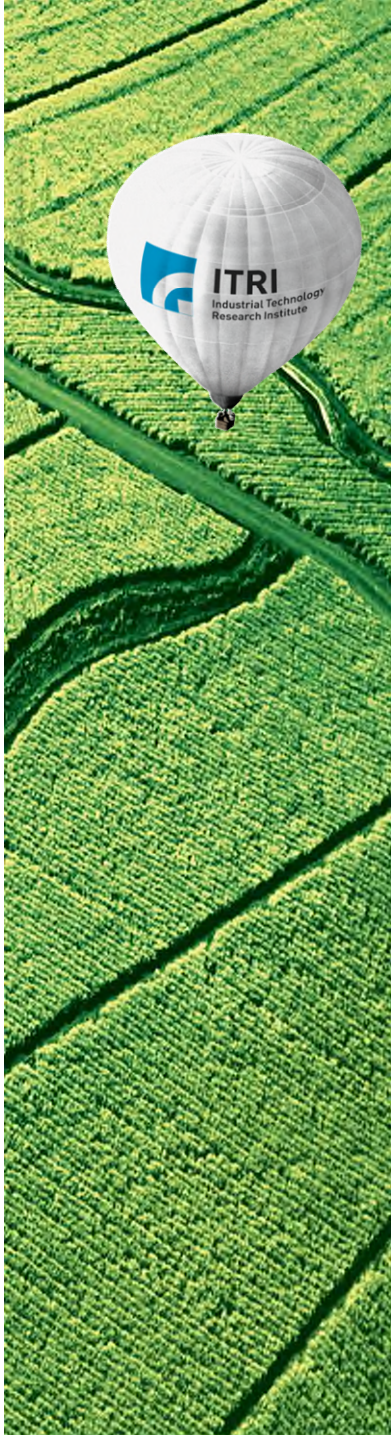
限閱
RESTRICTED

工業技術研究院
Industrial Technology
Research Institute



紡織產業之無氟趨勢與發展

材料與化工研究所
纖維暨紡織化學品技術組
張正杰

2023.12.20

氟素撥水劑背景資料

限閱
RESTRICTED

- 全氟烷化合物 (perfluorinated compounds, PFCs) 是一穩定的合成化學物質，具防水、防油的效果。
- 最常使用的兩種全氟化合物分別是**全氟辛酸** (perflurooctanoic acid, **PFOA**)以及**全氟辛烷磺酸** (perfluorooctane sulfonate, **PFOS**)。
- 具有**潛在生物累積毒性**(PFOA)和**哺乳動物的毒性**(PFOS)危害
- 物質全名：Perfluorooctane carboxylate (PFOA), its salts and PFOA-related substances
- 物質全名：Perfluorooctane sulfonic acid and its derivatives (PFOS) $C_8F_{17}SO_2X$, (X =OH, Metal salt (O-M+), halide, amide, and other derivatives including polymers)

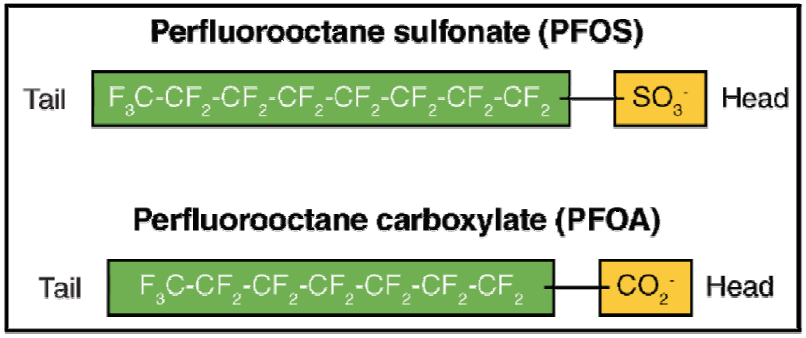


Figure 2. The tail and head structure of PFOS and PFOA.

Source: PFAS-1, Figure 2-6.

