhed	OK	=	X
Kemikalietest 1 måneds påvirkning – bedømmes efter udseende/farveskift/blødhed OK = Ingen påvirkning	Motorolie	OK	= X
	Spildolie	OK	=
	Bremsevæske	Blød/gul plet	>
	Diesel	OK	=
	Benzin	OK	=
	Køler væske	OK	=
	Vand	OK	=
Kemikalietest 24 timers påvirkning – bedømmes efter udseende/farveskift/blødhed	Rødvin	Synlig plet	>
	Kaffe	Synlig plet	> X

Testparameter (tilhørende ISO-standard)	Egenskaber for oprindelig PUR-gulvmaling	Krav	Egnet screeningstest
Slidstyrke – Taber-abraser-test (ASTM D 4060-84)	38,7 mg/1000 omdr	=/>	
Lysægthed QUV Test – Bedømmes efter farveskift (ASTM G53 erst. G154)	DE 20,7	=/< Øn- ske < DE 1	
Lagerstabilitet 1 måned ved 40 °C: viskositet	75 KU	=	

I litteratursøgningen er videnskabelige artikler og reviews blevet afsøgt for egnede komponenter til et nyt polymer-system. Der er identificeret mere end 30 mulige komponenter, som i teorien kan kombineres på forskellige måder. De identificerede komponenter er efterfølgende blevet screenet for tilgængelighed gennem de mest almindelige leverandører af kemikalier til forskningsbrug, Sigma-Aldrich og TCI. Herefter er der blevet screenet for tilgængelighed hos de kemikalieleverandører, som Esbjerg Farve- og Lakfabrik typisk benytter.

Efterfølgende er der blevet gennemført en hurtig screening af de miljø- og sundhedsmæssige aspekter af de identificerede komponenter. Her er C&L fortegnelsen (ECHA-database) blevet benyttet.

Der findes masser af forskellige klassificeringer og tilhørende faresætninger (H-sætninger). Overordnet set inddeles sætningerne i fysisk/kemiske med H-sætninger i 200-serien. De sundhedsmæssige H-sætninger har 300-serien. Miljøfare beskrives med H-sætninger i 400-serien. Understående kriterier omfatter ikke evt. fysisk/kemisk farer (H2XX).

TABEL 2. Generelle bemærkninger og overordnet vurdering af H-sætninger for de identificerede komponenter.

H-sætning	Generelle bemærkninger	Anbefaling
H317	Sensibilisering er en uønsket effekt, som ikke bør accepteres i en substitutionscase. Der er i øjeblikket stor fokus på allergifremkaldende stoffer i arbejdsmiljøet. Dvs. der kan ikke accepteres indholdsstoffer klassificeret med H317 i over 1 %/0,1 %.	Uacceptabel
H314	Arbejdsmiljømæssigt er ætsende stoffer ikke ønskelige. Mærkningsmæssigt får komponenten ætsende symbol, hvilket kan være en handelshindring. Der kan være udfordringer med emballage og transport af farligt gods.	Uønsket
H318	Bærer ætsende symbol, på trods af, at komponenten ikke er ætsende. Resulterer i klassificering af blanding med H318 - typisk allerede fra 3 % i blandinger.	Uønsket
H400, H410,	Alle tre udløser miljøsymbol ved lave koncentrationer.	Uønsket

H411		
H315 H319 H335	Svarer til den tidligere kategori lokalirriterende og ses ofte på et stort antal produkter på markedet.	Acceptabel
H412	Her er miljøklassificering – men H412 følges ikke af miljøsymbolet.	Acceptabel
H302, H312, H332	Den mildeste kategori af sundhedsfare. Det vurderes, at den kan accepteres, om end det stadig er en klassificering for akut toksicitet.	Acceptabel

4.3 Valg af komponenter til det videre arbejde

Med udgangspunkt i overstående data på de identificerede komponenter i kombination med den kemiske/tekniske vurdering er der blevet udvalgt en række komponenter, som er undersøgt i dybere detalje bl.a. gennem screeningsforsøg og forskellige test. Komponenterne er kodet i det følgende.

Til det videre arbejde blev følgende komponenter udvalgt: A1 til A4, B1 til B10, C1 og D1. Komponenterne er udvalgt, således at de dækker både alifatiske og aromatiske enheder, bi-, tri- og tetra-funktionelle grupper. Komponenterne er udvalgt ud fra de ovenstående generelle vurderingskriterier for de miljø- og sundhedsmæssige aspekter. Det vurderes således, at en substitution til et polymersystem baseret på en kombinationer af de udvalgte komponenter vil føre til et gulvmalingsprodukt med tilsvarende eller forbedrede miljø- og sundhedsmæssige egenskaber. Alle udvalgte komponenter er vurderet til at have en acceptabel tilgængelighed og et prisniveau, der tilsiger et konkurrencedygtigt produkt.

5. Kemisk og teknologisk udvikling

I denne del af projektet udvikles de kemiske og teknologiske aspekter af substitution med fokus på forsøg med forskellige komponenter af det nye polymersystem udvalgt på baggrund af den indledende vurdering. Det primære mål for arbejdet er at undersøge egenskaberne af polymersystemer bestående af de udvalgte komponenter, og udviklingen forløber iterativt imellem de to aktiviteter 'fremstilling af coatings' og 'test og analyse'.

Arbejdet er udført i et tæt samarbejde mellem DTU, Teknologisk Institut og Esbjerg Farve- & Lakfabrik, hvor Esbjerg Farve- og Lakfabrik er inddraget i stigende grad efterhånden som kompleksiteten af de testede systemer er øget og nærmer sig en endelig formulering. Udviklingsarbejdet er foretaget i udviklingslaboratorie hos de respektive partnere.

