

Unique solutions to the regulatory concerns affecting cobalt and MEKO in the coatings industry

Soluzioni uniche di interesse normativo che riguardano il cobalto e Meko nell'ambito dell'industria dei rivestimenti



F. Gol

Richard Najdusak, BORCHERS - USA; Franjo Gol, BORCHERS - Germany



INTRODUCTION

Formulators who develop coatings based on oxidatively cured (alkyd) binders face major regulatory obstacles for two key ingredients: methyl ethyl ketoxime (MEKO) anti-skinning additive and Cobalt based driers. MEKO's toxicity makes it difficult to meet safe exposure limits due to its volatility. Cobalt carboxylates are being pressured to be classified as carcinogens. In this paper we will discuss potential non-toxic alternatives.

COATINGS BASED ON BINDERS THAT CURE VIA OXIDATION

Drying oils and alkyd resins have many advantages over other binders. They are bio-renewable, inexpensive and extremely stable. Alkyds can be used to formulate coatings which have long open times for easier application, yield relatively hard films for kitchens and baths, require minimal surface preparation and provide good stain blocking properties. Water based versions of these binders have been developed to meet VOC regulations, have low odor and water clean-up. Alkyd resins are used in architectural, light duty industrial, wood care, printing inks and automotive aftermarket coatings. Drying oils, alkyd resins and epoxy esters have certain things in common. They all contain some degree of unsaturation (double bonds) and hydroxyl/carboxyl functionality which are used to promote curing.

In a common vegetable oil, the triglyceride contains a range of organic acids which have various degrees of unsaturation. Those with more potential crosslinking (unsaturation) sites such as linolenic acid can be expected to dry faster and yield



INTRODUZIONE

I formulatori che sviluppano i rivestimenti a base di leganti reticolati per ossidazione (alchidiche) incontrano tanti ostacoli normativi a causa di due componenti importanti: l'additivo antipelle a base di metil-etil-chetossima (MEKO) e gli essiccativi a base di cobalto. La tossicità di MEKO rende difficile soddisfare i limiti dell'esposizione a causa della sua volatilità. I carbossilati al cobalto sono sotto pressione in quanto classificabili come cancerogeni. In questo articolo si discutono le potenziali alternative atossiche.

RIVESTIMENTI A BASE DI LEGANTI CHE RETICOLANO PER OSSIDAZIONE

Gli oli essiccativi e le resine alchidiche offrono molti vantaggi rispetto ad altri leganti. Questi sono biorinnovabili, poco costosi e molto stabili. Le alchidiche possono essere utilizzate per formulare rivestimenti dotati di tempi di ripresa molto lunghi per un'applicazione facilitata, danno film relativamente duri per bagni e cucine, richiedono una preparazione superficiale minima ed offrono buone proprietà di blocco delle macchie. Le versioni a base acquosa di questi leganti sono state messe a punto per soddisfare le normative sui VOC, emettono un limitato odore e sono pulite con l'acqua. Le resine alchidiche sono utilizzate per rivestimenti decorativi, d'uso industriale non particolarmente critico, per il trattamento del legno, inchiostri e per il mercato di assistenza in campo automotive. Gli oli essiccativi, le resine alchidiche e gli esteri epossidici hanno certe caratteristiche in comune. Essi prevedono tutti un certo grado di insaturazione (doppi legami) e la funzionalità idrossi/carbossilica, che sono utilizzate per determinare la reticolazione. In un comune olio



harder finishes while binders with high levels of oleic acid have few unsaturation sites and will yield softer, slow drying films.

WHY DO WE NEED DRIERS?

Atmospheric oxygen reacts spontaneously with the unsaturated fatty acid components of oils and alkyd resins generating free radical reactions to eventually form films. This process is called Autoxidation. However, if unaided, the reaction rates are very slow.

Surface (or oxidative) driers catalyze reactions by: deactivating the natural antioxidants found in drying oils by forming hydroperoxides, accelerating oxygen absorption and peroxide formation, reacting with oxygen or hydroperoxides to form complexes that catalyze oxidation reactions, and acting as oxygen carriers. Surface driers are also susceptible to redox reactions which can decompose hydroperoxides and promote crosslinking.



vegetale, il trigliceride contiene una serie di acidi organici che presentano vari gradi di insaturazione. Quelli dotati di un numero superiore di punti di reticolazione potenziali (insaturazione) come l'acido linoleico potrebbero essiccare più velocemente e fornire finiture più dure, mentre i leganti dotati di un'alta quantità di acido oleico presentano pochi punti di insaturazione e forniscono film più molli e a lenta essiccazione.

