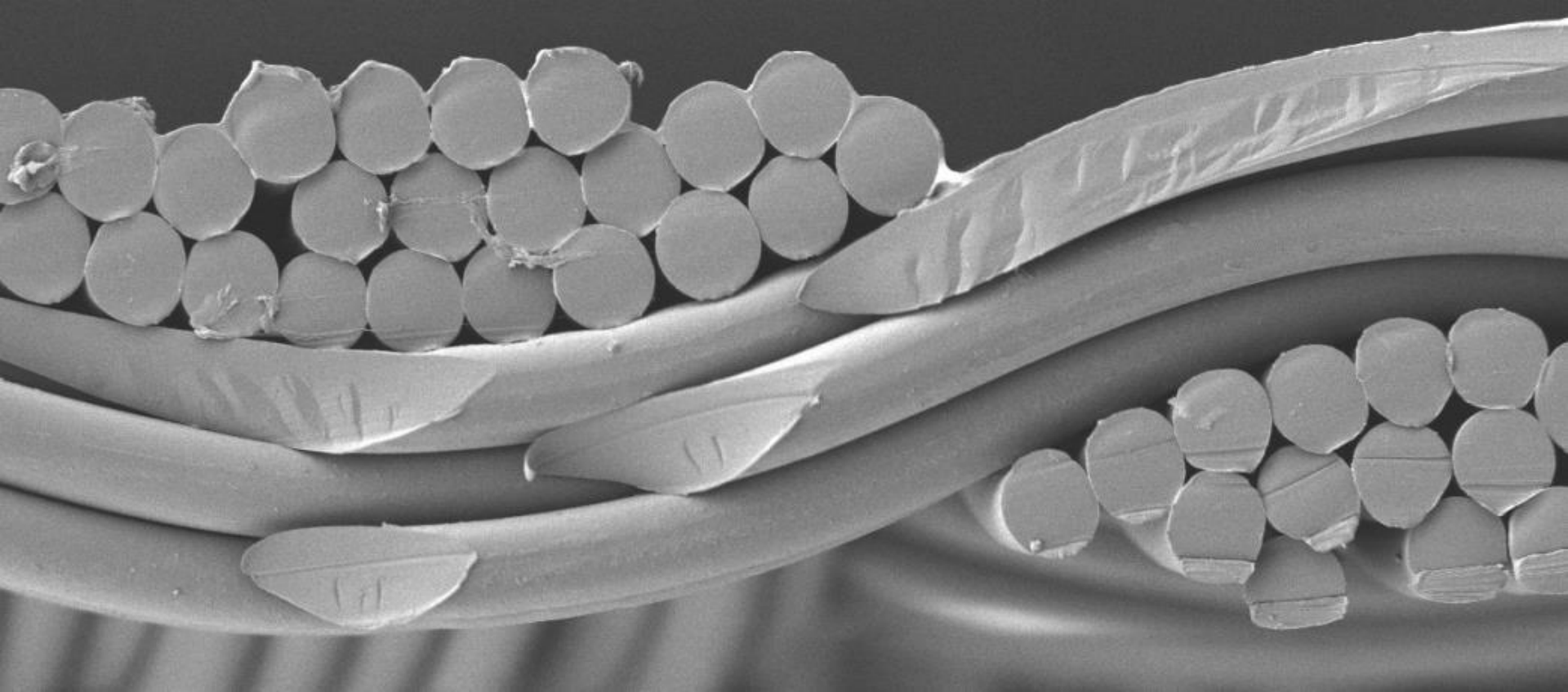




Duurzaam water-/oliestotend & antimicrobieel textiel

David De Smet, Myriam Vanneste

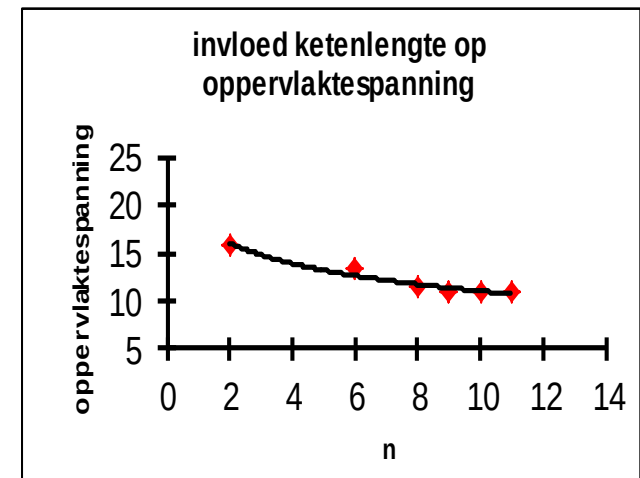
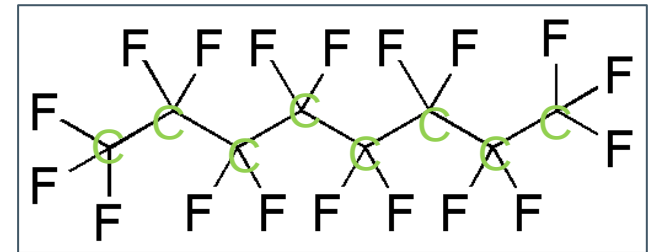
Overzicht presentatie