I første del af udviklingen er der arbejdet med en række af de udvalgte komponenter fra den indledende vurdering. Her er foretaget indledende screening mht. mekaniske egenskaber, fysiske egenskaber og umiddelbar kvalitet af ophædede prøver. Der er fremstillet tynde coatings på forskellige substrater og større overflader for at afdække bl.a. vedhæftning og stabilitet af den dannede film. De fremstillede coatings er løbende evalueret i forhold til sensitivitet over for forskellige kemikalier efter normal procedure ved udvikling af malingssystemer hos Esbjerg Farve- & Lakfabrik. Effekten af indholdet af de forskellige komponenter er afdækket, og der er identificeret en række coatings til yderligere test baseret på to specifikke komponenter (A1 og B3).

5.1 Undersøgelse af mulige bindersystemer

Indledende screening af systemer blev udført hos DTU. For at teste fremstillede coatings er der først udviklet en simpel procedure til testning af systemet med en fotoinitiator og varieret indhold af de forskellige komponenter. De fremstillede systemer er i første omgang testet på plastunderlag, hvor det er let at påføre prøven for evaluering. Efterfølgende er de mest lovende systemer også testet på sten.

TABEL 3. Resultater fra screening af forskellige filmblandinger hos DTU.

Mix	Komponenter	Forhold	Ekstraktion ethanol (%)	Ekstraktion acetone (%)	Tg (°C)	Lugtstyrke
bA	A1 + B1	25	1	4	56	++
cA	A1 + B1	26	-3	-4	/	++
bB	A1 + B2	27	0,5	-0,1	33	-
cB	A1 + B2	28	-4,8	-5,9	/	+
bE	A2 + B1	29	0	1	-11	++
dE	A2 + B1	30	-2	-1	/	++
bF	A2 + B2	31	-2,7	-0,4	-38	-
dE	A2 + B2	32	-6,8	-6,6	/	+
eG	A1 + B6	33	-1	0	-8	-
cl	A2 + B6	34	-1	0	/	-
el	A2 + B6	35	-3	-2	/	-
bJ	A1 + B8	36	6,5	1,7	32	+++
bL	A2 + B8	37	0	-2,55	9	+++
bM	A1 + B9	38	4,82	0	-16	+
bO	A2 + B9	39	-1,8	-1,9	-38	+
bP	A1 + B7	40	-3,2	-2,1	-40	-
bR	A2 + B7	41	-3,1	-3,2	-50	-
bV	A1 + B3	42	0,7	0,4	37	+
bX	A2 + B3	43	-2	-1,5	-2	+
bY	A1 + B10	44	-3,5	-7,9	-37	-
bØ	A2 + B10	45	-20	-21	/	-
bΓ	A1 + B5	46	-1,8	-2,2	-6	++

b/Æ	A2 + B5	47	-15	-12	/	++
b/Ø	A1 + B4	48	0,5	-8,3	4	+++
b/Λ	A2 + B4	49	/	/	/	+++

Udviklingsarbejdet blev på Teknologisk Institut indledt ved at polymerisere en række film bestående af forskellige kombinationer af de valgte komponenter. De vurderede films hårdhed og vedhæftningsevne til underlaget er relativ til de andre films hårdhed og vedhæftningsevne, se TABEL 4.

TABEL 4. Resultater fra screening af forskellige filmblandinger hos Teknologisk Institut.

Komponenter	Blandingsforhold	Hårdhed	Vedhæftningsevne	Lugt før hærkning
A1/B1	1	+++	God	Svag
A1/B1	2	++	God	Svag
A1/B1	3	+++	God	Svag
A1/B1	4	++	God	Til stede
A1/B1	5	-	Dårlig	Svag
A4/B1	6	--	Meget dårlig	Ubehagelig
A4/B1	7	-	Dårlig	Ubehagelig
A4/B1	8	Flydende	Ingen	Ubehagelig
A1/B2	9	++	God	Til stede
A1/B2	10	+++	God	Til stede
A1/B2	11	-	Dårlig	Til stede
A1/B2	12	--	Meget dårlig	Til stede
A1/B2	13	Flydende	Ingen	Til stede
A4/A1/B1	14	+	God	Til stede
A1/B2/D1	15	++	God	Meget ubehagelig,
A1/B2/D1	16	++	God	Meget ubehagelig,
A1/B2/D1	17	++	God	Meget ubehagelig,
A3 in acetone/B2	18	---	Meget dårlig	Acetone
A3/A1/B2	19	-	Dårlig	Svag
A3/A1/B2	20	+	Dårlig	Svag
A4/A3/B2	21	--	Dårlig	Svag
A4/A3/B2	22	---	Dårlig	Svag
A4/A3/B2	23	---	Meget dårlig	Svag
A1/A4/A3/B2	24	+	Dårlig	Svag

Det lykkedes ikke at fremstille en hård film indeholdende A3. Selvom A3 kunne opløses i B2, var det ikke muligt at hærde opløsningen til en hård film. Det var muligt at hærde en blanding af A1/B2/A3, men det gav en meget blød film, der nemt kunne fjernes fra en fliseoverflade.

A3 blev, efter opløsning i acetone eller toluen, blandet med B2, hvilket gav en blød, gelagtig film, der kunne smuldreres mellem fingrene.

A4 viste sig at være en dårlig kandidat. Alle kombinationer, A4 indgik i, var generelt blødere og dårligere, end når andre komponenter blev brugt. Når A4 indgik i trinære blandinger med blandt andet A1 og B2, som sammen giver en hård og stærk film, blev resultatet en blød film.

Forsøgene viste, at den hårdeste film med den bedste vedhæftningsevne blev opnået ved brug af A1. Ud fra de kvalitative analyser, der blev foretaget, kunne der ikke skelnes mellem egenskaberne af A1/B1-film og A1/B2-film.