工業技術研究院
Industrial Technology Research Institute

工業技術研究院機密資料 禁止複製、轉載、外流 | ITRI CONFIDENTIAL DOCUMENT DO NOT COPY OR DISTRIBUTE

PFAS分類

限閱
RESTRICTED

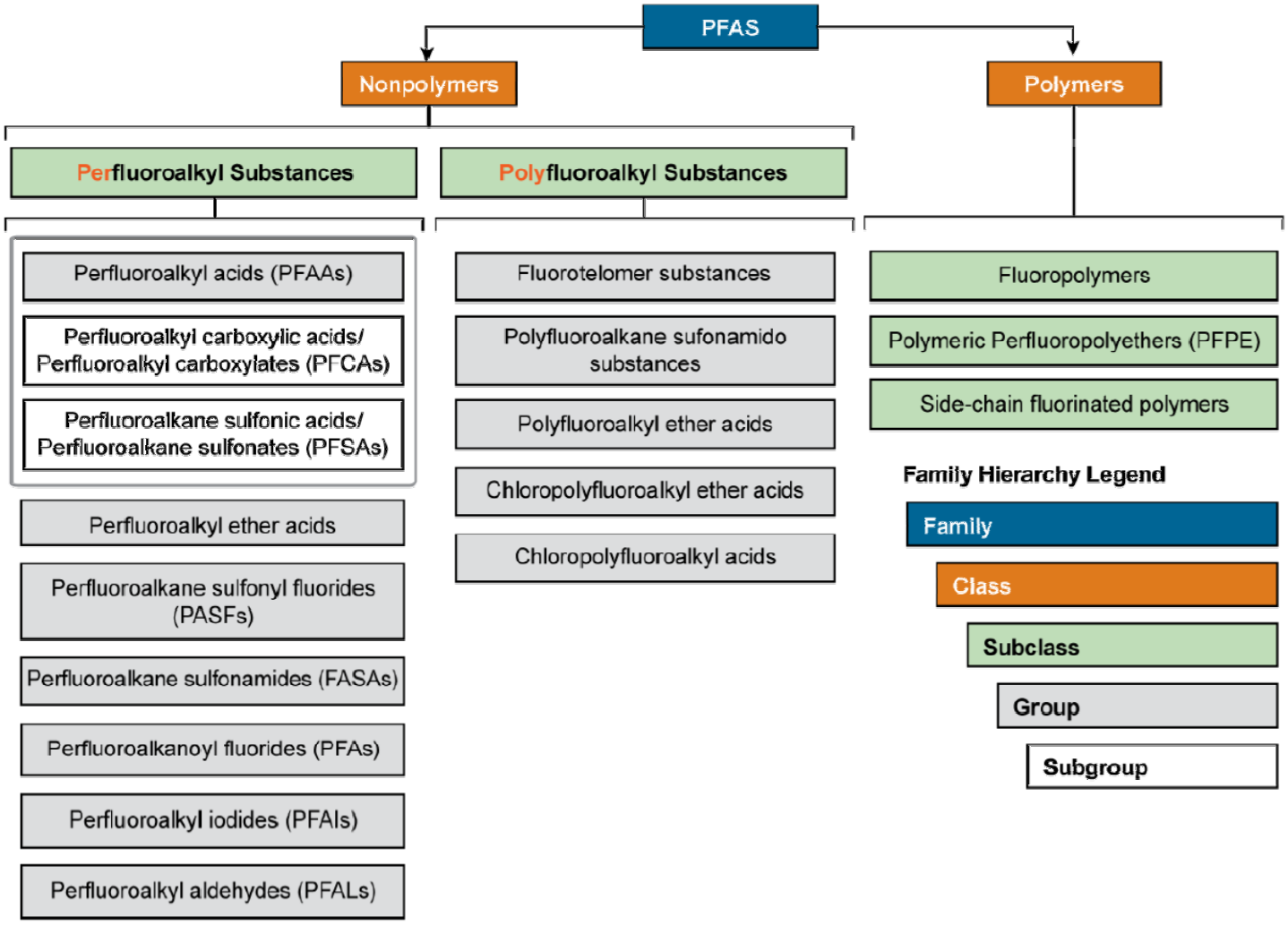


Figure 1. The PFAS Family.
Source: PFAS-1, Figure 2-3.

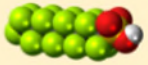
工業技術研究院
Industrial Technology Research Institute

