

29th Textile Innovation Day

Eco-sostenibilità nel tessile-moda e sfide di innovazione

13 Novembre 2018

INNOVAZIONI ECO-SOSTENIBILI NEL SETTORE DELLA MODA

Eliminazione della formaldeide e dei prodotti fluorurati

Dario Smacchia

R&D - Technical Service Adhesive & Textile

VINAVIL S.p.A. – Impianto di Villadossola

d.smacchia@vinavil.it

+39 0324 503 316



Sostituzione delle **SVHC (Substance of Very High Concern)**, cercando di anticipare le tendenze normative, attraverso attività di ricerca e sviluppo, servendosi anche di collaborazioni con fornitori e clienti.

“SVHC is a chemical substance (or part of a group of chemical substances) for which it has been proposed that the use within the European Union be subject to authorization under the REACH Regulation.”

- REACH Regulation



Sostituzione delle **SVHC (Substance of Very High Concern)**, cercando di anticipare le tendenze normative, attraverso attività di ricerca e sviluppo, servendosi anche di collaborazioni con fornitori e clienti.

“SVHC is a chemical substance (or part of a group of chemical substances) for which it has been proposed that the use within the European Union be subject to authorization under the REACH Regulation.”

- REACH Regulation

Obblighi per le sostanze problematiche SVHC:

- **Determinare se i prodotti contengono sostanze estremamente problematiche superiori allo 0,1% in peso del prodotto**
- **Informare sulla presenza di SVHC nei prodotti entro 45 giorni dalla richiesta da parte dei consumatori o dei clienti**
- **Accertarsi della sicurezza del prodotto e la sua conformità ai requisiti ambientali**

Articolo 57



Sostanze da includere nell'Annesso XIV

Le seguenti sostanze che dovrebbero essere incluse nell'Annesso XIV in accordo con le procedure imposte dall'Articolo 58:

- a) *Sostanze che soddisfano i criteri di classificazione nella classe di **rischio di cancerogenicità** categoria 1A e 1B in accordo con la sezione 3.6 dell'Annesso I del Regolamento (EC) n° 1272/2008;*
- b) *Sostanze che soddisfano i criteri di classificazione nella classe di **rischio di mutagenicità** categoria 1A e 1B in accordo con la sezione 3.5 dell'Annesso I del Regolamento (EC) n° 1272/2008;*
- c) *Sostanze che soddisfano i criteri di classificazione nella classe di **rischio di tossicità riproduttiva** categoria 1A e 1B in accordo con la sezione 3.7 dell'Annesso I del Regolamento (EC) n° 1272/2008;*
- d) *Sostanze che sono **persistenti, bioaccumulabili o tossiche** in accordo con i criteri imposti nell'Annesso XIII di questo regolamento;*
- e) *Sostanze che sono **fortemente persistenti o fortemente bioaccumulabili** in accordo con i criteri imposti nell'Annesso XIII di questo regolamento;*
- f) *Sostanze – che **comportano disturbi del sistema endocrino** o le sostanze che sono Persistenti, Bioaccumulabili e Tossiche o fortemente Persistenti e fortemente Bioaccumulabili ma che non soddisfano i criteri dei punti d) e e) – per le quali esistono prove scientifiche di probabili effetti gravi sulla salute dell'uomo o sull'ambiente che danno origine ad un equivalente livello di preoccupazione come le altre sostanze elencate ai punti a) e b) e che vengono individuate caso per caso in accordo con la procedura dell'Articolo 59.*

Completa sostituzione di due SVHC

FORMALDEIDE

Cancerogena (Articolo 57a)

Inserita nella lista REACH a partire dal
19/12/2011

La formaldeide NON è una materia prima

Eliminazione di ogni fonte di formaldeide

- ✓ *Alternative agli iniziatori redox*
- ✓ *Alternative a biocidi tradizionali*
- ✓ *Alternative ai monomeri reticolanti*

Riduzione dei residui

- ✓ *Utilizzo di scavengers*

SOSTANZE PERFLUOROALCHILICHE

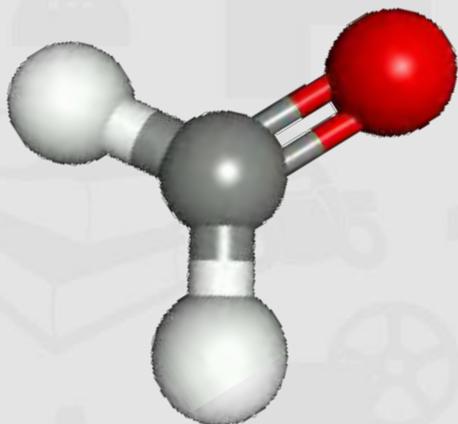
Tossiche per la riproduzione (Articolo 57c)
PBT (Articolo 57d)