5.2 Ekstraherbarhed og kemikalieresistens

Fremstillede coatings er blandt andet testet hos DTU for ekstraherbarhed fra de hærdede film for at evaluere stabiliteten af systemet mod acetone og ethanol. Her er systemerne generelt meget stabile, og der er ekstraheret meget lave mængder af materiale, hvilket er lovende for en god kemikalieresistens.

For evaluering af prøverne vil den normale procedure være testning på glas. De rene bindere har dårlig adhæsion til glasoverflader, og det blev derfor besluttet at teste direkte på sten. Derfor blev en coat af udvalgte prøver fra den indledende screening påført stenprøver i kompositionerne bV, fV, bX, fX, bP, bR, bB, bF, bA, bE. Ud fra denne serie blev bA, bB, bV, fB og fV udvalgt til coating i en større prøve på sten. Prøverne er fremstillet og testet hos Esbjerg Farve- og Lakfabrik for kemikalieresistens (kemikalier: vand, kølervæske diesel, motorolie, benzin, spildolie, kaffe og rødvin), med gode resultater.

5.3 Vedhæftning

Generelt for alle filmene fra TABEL 4 gjaldt, at det var muligt at fjerne dele af dem fra substratet, hvis først en flig af filmen blev løsnet.

Generelt varierede vedhæftningen afhængig af komponentvalg og forhold (se TABEL 4). Vedhæftningen mellem en film, bestående af A1/B2, og flise blev forsøgt øget ved tilsætning af et additiv (D1) til blandingen inden hærdning. Vedhæftningsevnen blev ikke forbedret, men den uhærdede blanding fik en ubehagelig lugt.

Vedhæftning til beton af prøver udviklet senere i forløbet er testet ved Dolly-metoden og fundet fuldt ud acceptable sammenlignet med det MDI-baserede referenceprodukt.

5.4 Hårdhed

Pendulhårdhedstest er gennemført hos Esbjerg Farve- og Lakfabrik dels på polymersystemerne (bB og bV) og dels på 2-komponent formuleringer med tilfredsstillende resultat sammenlignet med det MDI-baserede produkt.

5.5 Hærdesystem og design af hærdetider

Betydningen af koncentrationen af initiator er i starten af udviklingsforløbet blevet screenet ved at fremstille en serie af film, hvor mængden af initiator blev varieret. C1 viste sig at være en særdeles effektiv initiator til at hærde blandingerne i sollys, selv i meget lave koncentrationer. Kraftigt overskyet vejr med regn, som absorberer det meste UV, inden det når jorden, resulterede i tilfredsstillende hærdetider. Hærde-/tørretiden er signifikant kortere end for den MDI-baserede gulvmaling (omtrent 24 timer).

Senere hen er forskellige initiatorer og koncentrationer undersøgt hos DTU. Her har der primært været fokuseret på flydende initiatorer, der kan fungere aktivt i både vandige opløsninger samt i den rent formulerede blanding. Valget vil afhænge af den endelige formulering, herunder om systemet fx skal emulgeres i vand. Der er en lang række yderligere muligheder tilgængelige og det vil være afgørende at overveje andre muligheder for et endeligt produkt. I undersøgelsen er der primært fokuseret på test af C1, C2 og C3. De er alle kommercielle initiatorer og har generelt været effektive i det testede basis system. Det er muligt at krydsbinde det rene bindersystem med alle

3 initiatorer med korte hærdetider, med følgende reaktivitet: C2> C1> C3. De kan alle anvendes i koncentrationer fra 0,1 wt% og ned til 0.00025 wt%. Denne koncentration vil skulle balanceres i forhold til indholdet af stabilisatorer samt ønsket hærdetid (reaktivitet).

Undersøgelsen af initiatorkoncentration og type har givet en større viden om effekterne af initiatorvalg og koncentration og bidrager på sigt til at kunne nå frem til en acceptabel ophærdningshastighed og stabilitet i formuleringer udviklet hos Esbjerg Farve- og Lakfabrik.

5.6 Mulige formuleringstyper

I projektet har der været arbejdet med et 1- og 2-komponent system baseret på de to bindemidler A1 og B3. I begge systemer er viskositeten meget høj, og den justeres derfor med en kombination af passende organiske opløsningsmidler med varierende damptryk.

5.6.1 1K-systemet

Ud over de logistiske fordele ved et 1-komponent system er der også fordele for forbrugeren, da det eliminerer risici forbundet med forkerte blandingsforhold i et 2-komponent system. Samtidig fjerner det behovet for en elektronisk mixer til at homogenisere blandingen, ligesom det er tilfældet i et 2-komponent system. Den væsentligste ulempe ved 1-komponent systemet er, at de to bindemidler langsomt polymeriserer under lagring (viskositeten øges), mens der dannes et skindlag i toppen af malingen ved eksponering af ilt. Der er derfor blevet testet forskellige anti-skind midler samt polymerisationsinhibitorer, hvilket beskrives yderligere i afsnit 5.7.

1-komponent systemet blev også forsøgt emulgeret i vand men der opstod problemer med skumdannelse og lagerstabilitet og malingen udhærdede ikke i samme grad som inden emulgering. Udviklingsarbejdet i forbindelse med det emulgerede system vurderedes til at være meget omfattende, og derfor blev fokus lagt på færdigudvikling af 1- og 2-komponent systemerne med organiske opløsningsmidler. Der arbejdes i øjeblikket på en NDA med leverandøren af emulgatorerne, som er villig til at assistere med udviklingsarbejdet forbundet med emulgeringen.

5.6.2 2K-systemet

2-komponent systemet er i skrivende stund det eneste fungerende system, da problemerne mht. stabilitet i det 1-komponente system ikke er blevet løst. Ulempene er som tidligere nævnt af logistisk karakter, mens der er risiko for forkerte blandingsforhold samt dårlig homogenisering af de to komponenter. Det ene af bindemidlerne (A1) udkrystalliserer samtidig omkring stuetemperatur, hvorfor det har været nødvendigt at tilsætte en mindre mængde organisk opløsningsmiddel for at holde det stabilt i flydende form ned til 0 °C.