工業技術研究院機密資料 禁止複製、轉載、外流 | ITRI CONFIDENTIAL DOCUMENT DO NOT COPY OR DISTRIBUTE

日常的PFAS

PFAS 全氟／多氟烷基物質

哪些日常用品中可能會有呢？



防污地毯
或沙發表面

雨衣或
防水外套

消防滅火泡沫

防油食品包裝
紙/袋/盒

可微波
爆米花包裝袋

不沾特性
的廚具

油漆

殺蟲劑或除草劑

生物可堆肥餐具和
紙製吸管

化妝品或
個人衛生用品

工業技術研究院機密資料 禁止複製、轉載、外流 | ITRI CONFIDENTIAL DOCUMENT DO NOT COPY OR DISTRIBUTE

PFAS化合物於紡織製程

- PFAS幾十年來因其關鍵特性一直用於紡織服裝的製造
- 自從歐美逐步淘汰PFOS、PFOA，現階段最常被使用的是FTOH和PFBS等氟化合物

PFAS化合物	流程	產品
聚四氟乙烯 (聚四氟乙烯)	機織及非織造紡織品製造 ;防水卷材的生產	染料 ;防水卷材 ;醫用服和其他個人防護裝備 ;演出製服 ;地毯和地毯處理
全氟辛烷磺酸 (PFOS)*	紡織和皮革製造 ;紡織品及皮革拒水處理 ;消費性織品和皮革的生產 保護者	用於紡織品和皮革防護的表面活性劑和工業產品 ;消費者織品和皮革保護器 （3M 的 Scotchgard） ;消費紡織品和皮革製品
全氟辛酸 (全氟辛酸)	紡織和皮革製造 ;紡織品和皮革拒水處理	工業紡織品和皮革處理 ;消費紡織品和皮革製品
全氟丁磺酸鹽 (全氟BS)*	紡織品和皮革製造 、紡織品和皮革拒水性 治療	3M 生產的工業紡織品和皮革防水產品（例如 3M 的防護材料和防水聚合物熔體添加劑） ； 3M 製造的消費者織物和皮革保護器（3M 的 Scotchgard）
含氟調聚物醇 （FTOH)*	工業防水 、防油防污 、其他紡織 、皮革 處理流程	工業紡織品和皮革 處理添加劑 ;消費端耐用防水劑（DWR)和其他紡織品和皮革保護噴霧 ;消費紡織品和皮革產品（特別是防水和防污產品） ;醫療個人防護裝備和其他高性能製服

*在紡織品處理中 ,作為側鏈氟化聚合物應用

工業技術研究院
Industrial Technology Research Institute

工業技術研究院機密資料 禁止複製、轉載、外流 | ITRI CONFIDENTIAL DOCUMENT DO NOT COPY OR DISTRIBUTE

撥水整理背景

- 防水整理(Waterproof)是將不透氣的連續成膜的化合物塗佈在織物表面，使織物上的微孔全部被堵塞，一般通過塗佈(Coating)或者貼合(Laminating)來實現。
- 疏水整理(Water repellent)則是將具有疏水性基團的化合物沉積在纖維表面，或使疏水基團與反應性基團並存的化合物與纖維表面發生反應，使織物仍保留微細孔隙(保持透氣性能)，即僅僅降低織物表面(自由)能。

分類	服裝類型	防水要求
服裝	羽絨服/滑雪服	防水、防油、DWR
	衝鋒衣	DWR、耐水壓、防雨淋
	皮膚衣	防水
	風衣、牛仔、西服、T 恤	防水、防油、防汙
	襯衫、工作服/制服	防水、防油、易去汙
	抓絨衣/衛衣	DWR
	沙灘褲	防水、耐水壓
紡織資材	箱包/背包、雨傘、植絨布襯布、羽絨、拉鍊、手套	防水
	帳篷、浴簾、帆布	防水、耐水壓
	織帶	防水、防虹吸
鞋材	真皮、超纖革、紡織布	防水、防虹吸
家居	桌布、沙發、牆布	防水、防油、防汙
	被套/床單	防水、防油、易去汙
不織布	手術衣/防護服	防水、防油、防血液抗酒精
	袋式除塵、空氣過濾、汽車內飾	防水、防油、防汙

工業技術研究院機密資料 禁止複製、轉載、外流 | ITRI CONFIDENTIAL DOCUMENT DO NOT COPY OR DISTRIBUTE

無氟防水劑的發展

- 去PFCs的由來-綠色和平組織和ZDHC
- NGO 組織-綠色和平(Green peace) 發佈了調查報告，其矛頭直指氟碳化合物，即PFCs(Per- and Polyfluorinated Compounds)等有害化學品。

工業技術研究院
Industrial Technology Research Institute

工業技術研究院機密資料 禁止複製、轉載、外流 | ITRI CONFIDENTIAL DOCUMENT DO NOT COPY OR DISTRIBUTE

無氟防水劑的發展

- 迫於輿論壓力，以NIKE、ADIDAS等服裝及鞋類行業主要品牌和零售商組成ZDHC團體作出共同承諾：引領全行業在2020年實現有害化學物質的零排放。

工業技術研究院機密資料 禁止複製、轉載、外流 | ITRI CONFIDENTIAL DOCUMENT DO NOT COPY OR DISTRIBUTE

無氟防水劑的發展

- 為了配合綠色和平組織的[PFAS free]行動，ZDHC 將最終目標之一確定為去PFCs，意即使用無氟防水劑。

紡織及鞋類產業

解決方案供應商

化學品供應商

合作夥伴

工業技術研究院
Industrial Technology Research Institute

工業技術研究院機密資料 禁止複製、轉載、外流 | ITRI CONFIDENTIAL DOCUMENT DO NOT COPY OR DISTRIBUTE

無氟防水劑的現況

- 部分休閒/運動品牌，如ZARA、H&M、C&A 本身防水要求不高，已完全使用無氟防水劑。
- 對防水、防雨淋要求較高的部分運動品類，特別是戶外裝備，受限於無氟防水劑性能局限，替換進度較慢。