PERCHÉ ABBIAMO BISOGNO DEGLI ESSICCATIVI?

L'ossigeno dell'atmosfera reagisce spontaneamente con i componenti degli acidi grassi insaturi degli oli e delle resine alchidiche dando luogo a reazioni dei radicali liberi per formare infine i film. Questo processo è denominato Autossidazione. Tuttavia, se non è assistita, la reazione avviene in tempi molto lunghi. Gli essiccativi superficiali (o ossidanti) catalizzano le reazioni disattivando gli antiossidanti naturali presenti negli oli essiccativi formando idroperossidi, accelerando il processo



METAL CATALYZED REACTIONS

Adding metal catalysts greatly improves the oxidation

rate of the binder. When a metal catalyst is present, the activation energy for oxygen uptake is only 10% of the amount needed when none is present. Peroxide formation also proceeds more rapidly. Metal catalysts aid in the decomposition of the peroxides which accelerates free radical formation to promote crosslinking.

Another advantage is that the lower valence state of the metal is regenerated making most oxidative metal carboxylates true catalysts which unfortunately is not always a good thing as will be discussed later.

COBALT REPLACEMENT STRATEGIES

Few viable options exist to replace cobalt in alkyd and other air drying systems. Only manganese and iron complexes can approach cobalt's activity level.

Conventional iron, vanadium and cerium carboxylate driers are not effective replacements. "Accelerated" manganese driers improve the activity somewhat but may affect the color of light tinted coatings over time and generate brittle films. However, a new Iron Complex drier has been developed to equal or exceed the drying performance of cobalt and at reduced levels. The catalytic reaction mechanisms of cobalt and the Iron Complex driers have been shown to be the same however the efficiency of the Iron Complex drier is so high that less oxygen is needed to promote oxidative cure throughout the film.

IRON COMPLEX DRIER - FELT®

The new Iron Complex drier is an effective oxidative drier for a wide variety of binder systems, particularly alkyd emulsions. The graph (Fig. 2)



di assorbimento di ossigeno e la formazione di perossido, reagendo con l'ossigeno o idroperossidi per formare sostanze complesse che catalizzano le reazioni di ossidazione ed ancora fungendo da veicoli dell'ossigeno. Gli essiccativi superficiali sono soggetti anche a reazioni di ossidoriduzione che possono decomporre gli idroperossidi e determinare la reticolazione.

Fig. 1 Metal Catalyzed Autoxidation Reactions with a Drying Oil/Alkyd Resin

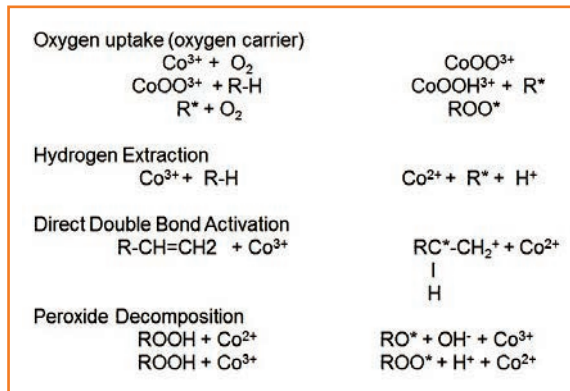


Fig. 1 Reazioni di autossidazione per catalisi del metallo con gli oli essiccativi/resine alchidiche

REAZIONI DI CATALIZZAZIONE METALLICA

L'aggiunta dei catalizzatori metallici migliora molto il grado di ossidazione del legante. Quando è presente un catalizzatore metallico, l'energia di attivazione per l'assorbimento di ossigeno è pari a soltanto il 10% della quantità richiesta quando esso non è presente. La formazione di perossido procede inoltre più rapidamente. I catalizzatori

metallici accelerano la decomposizione dei perossidi assistendo la formazione dei radicali liberi ai fini della reticolazione. Un altro vantaggio è che la ridotta valenza del metallo viene rigenerata rendendo i carbossilati del metallo ossidanti dei veri e propri catalizzatori, il che però, purtroppo, non è sempre un dato positivo come leggeremo qui di seguito.