- Veelgebruikte water-/olieafstotende & antimicrobiële producten
- Wetgeving dwingt alternatieven te zoeken
- Eco-dwor & Duratex op zoek naar alternatieve producten

VEELGEBRUIKTE WATER-/OLIEAFSTOTENDE & ANTIMICROBIËLE PRODUCTEN

Water-/olieafstotend

- Fluorcarbonen
 - in textiel: fluorcarbongroep + polymeer (meestal acrylaat)
 - Eigenschappen: water- + olieafstoting
 - Ketenlengte - oppervlaktespanning : C8 is optimaal
 - Olieafstoting: F belangrijk !



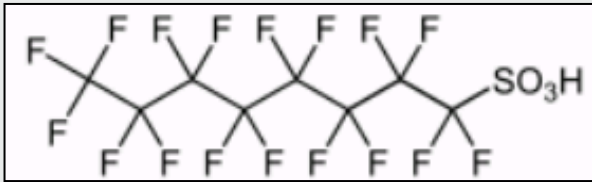
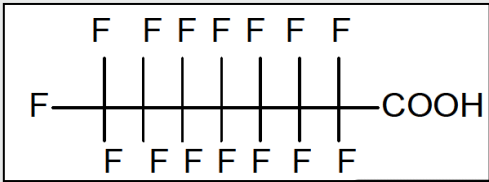
Antimicrobieel

- Metalen: zilver, zink en koper
 - Zilver meest toegepast, vb. Silpure, Sanitised
- Triclosan:
 - Breed spectrum antibacterieel product
 - Vb. microban, tinosan
- Quaternair amonium

WETGEVING WATER- & OLIEAFSTOTENDE PRODUCTEN

C8 fluorcarbonen – PFOA & PFOS

- Ongewenste nevenproducten
- Tendens naar kortere ketens (C6, C4) resulteren in kortere en minder schadelijke nevenproducten

PFOS	PFOA
Perfluor octa ansulfonaat	Perfluor octa anacid
Persistent Bio-accumulatief Toxisch	Carcinogeen, mutageen, toxisch Persistent, bio-accumulatief & toxisch (ECHA 2013 , European Chemical Agency)
	

PFOA

- **2013 SVHC Lijst:**
 - communicatieverplichting bij $> 0,1\%$ (w/w) in eindproduct
- **restrictievoorstel**
 - Eerste voorstel van limiet van 2 ppb wordt nadien aangepast naar
 - Limiet: 25 ppb PFOA & zouten en 1000 ppb PFOA-gerelateerde stoffen
 - Diverse uitzonderingen: (vb. beschermkledij, membranen,...): langere overgangstermijn
- **EU VERORDENING 2017/1000 VAN DE COMMISSIE – 13/06/2017**

EU VERORDENING 2017/1000

VAN DE COMMISSIE – 13/06/2017

Perfluorooctaanzuur („PFOA”)

CAS-nr. 335-67-1

EG-nr. 206-397-9

en de zouten daarvan.

Elke aanverwante stof (met inbegrip van de zouten en polymeren daarvan) die een rechtstreeks met een ander koolstofatoom verbonden lineaire of vertakte perfluoroheptylgroep met de formule C_7F_{15} - heeft als een van de structurele elementen.

Elke aanverwante stof (met inbegrip van de zouten en polymeren daarvan) die een lineaire of vertakte perfluoroheptylgroep met de formule C_8F_{17} - heeft als een van de structurele elementen.

De volgende stoffen zijn van deze omschrijving uitgesloten:

— C_8F_{17} -X, waar X = F, Cl, Br.

— C_8F_{17} -C(=O)OH, C_8F_{17} -C(=O)O-X' of C_8F_{17} -CF₂-X' (waar X' = eender welke groep, met inbegrip van zouten).

1. Mogen niet worden vervaardigd of in de handel gebracht als stoffen als zodanig vanaf 4 juli 2020.

2. Mogen vanaf 4 juli 2020 niet worden gebruikt bij de productie van of in de handel worden gebracht in:

a) een andere stof, als bestanddeel;

b) een mengsel;

c) een voorwerp

in een concentratie gelijk aan of groter dan 25 ppb van het PFOA met inbegrip van de zouten daarvan of 1 000 ppb van een aanverwante stof of een combinatie daarvan aanverwante stoffen.