部分服裝品牌去PFCs時間表

工業技術研究院機密資料 禁止複製、轉載、外流 | ITRI CONFIDENTIAL DOCUMENT DO NOT COPY OR DISTRIBUTE

無氟防水劑現狀

- 石蠟類

最傳統的防水劑，其特點是防水效果一般，滑移較大，實務上很少單獨使用，一般和丙烯酸或者三聚氰胺樹脂進行複配

- 有機矽類

有機矽防水劑防水效果一般，手感柔軟，滑移較大， 適用於棉織物。

- 丙烯酸類

改性的長鏈丙烯酸樹脂，因其優異的加工性能、耐洗性能和低廉的成本，目前成為無氟防水劑的主流。其缺點是手感較硬，手抓痕較多

- 聚氨酯類

防水效果佳，面料通用性好，耐水洗性能佳，手抓痕尚可，是目前無氟防水劑中綜合性能最好的，但成本也較高

- 改質奈米SiO_2

公司		品牌	結構	典型產品
國外	科慕Chemours	Zelan	聚氨酯	R3
	3M	Scotchgard	聚氨酯	2688、3705
	魯道夫Rudolf	RUCO-DRY	聚氨酯	ECO、ECO PLUS
	海屹科HEIQ	Barrier	石蠟	ECO-DRY
	亨斯邁Huntsman	Phobotex	石蠟	RSH、RHP
	拓納Tanatex	BAYGARD	石蠟、聚乙烯蠟	40178、WRS
	日華NICCA	NEOSEED	丙烯酸	NEOSEED NR-7080
	昂高Archroma	Smartrepel	丙烯酸	Hydro CMD、PM
	邁圖Momentive	Magnasoft	有機矽	NFR-A、NFR-B
	陶氏DOW	DOWSIL	有機矽	E-8749
國內	廣東德美	-	丙烯酸、聚氨酯	DM-3696、3698
	浙江傳化	-	丙烯酸	TF-5016F、501C
	上海福可	ECO-BARRIER	丙烯酸、聚氨酯	X-2 Pro、X-301Pro、X-9
	珠海華大	REPEX	丙烯酸	KW-9036、9038
	北京中紡	-	改質奈米SiO_2	CWR-8DC、8DY
	蘇州聯勝	-	丙烯酸	WF-1、2