Inserita nella lista REACH a partire dal
20/06/2013

Sviluppo nuovi prodotti fluorine-free

Incremento idrofobicità catene polimeriche

- ✓ *Modifica composizione copolimeri*
- ✓ *Modifica morfologia particelle polimeriche*



Formaldeide HCHO

Incolore

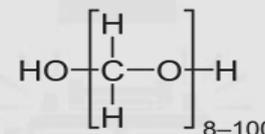
Volatile ($T_{eb} - 19\text{ °C}$)

Gas infiammabile a Temperatura ambiente

Odore pungente

Elevata solubilità in acqua (~ 400 g/l)

Polimerizza lentamente a paraformaldeide



H301+H311: Tossico se ingerito o per contatto con la pelle.

H314: Provoca gravi ustioni cutanee e gravi lesioni oculari.

H317: Può provocare una reazione allergica cutanea.

H331: Tossico se inalato.

H341: Sospettato di provocare alterazioni genetiche.

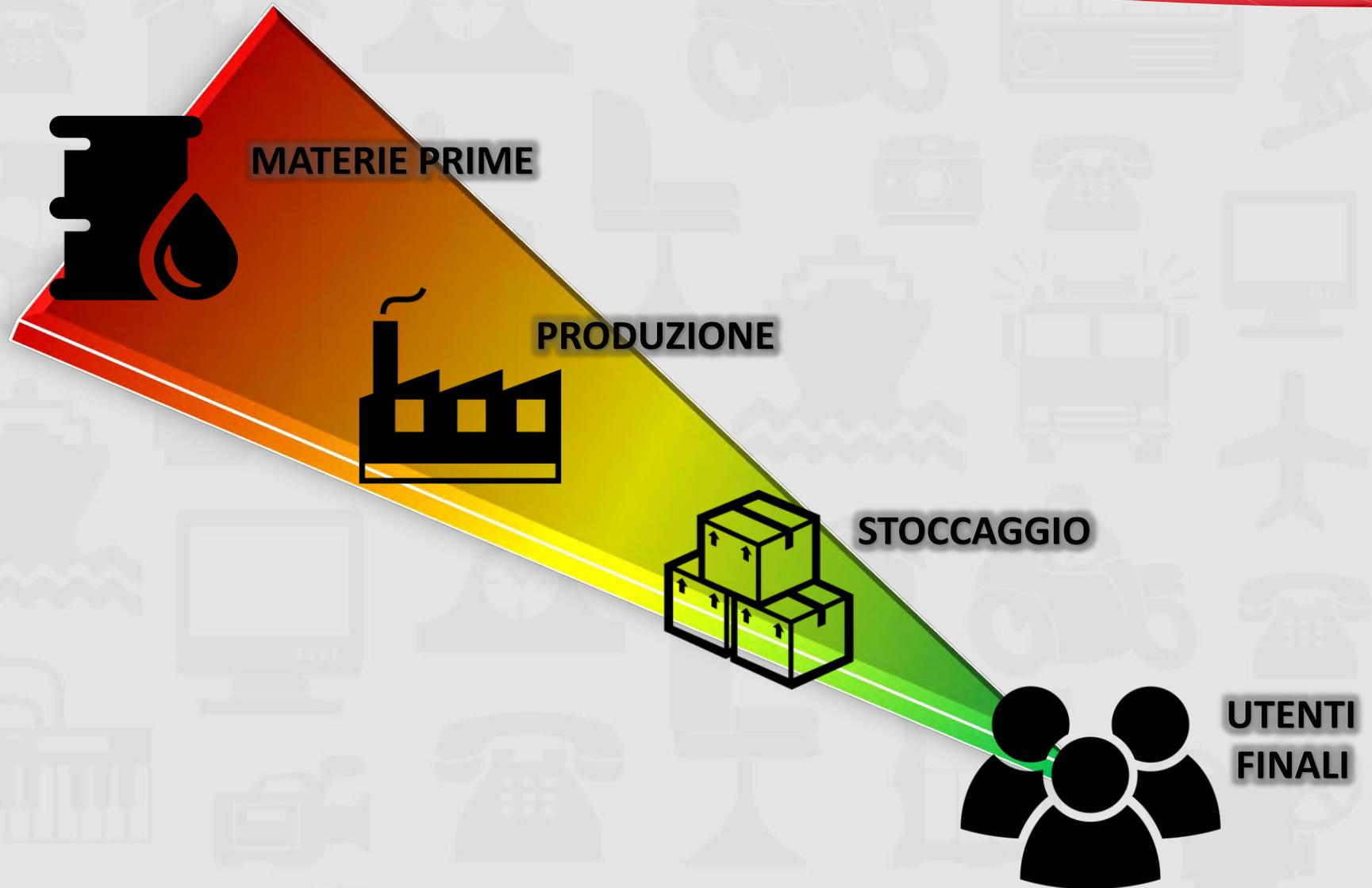
H350: Può provocare il cancro (cat. 1B).