Det var nødvendigt at tilsætte en lille mængde yderligere stabilisator (stab1) i det 2-komponente system, da det ellers dannede en film for hurtigt ift. fordampningen af det langsomt fordampende opløsningsmiddel.

5.7 Slidstyrketest

Der er udført slidstyrketest på screeningsniveau (Taber-Abraser) hos Teknologisk Institut på prøver med varierende forhold mellem komponenterne A1 og B3. Prøverne er formuleret som en hvid maling der er påført metalemner og ophærdet inden udførsel af test.

TABEL 5. Slidstyrketest af prøver med A1 og B3 i varierende forhold. Testene er udført som enkeltbestemmelser (screening), 1.000g belastning og med slidhjul CS10. *forhold angiver en rangering af prøver ud fra forholdet mellem A1 og B3. Indholdet af B3 overstiger i alle prøver indholdet af A1.

forhold mellem de to Tab i mg efter 1000

komponenter i prøve*	omdrejninger
A1 <<< B3	87,2
A1 << B3	93,4
A < B3	77,3

Den oprindelige PUR-maling er ikke medtaget i testen, men tidligere data angiver et tab på 38,7mg/1000 omdrejninger, hvilket tyder på at slidstyrken er højere for den oprindelige PUR-maling. De tre prøver ligger umiddelbart på niveau og det vurderes, at der ingen klar tendens ses med hensyn til forholdet mellem de to afprøvede komponenter.

Testene i **TABEL 5** er udført på prøver fremstillet forholdsvis tidligt i udviklingsforløbet. Der er senere i udviklingsforløbet udført slidstyrketest på yderligere tre prøver samt en kommerciel reference med epoxy. Test af en kommerciel reference med MDI fejlede desværre, så det tidligere resultat på 38,7g/1000 omdrejninger er ikke bekræftet.

TABEL 6. Slidstyrketest af prøver med A1 og B3 i varierende forhold. Testene er udført som enkeltbestemmelser (screening), 1.000g belastning og med slidhjul CS10. *forhold angiver en rangering af prøver ud fra forholdet mellem A1 og B3. **Referencen er et epoxybaseret produkt, som sælges til værksteder (heavy use).

forhold mellem de to komponenter i prøve*	Tab i mg efter 1000 omdrejninger
A1 << B3	49,8
A1 < B3	50,6
A ≈ B3	55,9
Reference**	74,10

Anden runde slidstyrketest viser at slidstyrken af udviklingsprøverne er øget i forhold til første runde test, dvs. der er set en forbedring ved videreudvikling af prøven. Slidstyrken er stadig lavere end den oprindelige PUR-maling (38,7mg/1000 omdrejninger), men er dog højere end referencen baseret på epoxy, som er medtaget i denne test (74,10 mg/1000 omdrejning). De tre prøver ligger umiddelbart på niveau og det vurderes at forskellene er for små til at vise en klar tendens med hensyn til forholdet mellem de to afprøvede komponenter.

5.8 Stabilitetstest

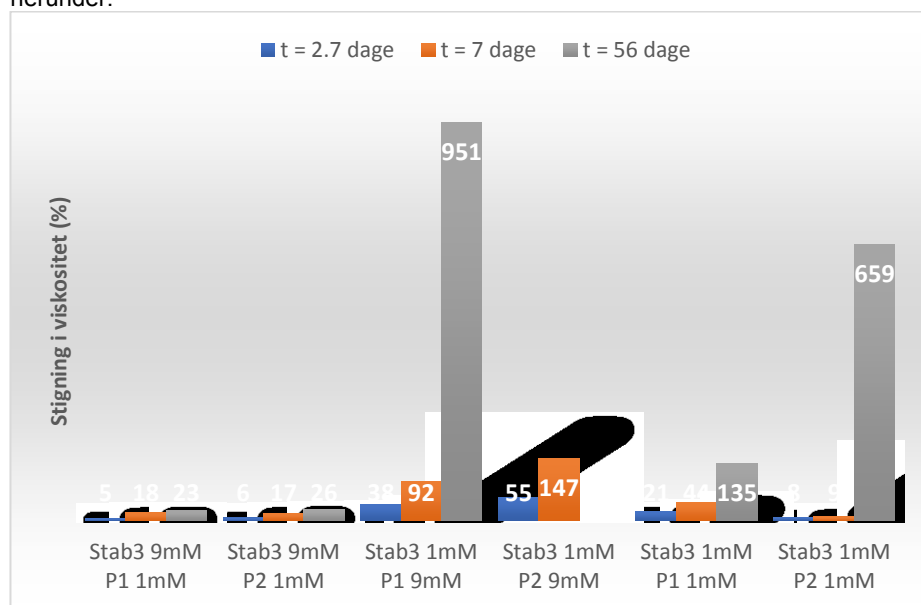
Lagerstabilitet har været en tilbagevendende udfordring i formuleringsarbejdet med det nye polymersystem (i 1-komponentsystemet). Forbedringer er opnået ved justering af bl.a. inhibitor og med det rette emballagevalg. Det er et krav, at systemet er stabilt ved 40° C i 4 uger, hvilket erfaringsmæssigt svarer til 2 år ved stuetemperatur.

Et indledende litteraturstudie viste, at det er muligt at stabilisere det nye polymersystem med flere forskellige kendte stabilisatorer. En række af disse blev derfor undersøgt i en indledende screening (stab 1-3), der viste at stab2 resulterede i en gulning og var uanvendelig til stabilisering.