工業技術研究院機密資料 禁止複製、轉載、外流 | ITRI CONFIDENTIAL DOCUMENT DO NOT COPY OR DISTRIBUTE

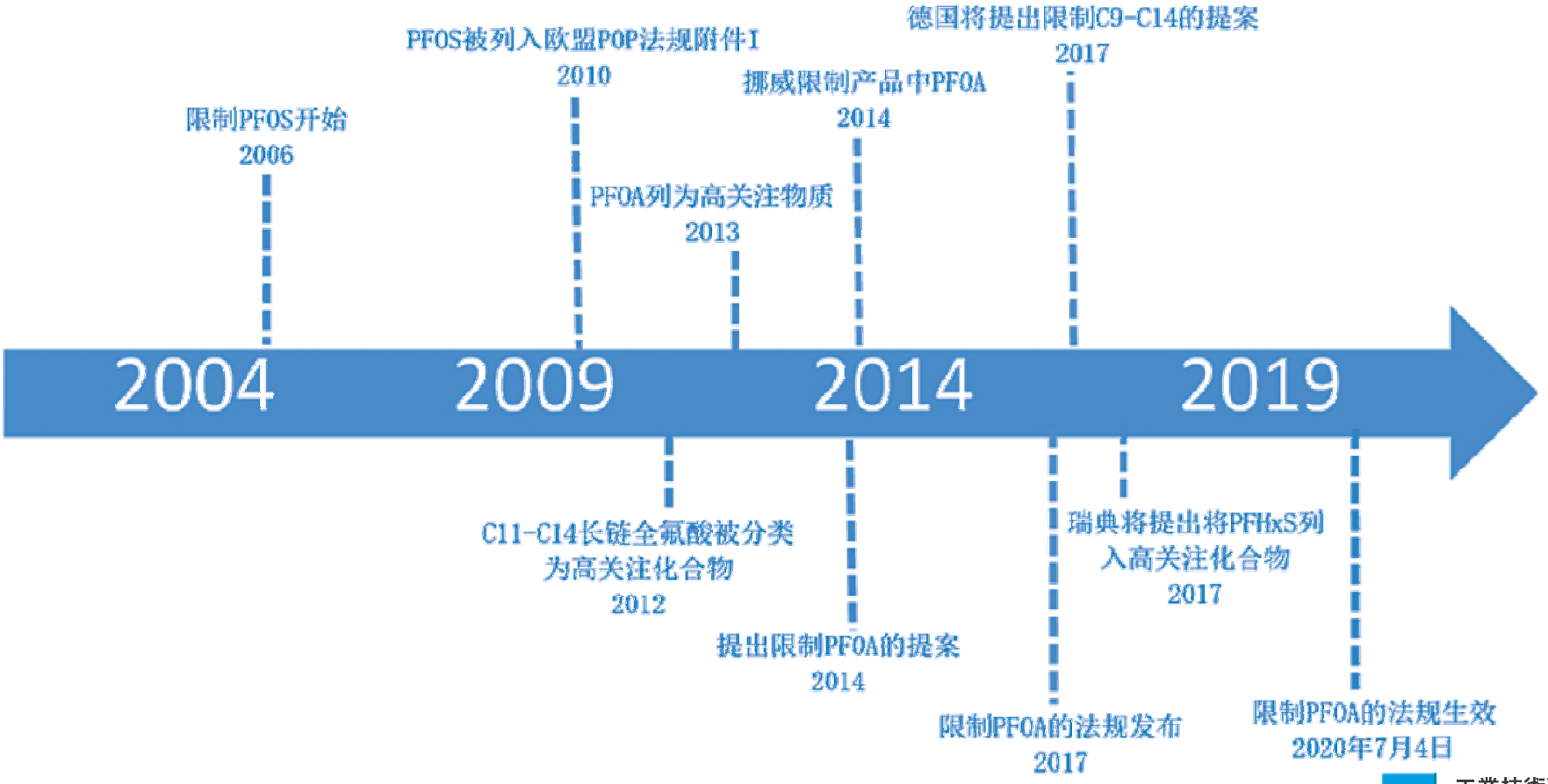
美國PFOA環保規制時間軸

- 2015 年美國 EPA 提出一項[重要新用途規則(SNUR)]，要求全氟辛酸(PFOA)和相關化學品(包括當作物品的一部分)的製造商/進口商和加工商在任何產品中使用這些化學品的用途前至少90天前通知美國環保局。加州 65法規，出口美國加州於2017年PFOS和PFOA也被列入一般性要求管制。
- 2020年EPA發佈了包括PFOS和PFOA在內的172種PFAS化學品清單，這些化學品須接受毒物釋放名錄報告。