3. Punten 1 en 2 zijn van toepassing vanaf:

a) 4 juli 2022 voor:

i) apparatuur voor de productie van halfgeleiders;

ii) latex drukinkten.

b) 4 juli 2023 voor:

i) textielproducten voor de bescherming van werk-

EU VERORDENING 2017/1000

VAN DE COMMISSIE – 13/06/2017

b) 4 juli 2023 voor:

- i) textielproducten voor de bescherming van werknemers tegen risico's voor hun gezondheid en veiligheid;
- ii) membranen bedoeld voor gebruik in medisch textiel, filtratie bij waterzuivering, productieprocessen en afvalwaterbehandeling;
- iii) nanocoatings met plasma.

4. Punten 1 en 2 zijn niet van toepassing op:

- a) perfluorooctaansulfonzuur en derivaten daarvan opgenomen in deel A van bijlage I bij Verordening (EG) nr. 850/2004;
- b) de vervaardiging van een stof wanneer dit gebeurt als een onvermijdelijk bijproduct van de vervaardiging van fluorchemicaliën met een koolstofketen met ten hoogste zes atomen;
- c) een stof die bestemd is om te worden gebruikt of wordt gebruikt als een vervoerd geïsoleerd tussenproduct, op voorwaarde dat aan de voorwaarden van artikel 18, lid 4, onder a) tot en met f), van deze verordening is voldaan;
- d) een stof, bestanddeel van een andere stof of mengsel dat bestemd is om te worden gebruikt of wordt gebruikt:
 - i) bij de productie van implanteerbare medische hulpmiddelen binnen het toepassingsgebied van Richtlijn 93/42/EEG;

PFOS

- **2009 POP verordening**
 - PFOS & derivaten staan op de POP verordening (persistent Organic Polluants-Stockholm Conventie); wereldwijd geldig
- **Juni 2014: Noorse wet**
 - $< 1\mu\text{g}/\text{m}^2$ –zeer streng

Vrijwillige labels: PFOA/PFOS

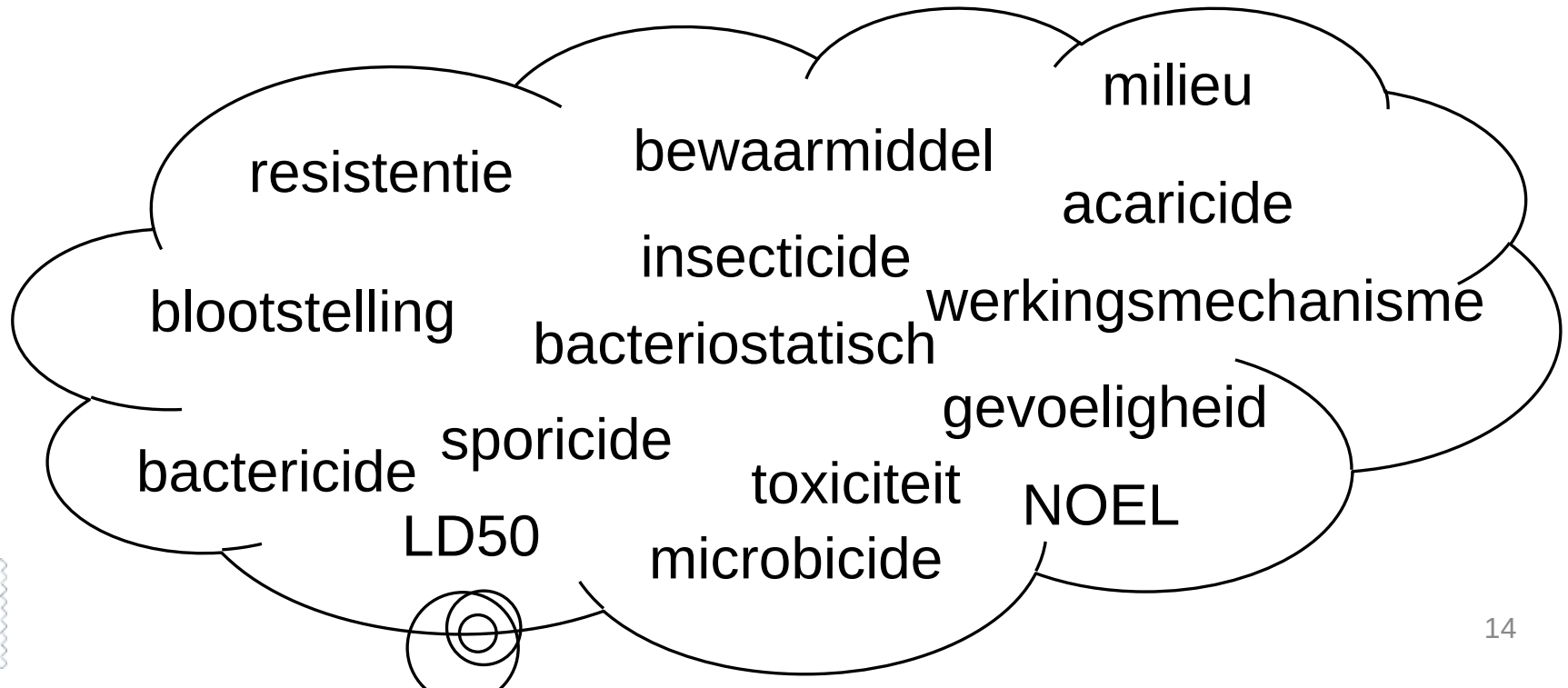
- **Oekotex:** PFOA/PFOS gebaseerde chemicaliën zijn verruimd en limieten zijn verstrengd