I de indledende tests forsøgte systemet stabiliseret med stab1, men der sås kun en effekt i form af langsommere ophærdning på opstrøg. Selv ved høje koncentrationer var der voldsom skinddannelse, mens viskositeten hurtigt fordoblede ved henstand. Stab1 kan derfor kun bruges til at forsinke udhærdningen efter påføring i 2-komponent systemet, hvorved det langsomt fordampende opløsningsmiddel kan nå at fordampe inden filmen lukkes. Proble-

met med skinddannelse blev dog løst ved tilsætning af et anti-skind middel, der traditionelt bruges til oxidationstørrende malinger.

Stab3 systemerne viste en forbedret stabilitet sammenlignet med de andre, dog ikke tilstrækkeligt i forhold til det ønskede. Der er i litteraturen ligeledes rapporteret gode resultater af kombinationer af stabilisatorer og tilsætning af lave mængder af fx organiske syrer og det blev derfor besluttet at lave en mere detaljeret undersøgelse af stab3 ved forskellige koncentrationer i kombination med to forskellige additiver (P1 og P2), som afbilledet i FIGUR 1 herunder.



FIGUR 1. Viskositet af bindersystemet med forskellige stabilisatorsystemer opbevaret ved 40°C. P1 og P2 angiver to forskellige additiver. Stab1 angiver en stabilisator.

Baseret på undersøgelsen af forskellige kombinationer af stabilisatorer og de to additiver er konklusionen, at et system bestående af 9 mM stab3 i kombination med 1 mM af en af de to additiver vil være det mest stabile system, som dog ikke lever fuldstændig op til kravene til et endeligt produkt. Sideløbende med undersøgelsen af forskellige stabilisatorer er også stabiliteten af de formulerede systemer blevet undersøgt.

Indtil videre er der udover anti-skind midlet ikke fundet en god løsning på problemet vedørende lagerstabilitet, da viskositeten stadig øges i systemet. Ingen af stabilisatorerne eller kombinationen af stabilisatorer og anti-skind midlet giver tilfredsstillende stabilitet. Samtidig giver selv små mængder af stabilisator problemer ift. udhærdning ved påføring – selv ved et højt indhold af initiator på 5 w/w %. Pga. problemerne med lagerstabilitet og efterfølgende udhærdning af 1-komponentsystemet er udviklingsarbejdet på nuværende tidspunkt længst fremme med 2-komponentsystemet.

5.9 Lugt

En kritisk parameter identificeret i starten af projektet var, hvorvidt lugtgener kunne være et problem for systemet. Det er derfor evalueret på de indledende systemer, hvor det er vurderet, at det ikke vil være et problem for den udvalgte kombination af komponenter i det ophærdede systemer (se TABEL 4).

I den senere formuleringsudvikling hos Esbjerg Farve og Lakfabrik har det dog vist sig, at der for nogle batch af de nye komponenter opleves en forholdsvis kraftig lugt. Der er taget kontakt til leverandøren for at klarlægge variationen og eventuelle muligheder for at undgå udvikling af lugten for den enkelte batch. Leverandøren bekræfter, at der kan forekomme forskelle i lugt fra batch til batch. Det er noget, de arbejder på, men der er ikke nogen løsning lige pt..

5.10 Opsummering af resultater for kemisk og teknologisk udviklingsarbejde

Ikke alle de tekniske kravspecifikationer sat for udvikling er blevet opfyldt under udviklingsarbejdet, men der er opnået en øget viden om det nye system. Overordnet set har udviklingen resulteret i følgende konklusioner om de tekniske parametre for formuleringer udviklet med det nye polymersystem:

- En acceptabel pendulhårdhed af polymersystemet kan opnås, men varierer afhængig af valg af bindemidler
- God kemikalieresistens kan opnås for polymersystemet, afhængig af valg af bindemidler – bedre end den MDI-baserede
- En acceptabel tørretid kan opnås og den kan justeres ved tilpasning af formulering baseret på kendte teknikker inden for feltet (bl.a. initiatorvalg)
- God vedhæftning af formulering med polymersystemet er opnået (Dolly – betonoverflade)
- Screening af slidstyrke på udviklede formuleringer viste lavere slidstyrke end tidligere test af referenceprøven med MDI, men dog er forbedring set igennem udviklingsforløbet.
- Lagerstabilitet er en udfordring (til 1-komponentsystemet), men forbedringer kan opnås ved justering af bl.a. inhibitor. Dog skal gulning fra start ved anvendelse af inhibitor med højst potentiale undersøges nærmere (sammenholdes med MDI produktet, som først gulner over tid)
- Lugt vurderes at være en afgørende faktor for muligheden for at kommercialisere og muligheder for begrænsning af lugtgener er på nuværende tidspunkt ikke tilstrækkeligt undersøgt

6. Miljø- og sundhedsvurderinger

Efter short-listing af de teknisk mest egnede bindemidler er der udført en nærmere undersøgelse af miljø- og sundhedseffekter på tre specifikke komponenter. Én af disse (B1) er ifølge den indledende screening registreret (REACH-registrering + anmeldelse til C&L fortegnelsen) som hudsensibiliserende, mens de to andre (B3 og B2) ikke er REACH-registreret og heller ikke anmeldt som værende hudsensibiliserende (H317) på C&L fortegnelsen. Sikkerhedsdatablad fra valgte leverandør viser dog, at yderligere en af disse klassificeres som hudsensibiliserende, hvilket ikke var ventet.

Ud fra rangeringen af H-sætninger vist i **TABEL 2** er klassificering med H317 uacceptabel ift. projektets mål som nærmere defineret under arbejdsplanen 1. På styregruppemødet i november blev det grundet meget lovende tekniske egenskaber samt usikkerhed omkring den manglende information omkring den hudsensibiliserende effekt for komponent B2 og B3 besluttet alligevel at gå videre med projektet. Det blev ligeledes besluttet at undersøge nærmere omkring komponenternes egenskaber som hudsensibiliserende.