STRATEGIE PER SOSTITUIRE IL COBALTO

Esistono alcune possibilità effettive di sostituire il cobalto nei sistemi alchidici o altri sistemi essiccativi. Soltanto i complessi di manganese e di ferro sono in grado di raggiungere i livelli prestazionali del cobalto. Gli essiccativi convenzionali carbossilati al ferro, vanadio e cerio non rappresentano valide alternative. Gli essiccativi "accelerati" a base di manganese apportano alcune migliorie ai meccanismi di azione, ma possono influire sulla tinta dei rivestimenti dai colori chiari nel corso del tempo e dar luogo a film che presentano fragilità. Tuttavia, è stato messo a punto un complesso essiccativo a base di ferro che offre una prestazione uguale o migliore di quella del cobalto e in quantità ridotte. I meccanismi di reazione catalitica

Fig. 2 Surface Dry and Pendulum Hardness Tests of Cobalt and Cobalt Replacement Driers

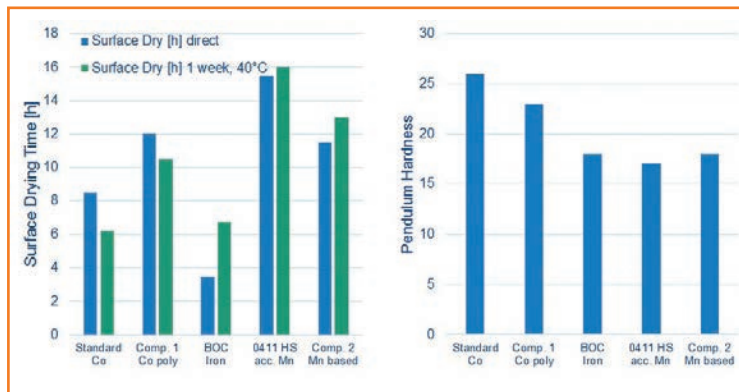


Fig. 2 Test di essiccazione superficiale e della durezza al pendolo del cobalto e degli essiccativi sostitutivi del cobalto



shows the surface dry time and Pendulum Hardness test results of several cobalt and manganese based driers compared to the Iron Complex drier in a long oil alkyd resin. The test systems were evaluated for dry initially and after one week exposure at 40°C. Pendulum hardness tests were run after one week cure. Note that the new Iron Complex developed faster surface drying results at ambient temperatures than any of the other products tested. A major advantage of the Iron Complex drier is its ability to promote improved oxidative cure under marginal drying conditions which typically affect conventional surface driers. In this example of a white, low VOC high solids alkyd based formula, the Iron Complex drier was not only more effective than cobalt and accelerated manganese based driers under standard drying conditions but also was virtually unaffected in low temperature/high humidity environments where the others experienced decreased activity. A major concern about coatings based on alkyd and drying oil films is their tendency to yellow in the absence of UV light. Typically a cocktail of through driers is necessary to reduce yellowing by forming coordinate bonds with the low molecular weight chromophores that are generated during the curing process.

SUMMARY OF COBALT REPLACEMENT DRIERS

No other metal carboxylate drier can approach the oxidative activity of cobalt. However, the Iron Complex drier is a sustainable alternative to cobalt driers and is not carboxylate based. This product is not CMR classified, can provide equal or superior surface dry times to cobalt at low levels under standard drying conditions, has improved efficiency in promoting surface curing under low temperature/high humidity conditions and, due to its additional through drying properties, can reduce long term film yellowing.

USING ANTI-SKINNING ADDITIVES IN PAINTS

By adding driers to improve the dry times of our coatings we also increase the tendency of the coating to cure prematurely whenever it comes in contact with air.

This includes during the manufacturing, filtering and filling processes. Adding driers also means that less oxygen is needed to initiate surface curing which can affect long term storage in the can. The coatings industry developed additives



del cobalto e dei complessi essiccativi a base di ferro si sono dimostrati uguali, ma l'efficacia del complesso essiccativo al ferro è così elevata da richiedere una quantità inferiore di ossigeno per determinare la reticolazione per ossidazione in tutto il film.