PFC's, Per- and polyfluorinated Compounds/Per- und polyfluorierte Verbindungen ^{11,19}				
PFOS, PFOSA, PFOSF, N-Me-FOSA, N-Et-FOSA, N-Me-FOSE, N-Et-FOSE; Sum/Summe[µg/m ²]	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0
PFOA[µg/m ²]	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0
PFHpA[mg/kg]	0.05	0.1	0.1	0.5
PFNA[mg/kg]	0.05	0.1	0.1	0.5
PFDA[mg/kg]	0.05	0.1	0.1	0.5
PFUdA[mg/kg]	0.05	0.1	0.1	0.5
PFDoA[mg/kg]	0.05	0.1	0.1	0.5
PFTTrDA[mg/kg]	0.05	0.1	0.1	0.5
PFTeDA[mg/kg]	0.05	0.1	0.1	0.5
Further Perfluorinated carbonic acids, each; according to Annex 5/je; gemäß Anhang 5[mg/kg]	0.05			
Perfluorinated sulfonic acids, each; according to Annex 5/je; gemäß Anhang 5[mg/kg]	0.05			
Partially fluorinated carbonic / sulfonic acids, each; according to Annex 5/je; gemäß Anhang 5[mg/kg]	0.05			
Partially fluorinated linear alcohols, each; according to Annex 5/je; gemäß Anhang 5[mg/kg]	0.50			
Esters of fluorinated alcohols with acrylic acid, each; according to Annex 5/je; gemäß Anhang 5[mg/kg]	0.50			

BIOCIDEREGLGEVING

biocidewetgeving

- biociden zijn werkzame stoffen (en preparaten die een of meer werkzame stoffen bevatten) bestemd om een schadelijk organisme te vernietigen, af te schrikken, onschadelijk te maken, de effecten daarvan te voorkomen of het op andere wijze langs chemische of biologische weg te bestrijden



biocidewetgeving

- Biociden die op de markt komen moeten:
 - voldoende werkzaam zijn
 - geen onaanvaardbare effecten op gezondheid van mens of dier of op milieu
 - geen onaanvaardbare resistentie
 - bij gewervelde dieren geen onnodig lijden of pijn veroorzaken

Europese richtlijn 98/8/EG

- BDP = Biocidal Product Directive
- Procedure betreffende toelating en het op de markt brengen van biociden in de lidstaten
- Wederzijdse erkenning van toelatingen
- Vaststelling van een **positieve** lijst van werkzame stoffen die in biociden mogen worden gebruikt

https://echa.europa.eu/documents/10162/17287015/art_95_list_en.pdf/5b06dde8-ab28-46f3-9170-0c04b271ffc1