H370: Provoca danni agli organi.

Formaldeide - Dove possiamo trovarla?



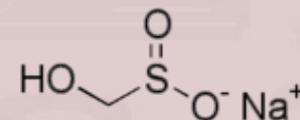
Formaldeide - Controllo stadi di vita del prodotto



Formaldeide - Eliminazione delle possibili fonti

Iniziatori redox per polimerizzazioni radicaliche

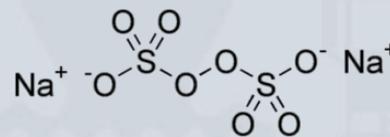
Sistemi Perossido di idrogeno/Idrossimetansolfinato



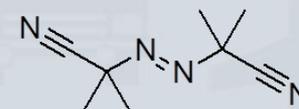
Idrossimetansolfinato di sodio (SFS)

Sistemi alternativi

- Iniziatori termici (perossido, azocomposti, ...)

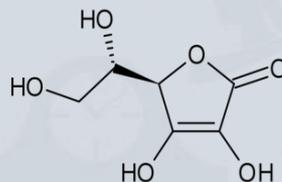


Persolfato di sodio



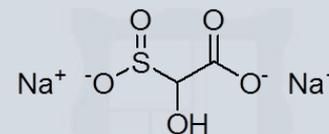
2,2'-Azobis(2-metilpropionitrile) (AIBN)

- Agenti riducenti alternativi



Acido ascorbico (Vitamina C)

- Nuovi agenti riducenti formaldeide-free, come FF6®

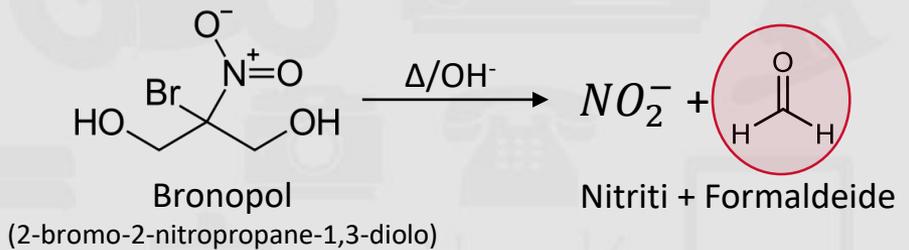
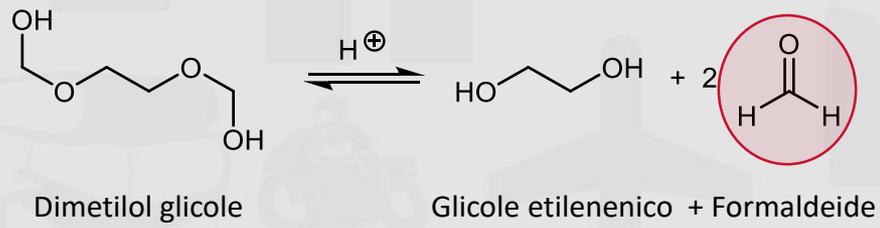


Idrossi(sulfonato)acetato disodico (Bruggolite®FF6M)