Fig. 3 Surface Dry Test Results under Adverse Drying Conditions

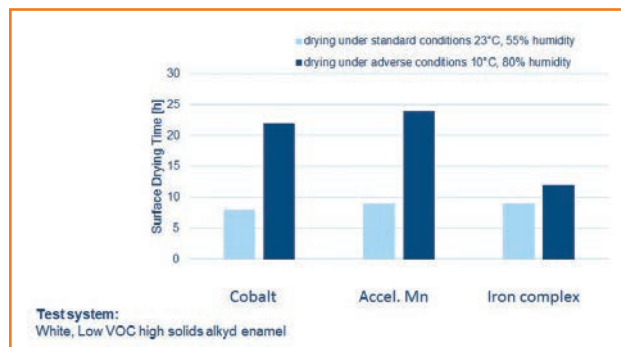


Fig. 3 Risultati del test dell'essiccazione superficiale in condizioni critiche

dopo l'esposizione di una settimana a 40°C. I test della durezza al pendolo sono stati eseguiti dopo una reticolazione della durata di una settimana. Si osserva che il nuovo complesso a base di ferro ha prodotto un'essiccazione superficiale più veloce a temperatura ambiente rispetto a tutti gli altri prodotti esaminati. Un altro importante vantaggio offerto dal complesso essiccativo a base di ferro è la sua abilità di promuovere una superiore reticolazione per ossidazione in condizioni di essiccazione marginali che influiscono tipicamente sugli essiccativi superficiali convenzionali. In questo esempio di una formula a base di alchidiche alto solido bianca a basso contenuto VOC, il complesso essiccativo a base di ferro non solo si è rivelato più efficace degli essiccativi accelerati a base di manganese e di cobalto, in condizioni di essiccazione standard, ma esso non ha subito virtualmente alcun influsso in ambienti a basse temperature/alta umidità, in cui gli altri hanno dimostrato di agire in modo meno efficace. Un motivo di preoccupazione riguardo i rivestimenti a base di alchidiche e di film di olio essiccativo è la loro tendenza a ingiallire in assenza di luce UV. Per ridurre l'ingiallimento è necessaria tipicamente una miscela di essiccativi ad ampio spettro, mediante la formazione di legami coordinati con i cromofori a basso peso molecolare che vengono prodotti durante il processo di reticolazione.

GLI ESSICCATIVI SOSTITUTIVI DEL COBALTO IN BREVE

Nessun altro essiccativo carbossilato al metallo può uguagliare l'attività ossidativa del cobalto. Tuttavia, il complesso essiccativo a base di ferro è un'alternativa sostenibile agli

Fig. 4 Yellowing Test Results – Cobalt vs Cobalt Replacement Driers

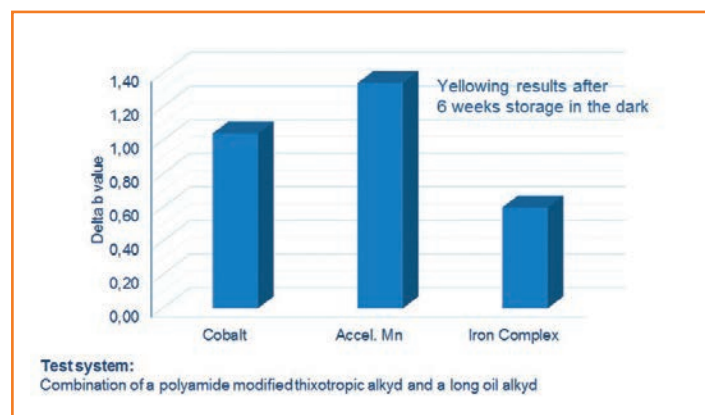


Fig. 4 Risultati del test dell'ingiallimento – essiccativi al cobalto contro i prodotti sostitutivi

to delay the curing process to prevent skin formation. The two main methods to prevent skinning are: (1) inhibit the catalytic activity of the metal carboxylate and (2) absorb the free radicals during autoxidation to prevent crosslinking. The first method involves using a volatile material to form temporary complexes with the metal in the drier to block its catalytic activity. The inhibitor evaporates quickly during film application freeing the metal to function. The most common chemical used for this is methyl ethyl ketoxime or ketoximes in general. They are especially effective with cobalt however their high volatility makes them a health concern. For methyl ethyl ketoxime, the “no observed-adverse-effect level” (NOAEL) for erythrotoxicity is 312 ppm in the drinking water for rats and 2,500 ppm for mice (see National Toxicology Program, Toxicity Report Series, Number 51, July 1999, NIH Publication 99-3947). The second method to prevent skinning involves using antioxidants to absorb free radicals in the coating. However, these can severely inhibit oxidation and affect curing and film appearance if excessive amounts are used. The coating can only cure after the antioxidant has been consumed (with free radicals), leaves the film through evaporation or is driven off during the bake cycle (if part of the curing system). These consist of substituted phenolics, quinones, aromatic amines, sterically hindered aliphatic amines and hydroxyl amines. The most preferred anti-skinning additive would be non-toxic, have no regulatory concerns, have no effect on the cured film and still prevent skin formation.