Der er derfor efter beslutningen på styregruppemødet i november udført en overordnet QSAR-modellering (Quantitative Structure–Activity Relationship) på den mest teknisk lovende komponent - B3. Metoden grupperer det pågældende stof med andre stoffer baseret på struktur og funktionelle grupper. Herefter indsamles (test-)data for hver enkelt effekt (endpoint), der er udført på andre af gruppens stoffer, og der sammenlignes med det stof, man ønsker at undersøge. Til sidst justeres modelleringen lidt ved at ekskludere nogle resultater, der vurderes ikke at være repræsentative.

Modelleringerne er uafhængigt af hinanden udført i tre forskellige værktøjer/databaser (DTU-food¹, VEGA² og QSAR Toolbox³). Resultatet fra de tre modelleringer er entydige, forstået på den måde, at de viser, at B3 med stor sandsynlighed har egenskaber som sensibiliserende. Som en del af modelleringen indgår en validering af resultaterne, og her viser alle tre ligeledes, at pålideligheden af modelleringerne godt kunne være højere. Ud fra en ekspertvurdering må det alt i alt vurderes, at B3 er potentielt sensibiliserende. Det er meget svært at afgøre, *hvor* sensibiliserende, og om det er nok til en klassificering. Men en umiddelbar konklusion vil være en anbefaling om at klassificere komponenten B3 som hudsensibiliserende med H317.

Der er ligeledes set på alternativerne B2 og B1. B1 er registreret under REACH, hvor det ifm. REACH-registreringen er vurderet at være hudsensibiliserende (og klassificeret med H317). B2 blev ligeledes modelleret med QSAR, da der (som for B3) ikke er noget data på selve komponenten. Resultatet er som for B3, at det slår positivt ud som hudsensibiliserende, men med lidt lav validitetsscore – faktisk præcis samme resultat som for B3, hvilket skyldes, at de to komponenter strukturmæssigt er meget ens og derfor bliver grupperet og sammenlignet med præcis de samme stoffer.

Den overordnede ekspertvurdering er derfor, at det forventes, at komponenterne skal betragtes som hudsensibiliserende og klassificeres Skin Sens. 1;H317. Det er i CLP muligt at underkategorisere Skin Sens. 1 i 1A eller 1B,

¹ <http://qsar.food.dtu.dk/>

² <http://www.vega-qsar.eu/>

³ <https://www.qsartoolbox.org/>

såfremt man har data til dette. På baggrund af QSAR-modellering alene, har dette ikke været muligt. En yderligere underopdeling vil kræve testdata (f.eks. fra leverandøren).

Inden for industrien anses MDI for at være et yderst potent stof, der erfaringsmæssigt ofte resulterer i sensibiliserende effekter. Det har ikke været muligt at finde de rapporteringer om sensibiliserende effekter fra den stoftype, alternativene tilhører. Det vurderes derfor, at den sensibiliserende effekt fra MDI sandsynligvis er større end for alternativene. Det skal dog tages med i betragtningen, at MDI er væsentligt mere udbredt end alternativet, hvorfor der vil være mere empirisk data knyttet til MDI.

Som udgangspunkt kan komponenternes mærkning (også med H317) stadig anses for en forbedring i forhold til det eksisterende produkt med MDI, men ovenstående resultater vil naturligvis blive taget i betragtning i den videre vurdering af substitutionen.

Miljømærkning

Det har været et ønske, at et kommende produkt evt. kunne miljømærkes. Der er derfor set nærmere på kriterierne for Svanemærkning af 'Indendørs maling og lak'. Groft skitseret kan man se på følgende:

Hvilke produkttyper kan – og kan ikke – opnå svanemærke:

Antallet af produkttyper, der kan opnå svanemærkning er mange og ligeså er kriterierne herfor. Umiddelbart kan indendørs gulvmaling beregnet til forbrugere og professionelle brugere opnå Svanen. Men det er bl.a. også specificeret, at 'coatings for particular industrial and professional uses, including heavy-duty coatings, powder coatings, UV curable paint systems' ikke kan opnå svanemærkning.

Det er derfor lidt svært at sige, om et komponentsystem kan opnå svanemærkning, ligesom afgørelsen er afhængig af, om *anvendelsen* vurderes at være inden for rammerne. Det vil sandsynligvis kun kunne afgøres i dialog med Miljømærkesekretariatet.

Antages det, at produktet vil opfylde betingelserne for at kunne svanemærkes, gælder følgende omkring produktets klassificering og mærkning:

TABEL 7 viser de klassificeringer (+ H-sætninger), det færdige produkt *ikke* må bære. Det var der som udgangspunkt ikke konflikter med i forhold til de fastsatte succeskriterier for en god substitution. Dog skal det bemærkes, at der ikke tillades nogen form for miljøklassificering – heller ikke de laveste kategorier med H412 og H413, som ikke følges af miljøsymbolet.

Indholdsstoffer

Ifølge indholdsstoffer er det noget mere kompliceret. Der er selvfølgelig en række stoffer, der ikke må indgå i råvarerne – f.eks. tungmetaller. Mange af disse er sandsynligvis ikke relevante for komponent-systemet. Derudover er der stoffer, hvis funktion undtager dem fra et forbud op til en vis koncentration. Endelig er der stoffer, der er underlagt beregningsregler for maksimal koncentration.

Eftersom QSAR-vurdering af komponenterne viser, at de sandsynligvis vil resultere i en klassificering som hudsensibiliserende med H317, vurderes det ikke længere sandsynligt, at det færdige produkt kan opnå miljømærket.

TABEL 7: Oversigt over kriterier for klassifikation under Svanen (indoor paints and varnishes).