Formaldeide - Eliminazione delle possibili fonti

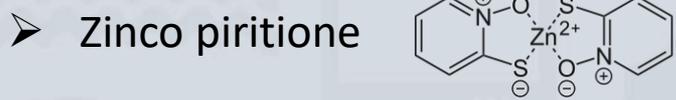
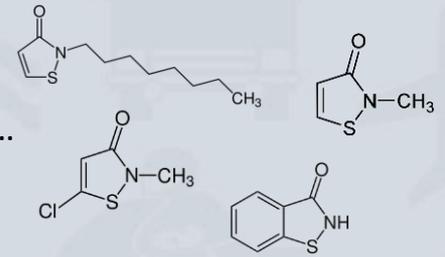
Biocidi donatori di formaldeide

Esempi di donatori di formaldeide

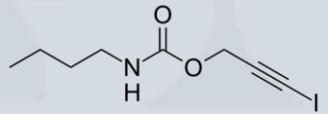


Sistemi alternativi

- Isotiazolinoni: Otilisotiazolinone (OIT); Metilisotiazolinone (MIT); Clorometilisotiazolinone (CMIT); Benzilisotiazolinone (BIT); ...



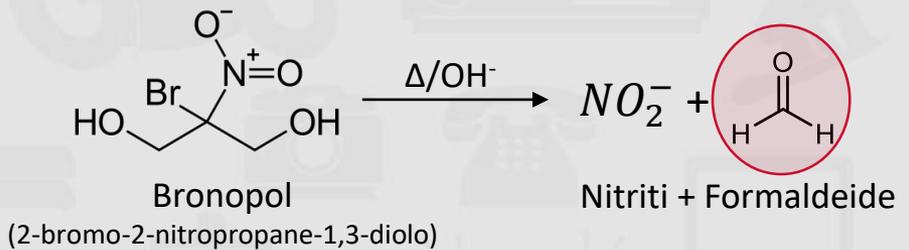
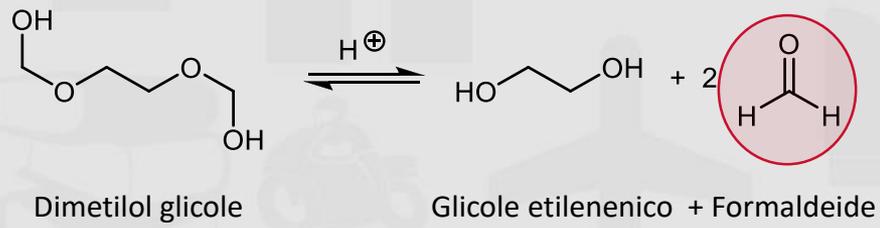
- Famiglia dei carbammati: 3-iodo-2-propinil butilcarbammato (IPBC)



Formaldeide - Eliminazione delle possibili fonti

Biocidi donatori di formaldeide

Esempi di donatori di formaldeide



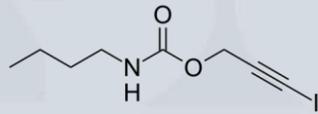
Sistemi alternativi

- Isotiazolinoni: Otilisotiazolinone (OIT); Metilisotiazolinone (MIT); Clorometilisotiazolinone (CMIT); Benzilisotiazolinone (BIT); ...



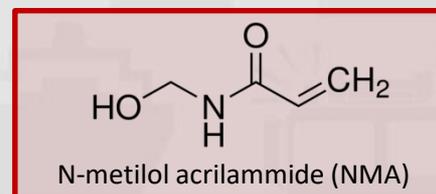
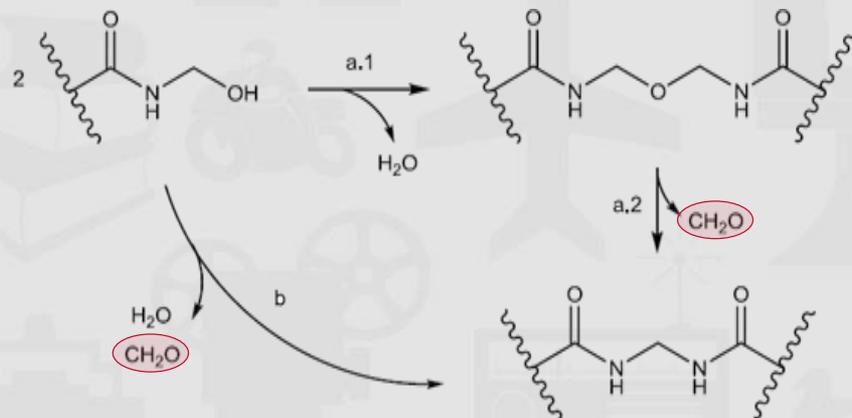
Ogni biocida ha i suoi bersagli (batteri, muffe, lieviti, funghi) e condizioni ottimali d'utilizzo perciò occorre bilanciare la miscela di biocidi più efficace per lo specifico prodotto.