工業技術研究院機密資料 禁止複製、轉載、外流 | ITRI CONFIDENTIAL DOCUMENT DO NOT COPY OR DISTRIBUTE

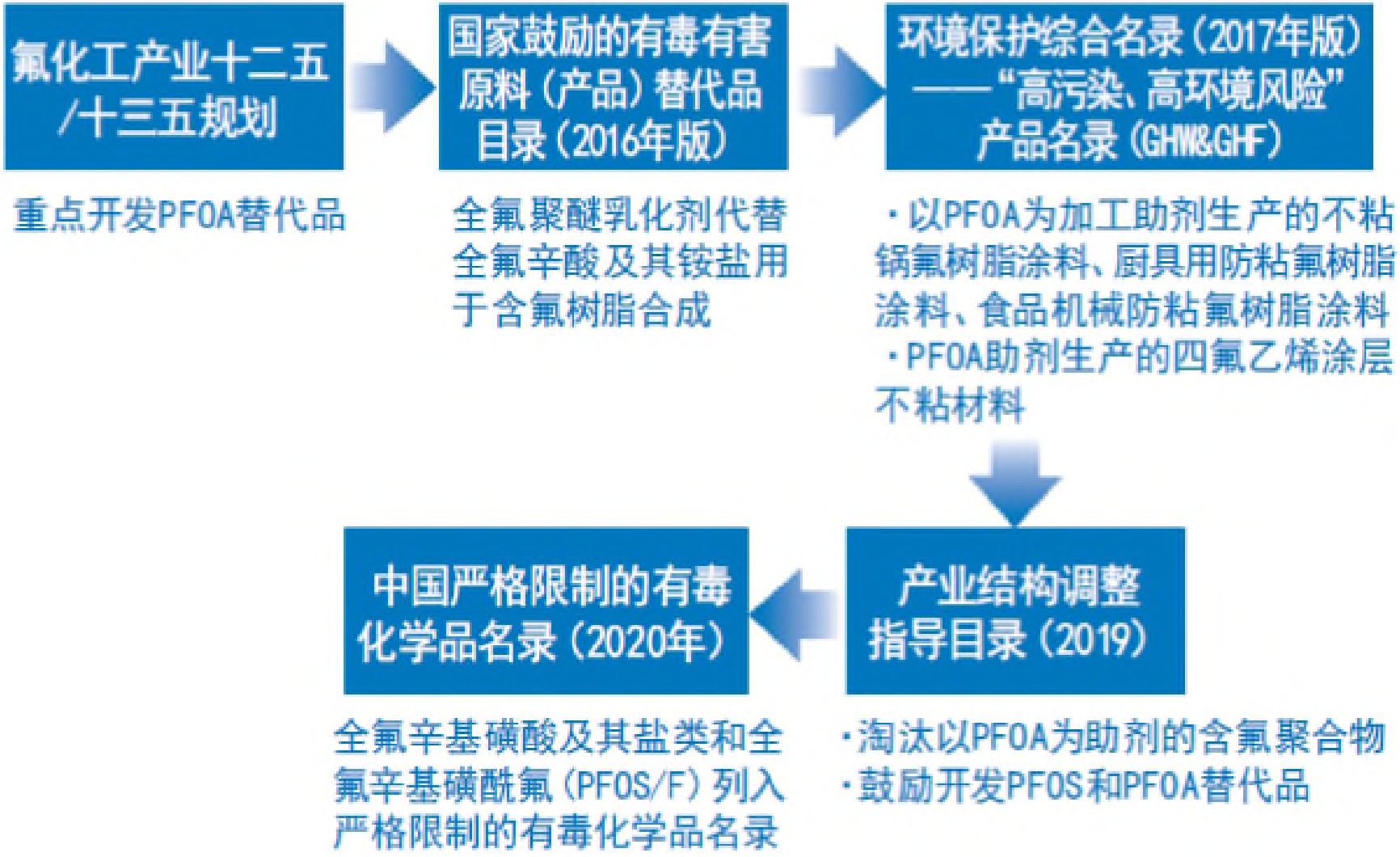
歐盟PFOA環保規制時間軸

- 「持久性有機污染物法規」(簡稱 POPs) 來管理列入斯德哥爾摩公約附件的物質可從 ECHA 的清單查尋物質是否列入POPs管轄範圍。而 PFOS 這類產品早在 2010 年就已經進行嚴格管理，禁止生產、投放市場和使用。



工業技術研究院機密資料 禁止複製、轉載、外流 | ITRI CONFIDENTIAL DOCUMENT DO NOT COPY OR DISTRIBUTE

大陸PFOA環保規制時間軸



工業技術研究院機密資料 禁止複製、轉載、外流 | ITRI CONFIDENTIAL DOCUMENT DO NOT COPY OR DISTRIBUTE

台灣PFAS管理現況

限閱
RESTRICTED

- 目前依「**毒性及關注化學物質管理法**」之規定已公告列管之PFAS物質，包含全氟辛烷磺酸-**PFOS**(第一及第二類毒化物)、全氟辛烷磺酸鋰鹽-**LPOS**(第一及第二類毒化物)、全氟辛烷磺醯氟-**POSF**(第一類毒化物)和全氟辛酸-**PFOA**(第一類毒化物)，四種物質之管制濃度皆為0.01%。[2023.11.20]
- **PFHxS**預計在2023年內應該也會列入管制。
- 台灣既有的化學物質清冊中，含有8百多種PFAS，其中年製造或輸入量達100公斤以上者、需進行第一階段登錄者有71種。若去除列管中的4種，就是還有67種PFAS化學物質、其許可用途不受管制，用途包括添加劑、聚合物製造用原料/製成品及產品、潤滑用品、**半導體**、基礎化學原料、油漆/塗布/稀釋劑及去油漆劑、熱傳流體、光電用化學品、水性及溶劑型清洗及清潔用品、接著劑/黏著劑、**織物染色/後處理/浸漬與漂白用品**、抗凍除霜產品、非金屬表面處理劑、中間體、實驗室用藥品。
- 另外我國對PFAS、甚至其它化學物質的的管制，在毒性及關注化學物質管理法第13條第4項：「第一項及第二項所定毒性化學物質之運作，其運作總量低於依第十一條第二項公告之分級運作量者，得報經直轄市、縣（市）主管機關核可並取得核可文件，不受第一項、第二項、第十八條、第三十五條及第三十九條規定之限制」。舉例來說，PFOA的分級運作量是50公斤，因此只要業者的申報運作量低於50公斤，就可以逕自報請地方政府取得核可文件，並合法製造、輸入、販賣、使用、貯存。

工業技術研究院機密資料 禁止複製、轉載、外流 | ITRI CONFIDENTIAL DOCUMENT DO NOT COPY OR DISTRIBUTE

小結

限閱
RESTRICTED

斯德哥爾摩公約	列管三種PFAS物質：PFOA、PFOS、PFHxS。正在審核：LC-PFCA
世界衛生組織	正在編寫飲用水質指引，將會列入PFOA和PFOS的安全含量標準。
美國	污染最嚴重。聯邦政府忙著研究各種PFAS物質的污染危害和檢驗防治的標準。各州政府自行擬定禁限制PFAS的政策。
歐盟	成員國高度依賴歐盟統一的法規指令，所以各國較少獨立的PFAS禁限制政策。不過一項地表最強的PFAS禁限制提案目前正在諮商階段，該提案限制超過10,000種PFAS物質，未來一旦立法生效，將能最大化防治歐洲的PFAS污染。
日本	僅將PFOA、PFOS、PFOSF列為第一類化學物質，受化學物質管制法禁止生產和輸入，也禁止含有這類化學物質的產品輸入。
台灣	依據毒性及關注化學物質管理法列管4+1種PFAS物質：PFOA、PFOS、LPOS、POSF + PFHxS。PFOA的許可用途目前看起來還是有點多，令人擔心。