METHYL ETHYL KETOXIME (MEKO) REPLACEMENT

Most antioxidants are unsuitable for architectural and industrial applications due to their side effects. However,

essiccativi al cobalto e non è a base di carbossilati. Questo prodotto non è classificato CMR, può dare tempi di essiccazione superficiale uguali o superiori a quelli del cobalto in quantità ridotte e in condizioni di essiccazione standard, presenta una superiore efficacia nel determinare la reticolazione superficiale in condizioni di basse temperature/alta umidità e, grazie alle sue proprietà di essiccazione in profondità, può ridurre l'ingiallimento del film a lungo termine.

GLI ADDITIVI ANTIPELLE NELLE PITTURE

Aggiungendo gli essiccativi per migliorare i tempi di essiccazione dei rivestimenti, si accentua anche la tendenza del rivestimento a reticolare prematuramente tutte le volte che questo entra in contatto con l'aria. Ciò avviene durante i processi produttivi, di filtrazione e di riempimento. Aggiungere gli essiccativi implica anche che è necessaria una quantità inferiore di ossigeno per avviare la reticolazione superficiale, il che può influire sullo stoccaggio a lungo termine in barattolo. L'industria dei rivestimenti ha sviluppato additivi che ritardano il processo di reticolazione per prevenire la formazione della pelle. Le due tecniche principali per prevenire la formazione di pelle sono: 1) l'inibizione dell'azione catalitica dei carbossilati del metallo e 2) l'assorbimento dei radicali liberi durante l'autossidazione per la prevenzione della reticolazione. La prima tecnica implica l'utilizzo di un materiale volatile per formare complessi temporanei con il metallo nell'essiccativo per bloccarne l'azione catalitica. L'inibitore evapora velocemente durante l'applicazione del film lasciando libero il metallo di agire. Il prodotto chimico più utilizzato a tal fine è il metil-etil-chetossima o chetossime in generale. Esse sono particolarmente efficaci con il cobalto, tuttavia la loro elevata volatilità causa rischi per la salute.

Per quanto riguarda il metil etil chetossima, la definizione di “nessun livello di effetti negativi” (NOAEL) per l'eritrotossicità è 312 ppm nell'acqua potabile per i ratti e 2500 ppm per i topi (vedi il Programma di Tossicologia nazionale, Toxicity Report Series, numero 51, Luglio 1999, Pubblicazioni NIH 99-3947). La seconda tecnica per la prevenzione della formazione della pelle implica l'utilizzo degli antiossidanti per assorbire i radicali liberi nel rivestimento. Tuttavia, questi possono inibire severamente l'ossidazione e influire sulla reticolazione e sull'aspetto del film, nei casi in cui vengano usati in quantità eccessive. Il rivestimento può reticolare soltanto dopo l'esaurimento dell'antiossidante (con i radicali liberi) dopo che vi sia evaporazione oppure che questo sia eliminato durante il ciclo di cottura in forno (se è incluso nel processo). Questi sono costituiti da fenoliche, chinoni, ammine aromatiche, ammine alifatiche ad impedimento sterico e ammine idrossiliche sostituite. L'additivo antipelle preferito deve essere atossico, non deve causare problemi normativi e non deve influire sulla

a proprietary aminic compound has been developed which is non-toxic, volatile and consumes free radicals. This "Advanced Antioxidant" provides a controlled retardation of surface dry resulting in improved through dry without affecting the film hardness. Another advantage is that its activity is independent of the drier metal. This new product is more volatile than other types of antioxidants but not as volatile as MEKO.

AMINIC COMPLEX

The health hazards associated with this Advanced Antioxidant are minimal compared to MEKO. Unlike MEKO, the proprietary aminic complex is not harmful to humans and only in concentrated form can be harmful to aquatic life if

Fig. 5 Skin Prevention Results in a Long Oil Alkyd Resin

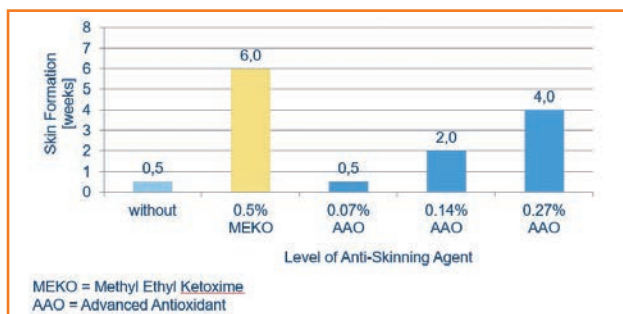


Fig. 5 Risultati della prevenzione della formazione della pelle nella resina alchidica lungolio

reticolazione del film pur prevenendo la formazione della pelle.