- Farnesammati: 3-iodo-2-propinil butilcarbammato (IPBC)



Formaldeide - Eliminazione delle possibili fonti

Monomeri con funzionalità reticolanti



Settore tessile

- Aumentare resistenza ai lavaggi normali/a secco
- Aumentare resistenza stampa tessile
- Modificare la mano (specialmente per TNT)

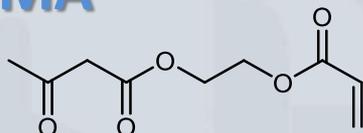


Formaldeide - Eliminazione delle possibili fonti

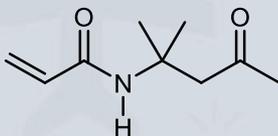
Monomeri con funzionalità reticolanti

Sistemi alternativi al NMA

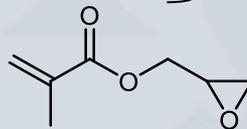
➤ Acetoacetossi etilacrilato



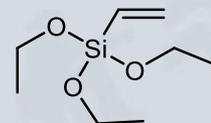
➤ Diacetoneacrilammide



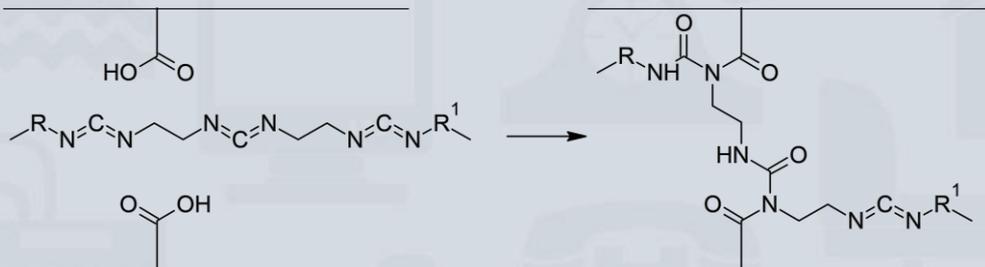
➤ Monomeri con gruppi funzionali epossidici



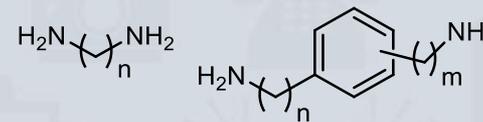
➤ Monomeri con gruppi funzionali silossanici



➤ Policarbodiimmide + gruppi carbossilici



+



+ di- o poliammina

Utilizzo di *scavengers* per ridurre il contenuto residuo di formaldeide

- Non devono influire negativamente sulle prestazioni
- Devono essere stabili ed efficaci, anche in quantità ridotte
- Devono essere disponibili in commercio a basso costo
- **Composti contenenti azoto che reagiscono con il gruppo aldeidico**
Ammine (primarie e secondarie), idrossilammina, ammidi, carbazidi, amminoacidi (es: cisteina), poliacrilammidi, ...
- **Agenti riducenti**
Disolfito, ditionito, tiosolfato, ...
- **Formazione di gruppi acetale**
Mono e polisaccaridi, tannini, ...

$\text{CH}_2\text{O} < 10 \text{ ppb}$

Riduzione COD $\geq 97\%$



Formaldeide - Un esempio industriale: CRILAT 1815

Un esempio Vinavil di eliminazione della formaldeide da un prodotto per l'Industria del Tessile:

CRILAT 1815

Dispersione acquosa di un polimero acrilico autoreticolabile **esente da alchilfenoli etossilati e formaldeide libera.**



Formaldeide - Un esempio industriale: CRILAT 1815

APPLICAZIONI

- Legante stampa tessile a pigmenti
- Resinatura tessuti non tessuti (TNW)