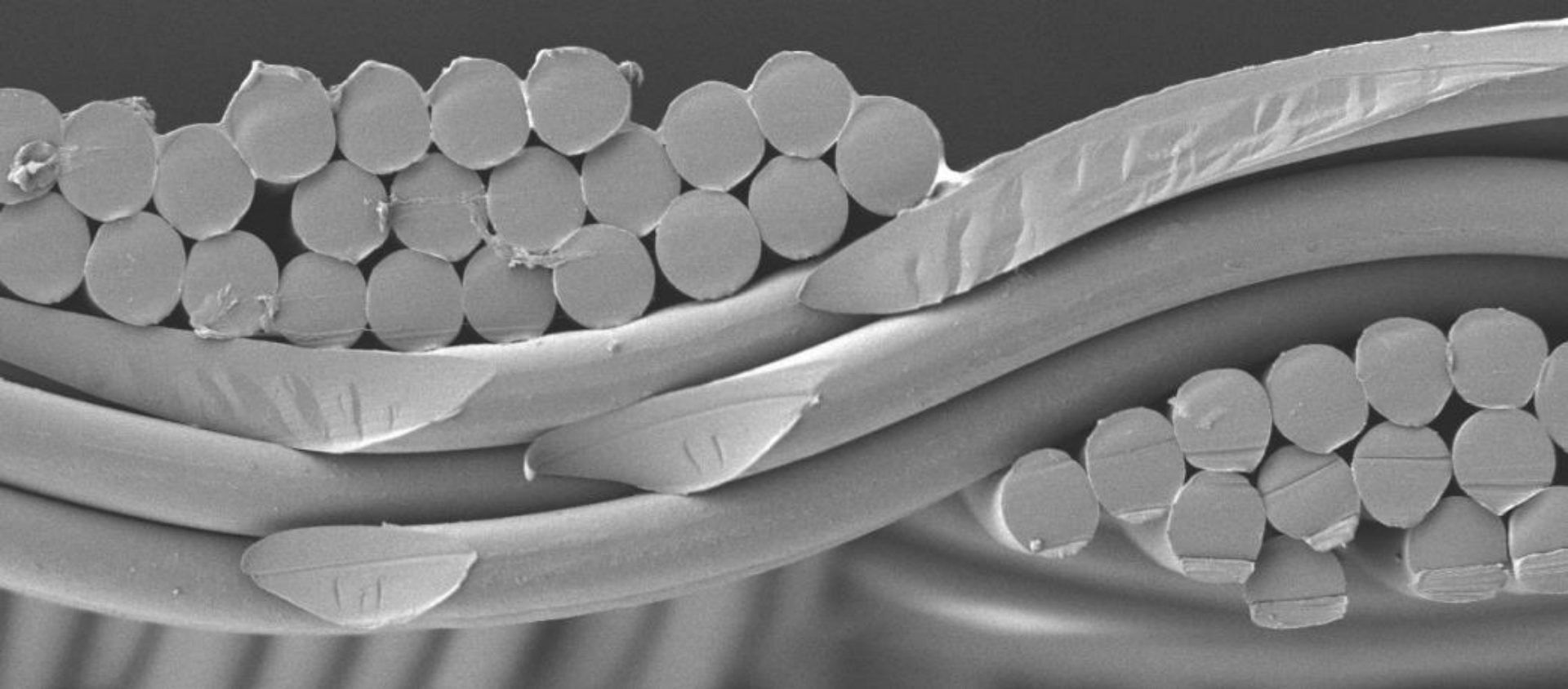
EU verordening (EU) No 528/2012

- Verordening (Regulation) = onmiddellijk overal van kracht → vervanging richtlijn (Directive) 98/8/EG
- Basisprincipes
 - vaststelling op Unieniveau van lijst van werkzame stoffen die in biociden mogen worden gebruikt
 - toelating voor biociden
 - wederzijdse erkenning van toelatingen binnen de Unie
 - het op de markt aanbieden en het gebruik van biociden in een of meer lidstaten van de Unie
 - het in de handel brengen van behandelde voorwerpen

EU verordening (EU) No 528/2012

- !! Behandelde product waarvan de primaire werking een biocidale werking is = biocide
 - Geldt ook voor geïmporteerde voorwerpen
 - Alleen gebruik goedgekeurde actieve substanties
 - Label met naam van werkzame stoffen
 - Informatieverstrekking aan de consumenten over de biocidale behandeling

LOPEND ONDERZOEK @ CENTEXBEL



ECO-DWOR



AGENTSCHAP
INNOVEREN &
ONDERNEMEN

FILK Forschungsinstitut
Leder und Kunststoffbahnen



ECO-DWOR thema

- “Ontwikkeling van ecologische, duurzame water & olieafstotende finishes/coatings”
 - C8 FC vrij; bij voorkeur fluor vrij
- Start: 1/1/2017 Duur: 2 jaar
- Partners:
 - CTB: textiel
 - FILK: leder

ECO-DWOR technologieën

- Verschillende technologieën
 - Perfluoropolyether
 - Dendrimeer
 - Siliconen/polysiloxanen
 - Vetzuur gemodificeerde resin
 - Solgel en nanopartikels
 - Andere fluorcarbonen (C6 & C4)

ECO-DWOR interessant voor u

- Deelname aan de gebruikersgroep
 - Behandelen en evaluatie van uw textiel
 - Water en olie afstoting
 - Easy-clean
 - Wasbestendigheid
 - ..,
 - Gebruik en evaluatie van uw chemisch product of formulering