工業技術研究院機密資料 禁止複製、轉載、外流 | ITRI CONFIDENTIAL DOCUMENT DO NOT COPY OR DISTRIBUTE

無氟防水劑加工主要問題和原因分析

- 佔據主導地位的含氟防水防油劑因為歐美關於PFCs(或者稱為PFAS)的限制而處於歷史的轉捩點。
- 但含氟防水防油劑有著不可替代的特性，這是由氟元素的自然規律所決定的。
- 在歐美國家，C6作為一個過渡性產品，可能持續到2025年，後續則會朝著C4(PFBA)或者更短鏈的方向發展。

過程	問題點	原因
後整理過程	低濃度防水差	表面張力高
	無氟塗層、軋光、複合加工後防水性能下降大	不耐溶劑
	剝離牢度差	不耐溶劑
	Logo 難印，牢度差，易剝落	不耐溶劑
	接縫滑移大	使用量大
	手抓白痕大	使用量大
	色變大	使用量大
	容易出防水斑	乳液穩定性差
	低溫防水性差	表面張力高
	面料適用性差	表面張力高
	耐受染色布不乾淨或者回用水差	表面張力高
	助劑並用性差	表面張力高
	加工持續性差	表面張力高
	乳液穩定性差	表面張力高
制衣過程	運輸打卷性能下降	表面張力高
	摩擦導致防水效果下降	不耐磨
	縫紉時不耐針油，服裝易被污染	不防油
	如需成衣水洗，性能下降大	表面張力高
使用過程	回潮後性能容易下降	表面張力高
	耐磨性差	不耐磨
	防水效果下降過快，影響塗層等剝離	表面張力高
	只能防小雨，雨滴滾落效果差	表面張力高
	洗滌後性能下降大	耐洗差

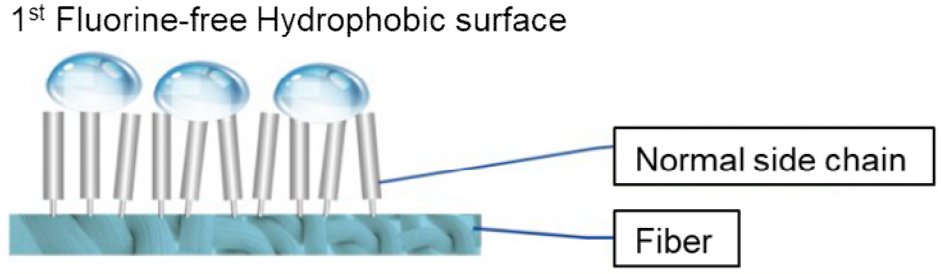
工業技術研究院機密資料 禁止複製、轉載、外流 | ITRI CONFIDENTIAL DOCUMENT DO NOT COPY OR DISTRIBUTE

ITRI在無氟撥水劑開發方向

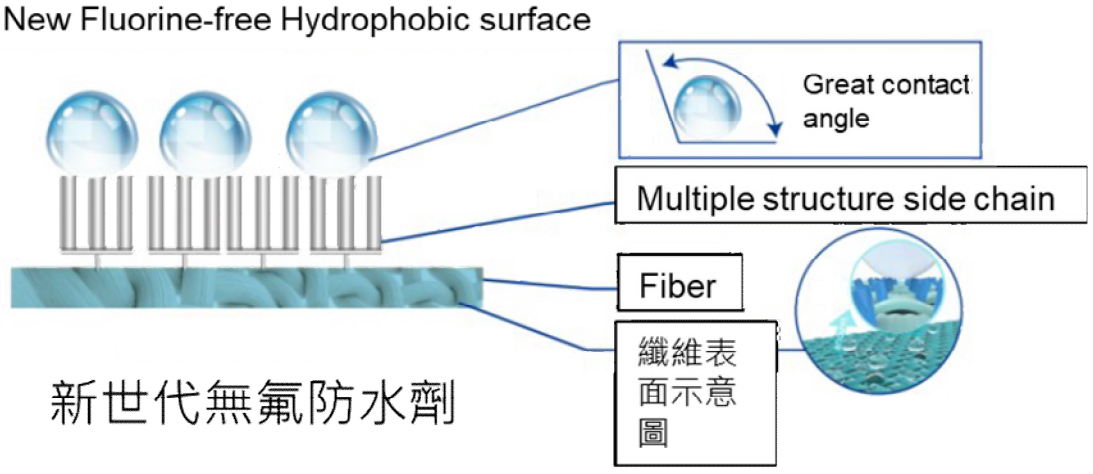
- 有害化學品零排放聯盟(ZDHC)合作夥伴
- 替代方案C8→C6→無氟撥水劑