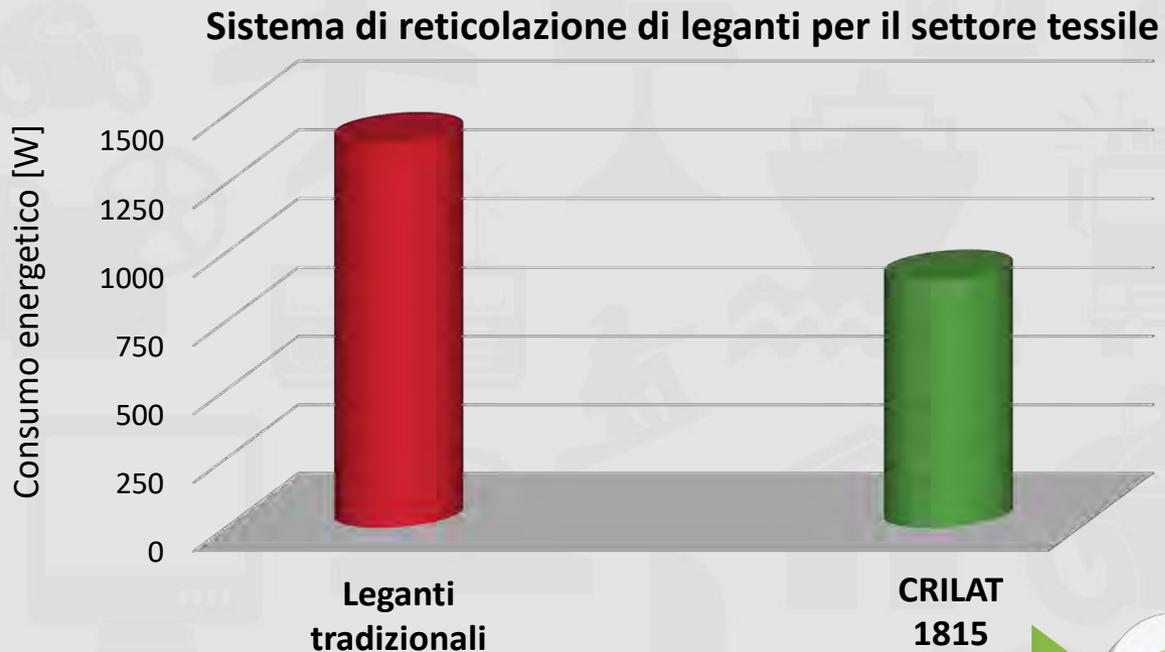
CARATTERISTICHE PRINCIPALI

- Mano soffice
- Auto-reticolante a basse temperature
- Buona resistenza ai lavaggi all'acqua
- Buona resistenza ai lavaggi a secco (solventi clorurati)
- Buona resistenza meccanica
- **Formaldeide-free**
- **APEO-free**



Formaldeide - Un esempio industriale: CRILAT 1815

Rispetto ai prodotti tradizionali reticolabili a circa 140 °C, CRILAT 1815 reticola a temperatura ambiente consentendo un notevole risparmio energetico nei processi industriali.



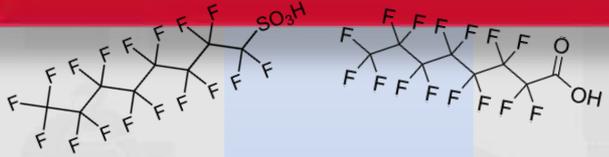
RIDUZIONE CALORE

BASSE EMISSIONI

**RISPARMIO
ENERGETICO**

Sostanze perfluoroalchiliche - Effetti sulla salute

≥ C8: PFOA e PFOS (2015)



Sostanze C6

Sostanze C4

**DRASTICA RIDUZIONE
EFFETTO IDROFOBICO!**

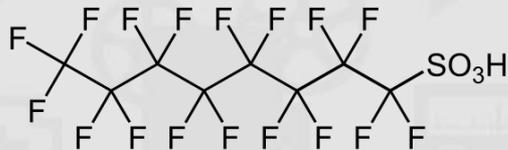
Graphics illustrating eco-friendly product features. A scientist icon is shown next to a green leaf with the text "Made without PFOA, BPA, NMP". A test tube contains a green liquid, with a label that reads "PFOA-FREE Eco-Friendly Ceramic Coat". A circular logo says "eco plus". A rectangular label at the bottom right reads "PFOA FREE NO LEAD • NO CADMIUM".

Sostanze perfluoroalchiliche - Effetti sulla salute



Sostanze perfluoroalchiliche (PFAS):

- Acido perfluorooctansulfonico (PFOS)



- Acido perfluorooctanoico (PFOA)



- **Origine sintetica**
- Chimicamente stabili
- Idrorepellenti
- Oleorepellenti



H302: Può essere nocivo in caso di ingestione.

H318: Provoca gravi lesioni oculari.

H332: Nocivo se inalato.