<http://www.ecolabel.dk/da/blomsten-og-svanen/kriterier/vis-produktgruppe?produktgruppeid=096&projektgruppe=Svanen>.

Classification according to CLP Regulation 1272/2008	
Hazard class and category	H-phrase
Toxic to aquatic organisms Category acute 1 Chronic 1-4	H400, H410, H411, H412, H413
Hazardous to the ozone layer	H420
Acute toxicity 1-4	H300, H310, H330, H301, H311, H331, H302, H312, H332
Specific target organ toxicity (STOT) with single and repeated exposure STOT SE 1-2 STOT RE 1-2	H370, H371, H372, H373
Aspiration hazard 1	H304
Respiratory or skin sensitising Resp. Sens. 1, 1A or 1B Skin sens. 1, 1A or 1B	H334, H317 and the product must not contain ingoing substances in quantities that result in the label "Contains (name of sensitising substance). May cause an allergic reaction."*
Skin corrosion or irritation Skin corr. 1A/1B/1C	H314
Carcinogenic Carc 1A/1B/2	H350, H351
Mutagenic Mut 1A/1B/2	H340, H341
Toxic for reproduction Repr 1A/1B/2	H360, H361, H362
Explosive 1.1-1.6	H200, H201, H202, H203, H204, H205
Oxidizing Liquids and solids Ox. Liq. 1-3/Ox. Sol. 1-3	H271, H272
Self-reactive substances and mixtures and Organic Peroxides Type A-EF Self-react. A- EF/Org. Perox. A-EF	H240, H241, H242
Extremely flammable aerosol and liquids Flam Liq 1 /Aerosol 1	H222, H224

*The statement "Contains (name of sensitising substance). May produce an allergic reaction" is excepted if it is due to the content of preservatives.

6.1 Opsummering af miljø- og sundhedsvurderinger

Ikke alle de miljø- og sundhedsmæssige kriterier opsat i den indledende fase af projektet er mødt, men det vurderes at løsningen samlet set er bedre end tilsvarende MDI-baserede produkter.

I forhold til det nye system er der konkluderet følgende i forhold til miljø- og sundhedsmæssige effekter:

- Det er svært at vurdere komponenterne, da datagrundlaget er meget begrænset
- Et udvalgt bindemiddel er sensibiliserende (bærer faresætningen H317), som ikke er ønsket og QSAR vurdering bekræfter risiko for denne effekt.
- QSAR vurdering kan ligeledes ikke udelukke eventuel mutagen effekt af en udvalgt monomer
- Bindemidler vil skulle indgå i så høje koncentrationer, at mærkning med H317 ikke undgås
- Videnskabelig kvantificering af sensibiliserende effekt er vanskeligt da det kræver et ekstremt stort datagrundlag, som ikke er til stede for hverken MDI eller de udvalgte komponenter i projektet, men erfaringsmæssigt anses MDI for at være mere potent ift. sensibilisering end gennemsnittet af stoffer inkl. det aktuelle bindemiddel
- Flere andre uhensigtsmæssige sundhedsmæssige effekter af MDI kan undgås ved at skifte til det nye polymer-system (fx luftvejsallergi)

7. Økonomisk egnethed

Den økonomiske egnethed af substitutionsløsningerne er kortlagt og løbende vurderet under projektforløbet i det omfang det har været muligt. Formålet har været at vurdere de forskellige systemers økonomiske egnethed i forhold til udviklingen af et nyt konkurrencedygtigt produkt.

7.1 Resultater af vurdering af økonomisk egnethed

Esbjerg Farve- og Lakfabrik har afdækket mulige leverandører af de udvalgte komponenter brugt i den tekniske udvikling og indhentet priser i forhold til forventet årsforbrug baseret på det eksisterende produkt indeholdende MDI. Priserne er sammenlignet med priser på råvarer, som anvendes i dag, og priserne på de nye komponenter er væsentlig højere end for eksisterende råvarer. Dog kan prisen for det samlede produkt stadig forventes at blive påvirket markant af bl.a. formuleringssammensætningen. Derfor anses prisen for de udvalgte komponenter for høj i forhold til den viden, der er tilgængelig om systemet på nuværende tidspunkt. Forbehandling med en billig primer er en mulighed, som kan sænke omkostninger forbundet med den samlede behandling med det nye system. Forbehandling er ofte en fordel, da alle betonoverflader er basiske miljøer, hvor pH i væsken, der er fanget i porene ofte for ny beton har en pH på 12-14. Den primære bidragsyder til den høje pH er stoffet calciumhydroxid, der findes jævnt fordelt i betonen. I overfladen af betonen, hvor calciumhydroxiden er i kontakt med atmosfæren, vil calciumhydroxiden reagere med luftens kuldioxid, hvorved der dannes calciumkarbonat. Dette stof er betydeligt mindre basisk end calciumhydroxid, hvilket betyder, at væske fanget i ældet beton vil være meget mindre basisk, pH helt ned til 7 kan forefindes. Hvor hurtigt denne ændring i pH finder sted afhænger af betonens densitet, luftfugtigheden og koncentrationen af kuldioxid i luften. Det nyudviklede malingssystem forventes ikke at være specielt følsom over for base. Hvad der desuden vil beskytte malingen er, at eventuelle basiske reaktioner ville være fast-stof-faststof reaktioner, altså mellem calciumhydroxidkrystaller og den hærdede maling. Disse reaktioner forventes at være ufavorable, og vil desuden kun påvirke den lille del af malingen der er i direkte fysisk kontakt med krystallerne.

Det vurderes ikke, at systemet på nuværende tidspunkt tilbyder tilstrækkeligt stærke unique selling-points som formuleringen ser ud i dag til at godgøre en højere prissætning af produktet.