  C6氟化物產品-效果較C8差，較昂貴且仍然含氟

  無氟產品–創新開發配方可替代撥水加工應用範圍



第一代無氟防水劑



新世代無氟防水劑

工業技術研究院
Industrial Technology Research Institute

工業技術研究院機密資料 禁止複製、轉載、外流 | ITRI CONFIDENTIAL DOCUMENT DO NOT COPY OR DISTRIBUTE

謝謝聆聽

THANK YOU FOR YOUR ATTENTION

工業技術研究院機密資料 禁止複製、轉載、外流 | ITRI CONFIDENTIAL DOCUMENT DO NOT COPY OR DISTRIBUTE

歐盟REACH規範

歐洲化學總署公告

REACH 法規附件 17(ANNEX XVII)限制清單

清單更新日期：2019.6.11

序號	指定之物質、物質類組或混合物	英文名稱	EC No	CAS No	限制情況
68	全氟辛酸 (PFOA) 及其鹽類 其相關物質（包括其鹽類及聚合物）：具一直鏈或支鏈之全氟庚烷基，亦即具分子式 C_7F_{15}- 且直接鍵結另一個碳原子並以此作為結構組成者。 其相關物質（包括其鹽類及聚合物）：具一直鏈或支鏈之全氟辛烷基，亦即具分子式 C_8F_{17}- 並以此作為其結構組成者。 本項限制不包括以下物質：	Perfluorooctanoic acid (PFOA) and its salts. Any related substance (including its salts and polymers) having a linear or branched perfluoroheptyl group with the formula C_7F_{15}- directly attached to another carbon atom, as one of the structural elements. Any related substance (including its salts and polymers) having a linear or branched perfluorooctyl group	206-397-9	335-67-1	1. 2020 年 7 月 4 日起不得以物質的型態進行製造或置於市場 2. 2020 年 7 月 4 日起，物質不得在下列形式或情況下生產或置於市場： (a) 作為其他物質的組成成份； (b) 在混合物中； (c) 在成品中， 含 PFOA(包括其鹽類)濃度大於等於 25 ppb、或含單一或多種 PFOA 相關物質總濃度大於等於 1000 ppb。 3. 上述第 1、2 項適用於： (a) 2020 年 7 月 4 日起： (i) 製造半導體之設備； (ii) 乳膠印刷油墨。 (b) 2023 年 7 月 4 日起： (i) 保護勞工免於健康及安全風險之紡織衣物； (ii) 使用於醫療紡織品之隔膜；水處理、生產製程及廢水處理中之過濾； (iii) 電漿奈米塗覆。

工業技術研究院機密資料 禁止複製、轉載、外流 | ITRI CONFIDENTIAL DOCUMENT DO NOT COPY OR DISTRIBUTE

歐盟REACH規範

序號	指定之物質、物質類組或混合物	英文名稱	EC No	CAS No	限制情況
	— C_8F_{17}-X，其中 X = F、Cl、Br. — C_8F_{17}-C(=O)OH、C_8F_{17}-C(=O)O-X′ 或 C_8F_{17}-CF_2-X′ (其中 X′ = 任何官能基，包括鹽類)。	with the formula C_8F_{17}- as one of the structural elements. The following substances are excluded from this designation: — C_8F_{17}-X, where X = F, Cl, Br. — C_8F_{17}-C(=O)OH, C8F17-C(=O)O-X´ or C_8F_{17}-CF_2-X´ (where X´ = any group, including salts).			(c) 2032 年 7 月 4 日起，指令 93/42/EEC 範疇中，非植入式醫療器材之醫療器材。 4. 上述第 1、2 項不適用於： (a) (EC) No 850/2004 法規附件 1 中 A 部分所列之全氟辛烷磺酸(perfluorooctane sulfonic acid)及其衍生物； (b) 製造一個具有等於或小於六個原子碳鏈之含氟化學品時，無法避免產生的副產物； (c) 物質用以作為本法(REACH 法規)第 18(4)條中界定之可轉移獨立中間產物； (d) 物質型態、作為其他物質的組成成份或混合物於下列情形中： (i) 生產落於「指令 93/42/EEC」範疇之植入性醫療器材； (ii) 應用在薄膜、紙類或印刷版的感光塗層中； (iii) 半導體的微影製程或化合物半導體的蝕刻製程中； (e) 2020 年 7 月 4 日前置於市場之濃縮滅火泡沫混合物；或用於生產其他滅火泡沫混合物中。 5. 上述第 2(b)項不適用於符合下列情形的滅火泡沫混合物： (f) 2020 年 7 月 4 日前置於市場者；或 (g) 符合第 4(e)項生產者，但使用上為訓練目的，且最小化環境釋放與收集之廢水須安全棄置。 6. 上述第 2(c)項不適用於： (a) 2020 年 7 月 4 日前置於市場之成品； (b) 符合第 4(d)(i)項生產之植入性醫療器材； (c) 第 4(d)(ii)項所指之感光塗層塗布之成品； (d) 第 4(d)(iii)項所指之半導體或化合物半導體。

工業技術研究院機密資料 禁止複製、轉載、外流 | ITRI CONFIDENTIAL DOCUMENT DO NOT COPY OR DISTRIBUTE