H351: Sospettato di provocare il cancro.

H361e: Può nuocere al feto.

H362: Può essere nocivo per i lattanti allattati al seno.

H372: Provoca danni agli organi in caso di esposizione prolungata o ripetuta.

Sostanze perfluoroalchiliche - Effetti sulla salute

Limiti di esposizione

- OMS (2016): -
- US EPA (2016): PFOS 0,2 µg/L; PFOA 0,4 µg/L
- REACH (2020): PFOS - ; PFOA 25 ppb



Dal 2006 l'uso di tali composti è soggetto a restrizioni nell'UE e la convenzione di Stoccolma ha elencato il PFOS e le rispettive sostanze correlate tra gli inquinanti organici persistenti destinati a essere gradualmente eliminati. Nel 2017 la Commissione europea ha adottato ulteriori restrizioni in materia di fabbricazione, uso e commercializzazione del PFOA e delle sostanze ad esso correlate, ai sensi del REACH.

Il PFOA ed i suoi sali dal 4 luglio 2020 dovranno essere limitati ad un massimo di concentrazione di 25 ppb

Sostanze perfluoroalchiliche - Dove possiamo trovarle?



Sostanze perfluoroalchiliche - Eliminazione delle possibili fonti

Modificando la composizione delle catene polimeriche incrementandone l'idrofobicità

Utilizzando monomeri fluoro-free:

- Sostanze con lunghe catene alchiliche

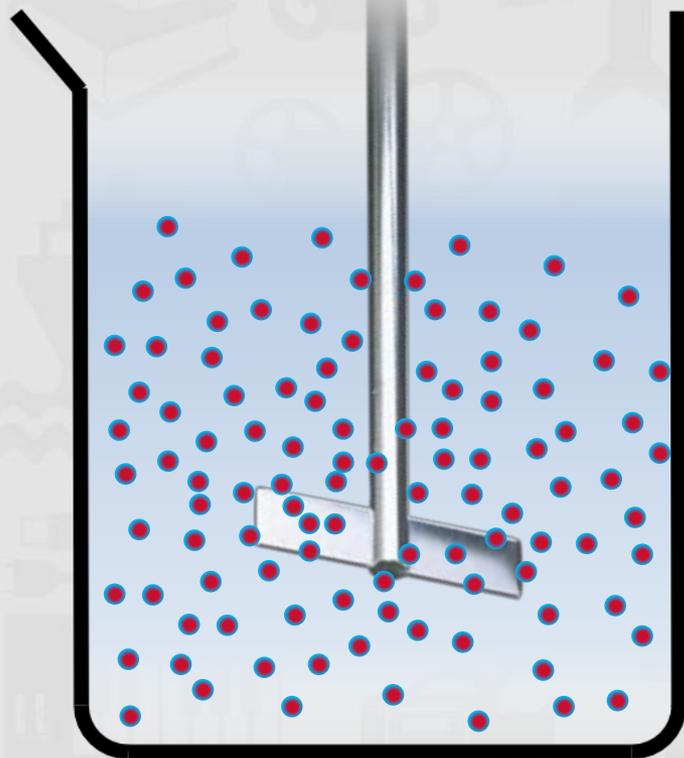
Utilizzando dispersioni acquose di cere:

- Cere idrocarburiche, paraffine
- Cere naturali



Cos'è un'emulsione?

Una dispersione acquosa di particelle polimeriche



Vantaggi

- Viscosità ridotta
- Elevate velocità di polimerizzazione
- Elevato peso molecolare
- Efficiente rimozione del calore di reazione
- Nessuna operazione di separazione
- Assenza di VOC
- **Controllo morfologia particelle**
- **Controllo composizione polimero**
- **Varie tecniche di polimerizzazione**

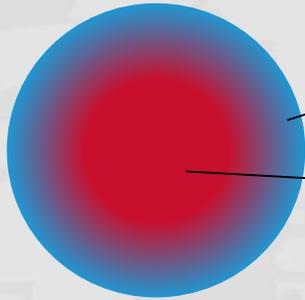
Svantaggi

- Tensioattivi e altri additivi non sono facilmente separabili dal prodotto finale
- Elevato consumo energetico per polimeri solidi