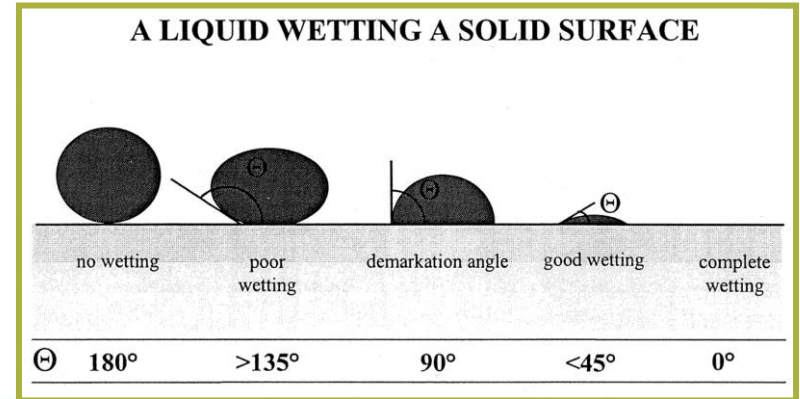
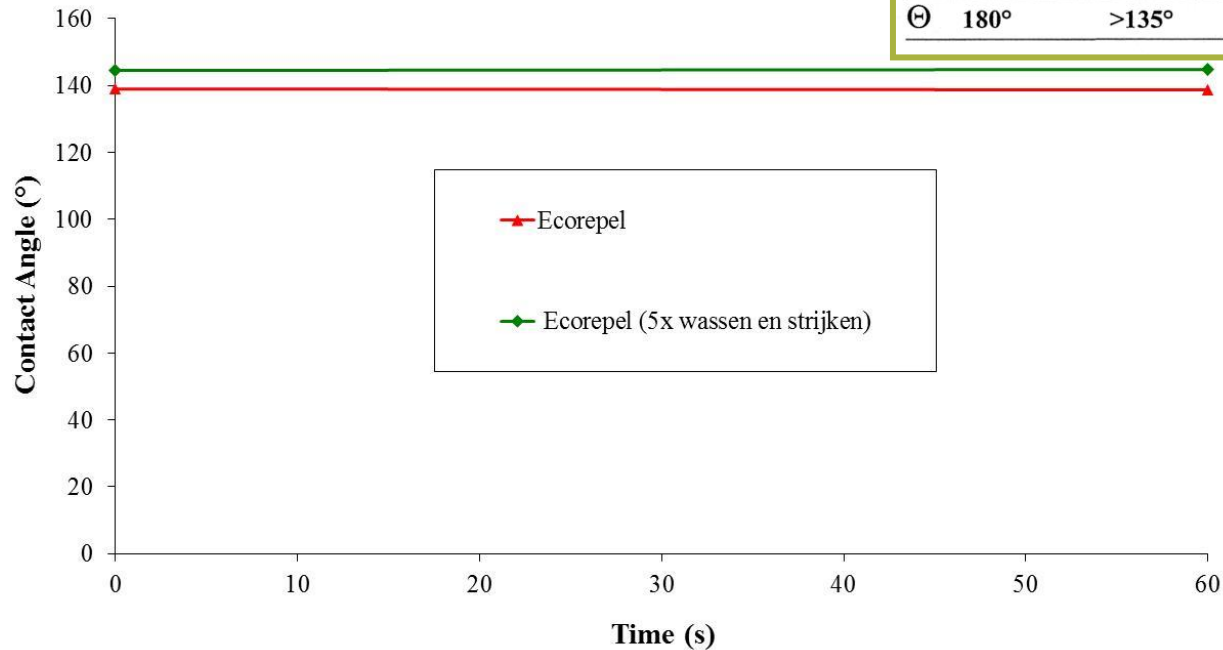
ECO-DWOR onderzoeksmethode

- Selectie van textielmaterialen en alternatieve water en olie afstotende producten
- Focus op commerciële en experimentele producten in laatste ontwikkelingsfase
- Evaluatie en karakteriseren materiaal
 - A4 stalen
 - Rol tot rol stalen