MAL-koden af produkterne er ikke endelig beregnet, da formuleringerne ikke ligger fast, men ud fra den nuværende viden forventes tallet før bindestreg at blive markant reduceret (fra 5 til 0 eller 1 med det nye system). Efter bindestreg forventes en stigning af tallet fra -3 til -5 pga. mærkningen af bindemidlerne som sensibiliserende. MAL-koden er afgørende for de sikkerhedsforanstaltninger, som skal anvendes under arbejdet med produktet. MAL-kode kan derfor være altafgørende for salget hos den professionelle bruger og en stigning i MAL-koden er derfor u hensigtsmæssig i forhold til markedsføring af det nye produkt.

2-komponentsystemet anses for længst fremme i udviklingsforløbet og det forventes ud fra erfaringer fra laboratoriet at formuleringer kan fremstilles med eksisterende udstyr og i øvrigt baseret på kende råvarer inden for industrien, hvilket giver fordele i forhold til implementering, da det ikke kræver fx indkøb og indkøring af nyt udstyr. Indledende erfaringer fra laboratoriefremstilling er endvidere at behovet for formaling er mindre i formuleringer med det nye system, hvilket letter fremstillingsprocessen. Det skal dog undersøges nærmere i forbindelse med opskalering.

De valgte bindemidler er tilgængelige hos en af branchens kendte leverandører, hvilket gør sourcing på industriel skala muligt. Dog er kvaliteten af bindemidler diskuteret i projektføreløbet, da der blev oplevet variationer i lugt for forskellige batch af bindemidler anvendt til laboratoriearbejdet.

7.2 Opsummering af vurdering af den økonomiske egnethed

Det er ikke muligt at vurdere alle økonomiske aspekter af en overgang fra det MDI-baserede produkt til et produkt baseret på det nye polymersystem, da udviklingsforløbet endnu ikke er modent til at adressere alle overvejelser. Mange overvejelser vil afhænge af resultaterne af den videre udvikling, så som den endelige mærkning, type af formulering, emballering og egenskaber af produktet baseret på det nye system.

På nuværende tidspunkt er følgende konklusioner draget på baggrund af arbejdet udført i projektet:

- Udvalgte bindemidler er tilgængelige hos kendte leverandører
- Formuleringer (1- og 2-komponents) kan fremstilles i nuværende produktionsudstyr
- Det er usikkert om emulsion er en mulig type på sigt.
- I den nuværende markedssituation er skiftet væk fra MDI-produktet interessant, men kostpris af bindemidler er høje sammenlignet med MDI
- Det vurderes at produktet mangler tilstrækkelige stærke "unique sellingpoints"
- Ændring af produkttegenskaber i forhold til MDI-produktet er afgørende for, hvilke og hvor store markedsandele der kan opnås
 - stabiliteten er en udfordring
 - hurtigere ophærdning er en fordel
 - forbedret MAL kode forventes før bindestreg, men efter bindestreg stiger tallet fra 3 til 5, hvilket kan være altafgørende hos industribrugere (svar fra arbejdstilsynet afventes)
- First movers på området – muligheden for fortsat at skabe innovation inden for området og reagere på ændringer i markedet anses for øget, men der er stadig arbejde inden produkt kan markedsføres.

8. Konklusion

Generelt er der stadig mange usikkerheder og uafklarede aspekter ved anvendelse af det nye polymersystem i maling. De unikke selling points for et kommende kommercielt produkt omfatter bl.a. forbedret MAL-kode (før bindestregen, ikke beregnet på den endelig formulering), hurtig ophærdning og kortere behandlingstider hos brugeren end for et MDI-holdigt produkt. Dog skal der sandsynligvis optimeres på slidstyrken og lugten, hvis produktet skal sælges til de professionelle brugere.

Udbyttet af projektet har for Esbjerg Farve og Lakfabrik været, at tage første skridt i opbygning af en ny platform for videreudvikling af deres produktsortiment på længere sigt. Der er ikke inden for projektperioden udviklet et kommercielt produkt klar til markedet, men projektgruppen har opnået øget viden om polymersystemet og indvirkningen på endelig formulering af maling.

Udvikling af konkurrencedygtig gulvmaling fri for isocyanater

Methylendiphenyldiisocyanat (MDI) er en essentiel komponent i polyurethan-baseret (PUR-baseret) gulvmaling. Pga. MDI's sundhedsfare ønskes stoffet substitueret og i projektet er mulighederne for substitution af MDI i en gulvmaling derfor undersøgt. Målet har været at udvikle en gulvmaling som er miljø- og sundhedsmæssigt bedre end maling med MDI. Der er i projektet arbejdet med et helt nyt polymersystem og ikke alle de ønskede tekniske egenskaber er opnået under udviklingsarbejdet, men viden om det nye system er øget. Der er således stadig mange usikkerheder og uafklarede aspekter ved anvendelse af det nye polymersystem i maling. Fordelene ved det nye system omfatter bl.a. produkter med en forbedret MAL-kode (før bindestregen, dog ikke beregnet på den endelige formulering), hurtig ophærdning og kortere behandlingstider hos brugeren end for et MDI-holdigt produkt. Dog skal der sandsynligvis optimeres på slidstyrken og lugten, hvis produktet skal sælges til professionelle brugere. Disse fordele vurderes dog på nuværende tidspunkt ikke at være stærke nok til at kunne opveje den højere pris for komponenterne. Udbyttet af projektet har været, at tage første skridt i opbygning af en ny platform for videreudvikling af produktsortimentet på længere sigt. Der er ikke inden for projektperioden udviklet et kommercielt produkt klar til markedet, men projektgruppen er nået et langt stykke i forhold til øget viden om polymersystemet og indvirkningen på endelig formulering af maling.



Miljøstyrelsen
Haraldsgade 53
2100 København Ø

www.mst.dk