Sostanze perfluoroalchiliche - Eliminazione delle possibili fonti

Modificando la morfologia delle particelle

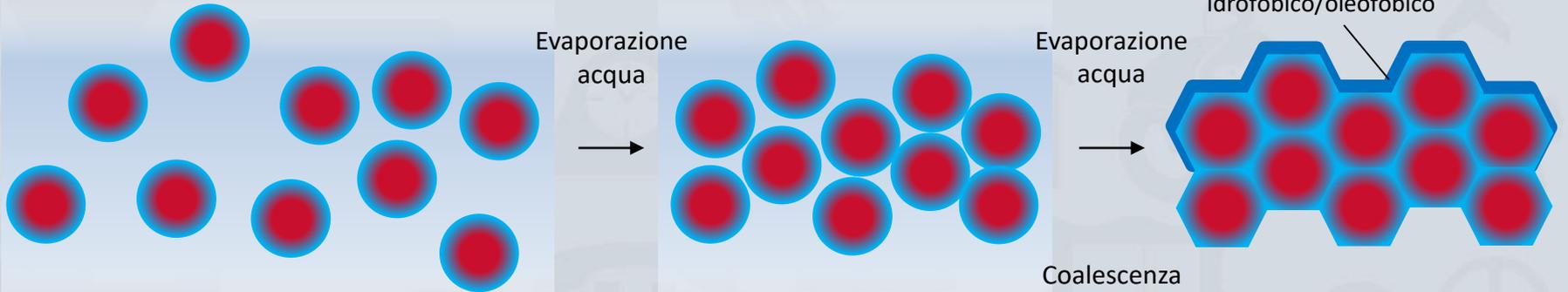
Particelle *core-shell*



Shell con proprietà idrofobiche e/o oleofobiche

Core con proprietà adesive, coesive, filmogene ed altre caratteristiche richieste

Formazione del film protettivo da emulsione



Sostanze perfluoroalchiliche - Esempi di ricerca

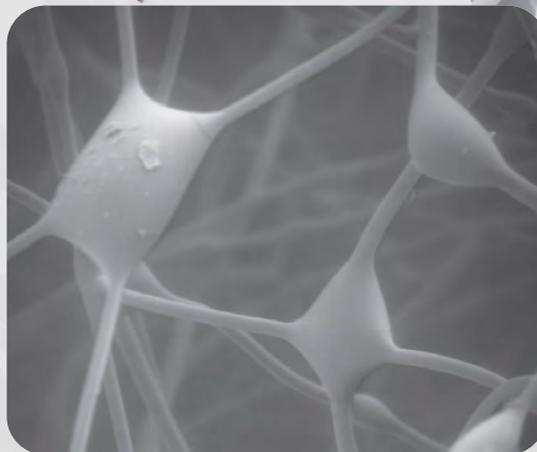
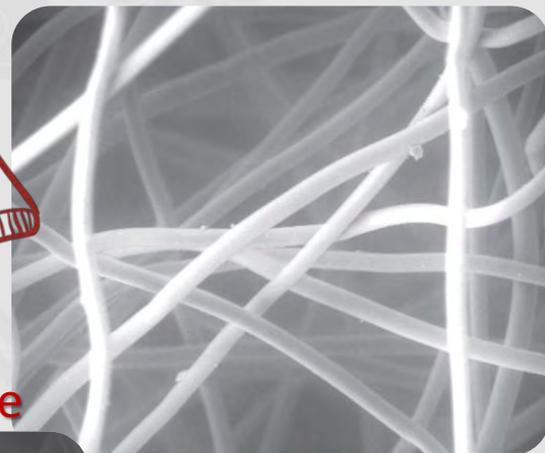
Una dispersione cationica morbida che trova impiego nel settore della tintura tessile, **esente da alchilfenoli etossilati e formaldeide libera.**

Caratteristiche principali

- Resistenza meccanica
- Resistenza a lavaggio domestico migliorata
- Resistenza a lavaggio a secco migliorata
- Ottime proprietà idrofobiche
- Buone proprietà oleofobiche

Lo sviluppo è ancora in corso!

Dopo reticolazione



Sostanze perfluoroalchiliche - Esempi di ricerca

PRINCIPALI VALUTAZIONI

- **Spray test**
- Angolo di contatto statico
- Resistenza lavaggio domestico
- Resistenza lavaggio a secco

MATERIALI SUPPORTO

- **Poliestere**
- Cotone
- Feltro





Dario Smacchia

R&D - Technical Service Adhesive & Textile

VINAVIL S.p.A. – Impianto di Villadossola

d.smacchia@vinavil.it

+39 0324 503 316