ECO-DWOR, enkele resultaten

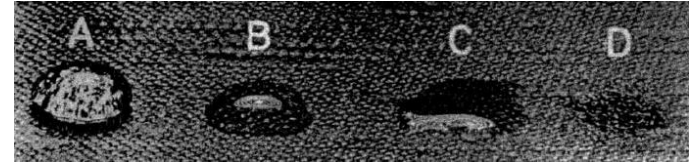
- Fluor vrije finish (DWR)
Ecorepel

katoen

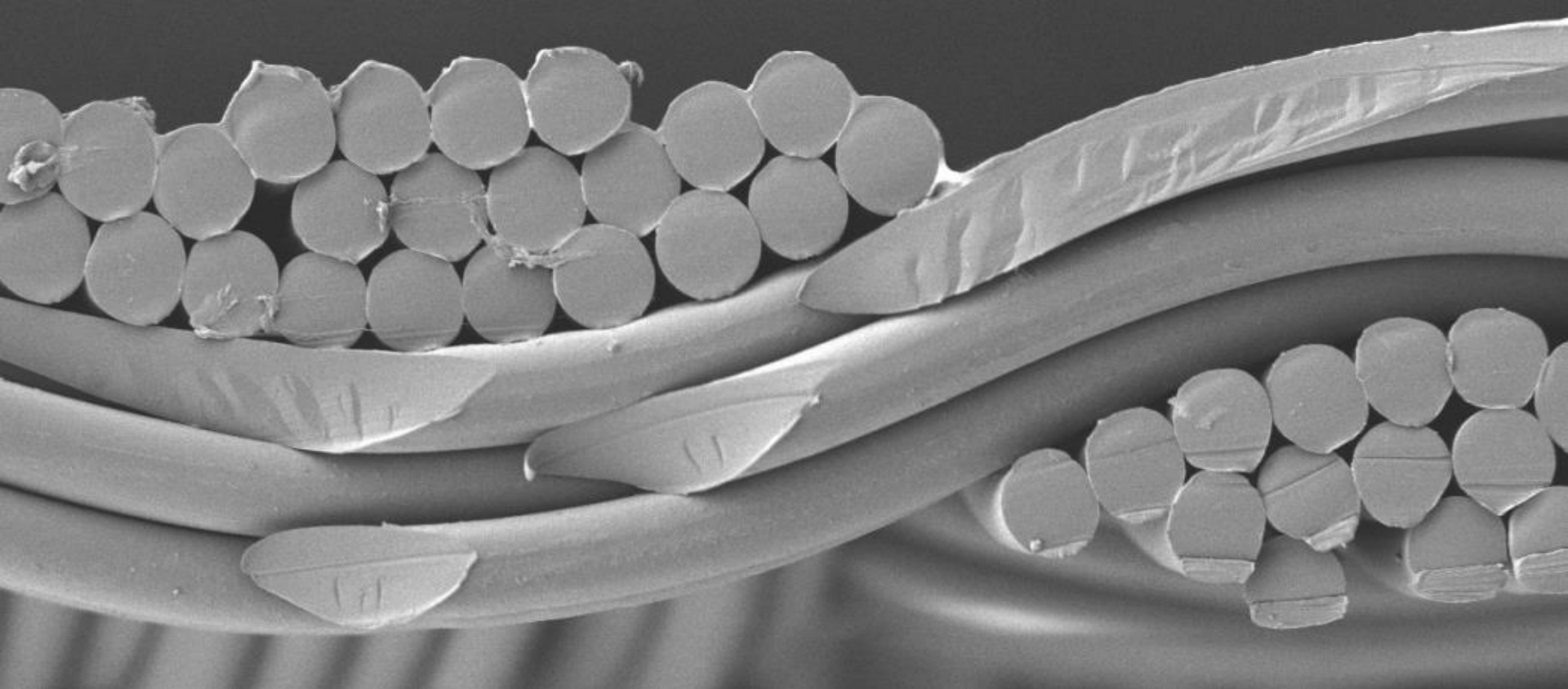


Enkele resultaten

- Fluor vrije finish (DWR)
Avi Perl FFR



- water afstoting: 3 (op een schaal van 8)
- Watergebaseerde vlekken zijn te verwijderen
- Moeilijk om mayonaise, mosterd en koffie te verwijderen



Duratex



Interreg
France-Wallonie-Vlaanderen



met de steun van
west-vlaanderen
de gedreven provincie



GoToS3
DURATEX

Avec le soutien du Fonds européen de Développement Régional - Met de steun van het Europees Fonds voor Regionale Ontwikkeling

Duratex

- Water-/olieafstotend en antimicrobieel textiel
- Grensoverschrijdende samenwerking
 - Centexbel (VL)
 - UCL en Certech (W)
 - Ensait en CETI (FR)



Interreg
France-Wallonie-Vlaanderen



UNION EUROPÉENNE
EUROPESE UNIE



GoToS3

DURATEX

Focus

- Duratex
 - Nieuwe fluorvrije technologie voor water en olie afstoting
 - Bio-gebaseerde en metaalvrije antimicrobiële producten
- Basisonderzoek (commerciële formuleringen worden enkel als referentie getest)
- Projectduur: 4 jaar

Eerste resultaten

- Fluorvrij super-hydrofoob textiel



Interreg
France-Wallonie-Vlaanderen



UNION EUROPÉENNE
EUROPESE UNIE



GoToS3

DURATEX

Enkele resultaten

Metaalvrije bio-gebaseerde antimicrobiële producten

Looizuur (fig.) effectief tegen *S. aureus*



Monolaurine (tabel) effectief tegen *S. aureus*

Strain : *Staphylococcus aureus* ATCC6538

	Test specimen	ZI* (mm)	Bacteria growth under the specimen	Assessment
Side A	#1	0-1	None	Good effect
	#2	1	None	Good effect
Side B	#1	0-1	None	Good effect
	#2	1	None	Good effect

* ZI = Inhibition zone

Enkele resultaten

Metaalvrije bio-gebaseerde antimicrobiële producten

Kemnat effectief tegen *K. pneumoniae*

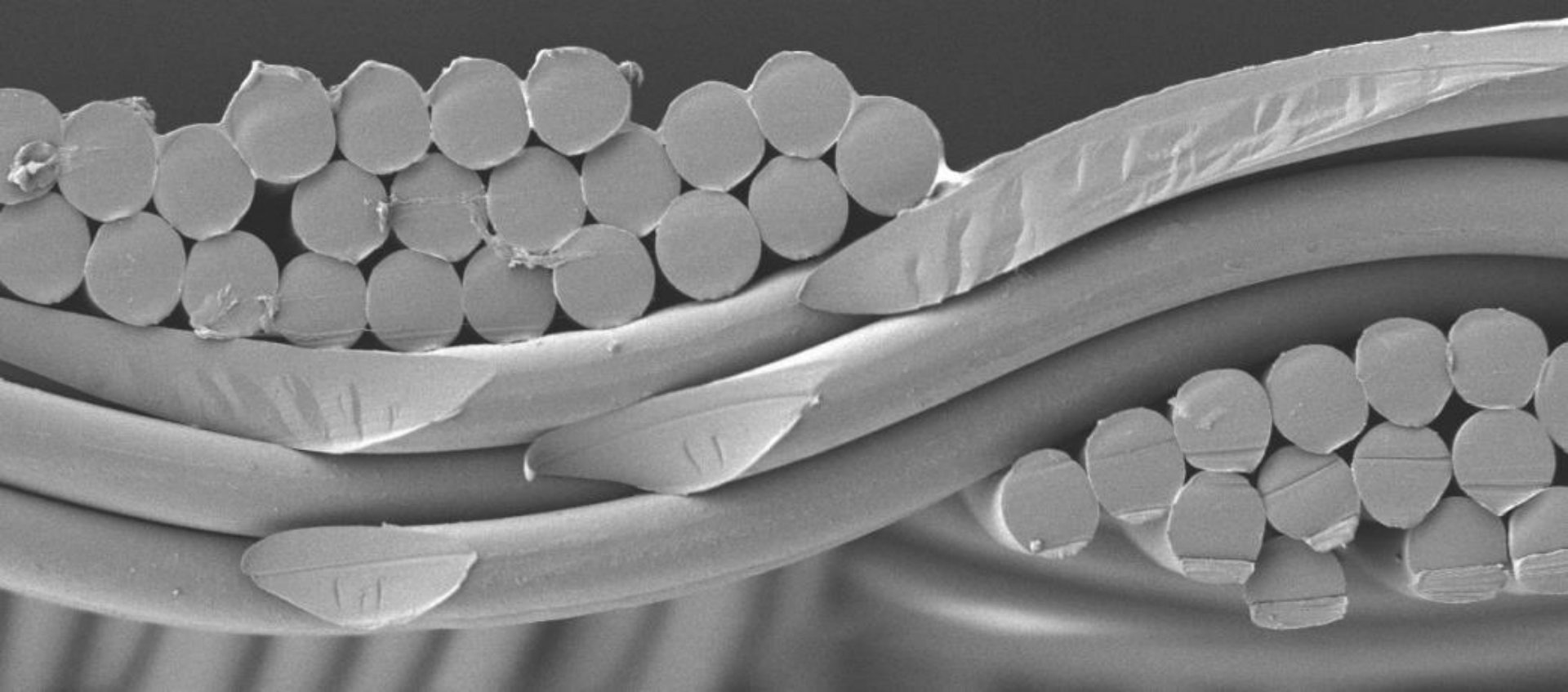
Strain : *Klebsiella pneumoniae* ATCC4352

Test specimen	ZI* (mm)	Bacteria growth under the specimen	Assessment
#1	1	None	Good effect
#2	1	None	Good effect
#3	1	None	Good effect
#4	1-2	None	Good effect

* ZI = Inhibition zone

Interesse om resultaten op te volgen?

- Laat het ons weten; we houden u op de hoogte van onze resultaten en activiteiten
- 16/10/2017: kick-off meeting Duratex @Centexbel
- Schrijf u in op de Duratex nieuwsbrief via
 - <https://www.interreg-duratex.eu/nl/node/22>



Duurzaam water-/oliestotend & antimicrobieel textiel

david.desmet@centexbel.be,
myriam.vanneste@centexbel.be