SOSTITUZIONE DEL METIL-ETIL-CHETOSSIMA (MEKO)

La maggior parte degli antiossidanti non si addice ad applicazioni decorative e industriali a causa dei loro effetti collaterali. Nonostante ciò, è stato messo a punto un composto amminico brevettato, atossico, volatile e che estingue i radicali liberi. Questo "antiossidante avanzato" fornisce un ritardo controllato dell'essiccazione superficiale con una conseguente essiccazione in profondità senza influire sulla durezza del film. Un altro vantaggio è dato dal fatto che la sua attività è indipendente dal metallo essiccante. Questo nuovo prodotto è più volatile di altre tipologie di antiossidanti ma non è volatile come MEKO.

COMPLESSO AMMINICO

I rischi per la salute associati a questo Antiossidante Avanzato sono minimi rispetto a MEKO. Diversamente da MEKO, il complesso amminico brevettato non è nocivo per gli esseri umani e soltanto in prodotti concentrati può essere nocivo per

discharged directly into watercourses.

COMPARATIVE TESTING TO MEKO

These “Advanced Antioxidants” were evaluated for In-Can Preservation, Film Surface Drying and Film Hardness Development vs MEKO.

MEKO is completely volatile and does not interfere with curing while all antioxidants remain, at least for a period of time, in the film to function properly. In our tests, we chose a simple clear alkyd formula based on a long oil alkyd resin and used a drier package consisting of 0.04% Cobalt and 0.1% Calcium metal based on resin solids.

Although not as effective as MEKO with this drier package the Advanced Antioxidants at low levels provide excellent anti-skinning properties to this test system.

The overall hardness and integrity of the dried film was not compromised initially or after one week using the Advanced Antioxidant complex at any of the levels tested. This confirms that it does not remain in the film to interfere with crosslinking and final cure.

There is a slight loss of surface dry using the Advanced Antioxidant complex which is due to its lower volatility compared to MEKO and the different mechanism for inhibiting oxidation. Excessive amounts should be avoided for these reasons.

SUMMARY – MEKO REPLACEMENT

These less toxic alternatives to phenolic and oximic antioxidants require less than half the level of MEKO in most coatings systems to provide effective anti-skinning properties. They perform independently of the oxidative metal drier and are recommended in cobalt replacement strategies. These “Advanced Antioxidants” are suitable for clear and pigmented coatings with no discoloration. However, the optimum level should be experimentally determined as excessive amounts may lead to longer dry times due to their volatility being less than that of MEKO. Cobalt Replacement – Iron Complex technology is an effective and sustainable alternative to cobalt driers with the following advantages – No CMR classification issues, improved film curing properties under adverse conditions (high humidity/low temperature) compared to cobalt, and dried films develop less yellowing compared to films cured using cobalt driers.

Methy Ethyl Ketoxime Replacement – effective, less toxic, aminic based anti-skinning alternatives are available with minimal loss of properties if used at the appropriate levels.

In Italy Tillmanns distributes Borchers' products.

la vita acquatica, se scaricato direttamente nei corsi d'acqua.

TEST COMPARATO CON MEKO

Questi “Antiossidanti avanzati” sono stati valutati in quanto a conservazione in barattolo, essiccazione superficiale del film e sviluppo della durezza del film rispetto a MEKO. MEKO è totalmente volatile e non interferisce con la reticolazione mentre tutti gli antiossidanti, per agire adeguatamente, almeno per un certo periodo di tempo permangono nel film. Nei test compiuti è stata scelta una formula di semplice alchidica trasparente a base di resine alchidiche lungolio e utilizzata come sistema essiccativo a base di cobalto, 0,04% e calcio, 0,1% a base di resina solida. Sebbene non sia efficace come MEKO, con questo sistema essiccativo, gli antiossidanti avanzati in quantità ridotte offrono eccellenti proprietà antipelle in questo sistema utilizzato per compiere il test. Utilizzando il complesso antiossidante avanzato, in tutte le quantità analizzate, la durezza generale e l'integrità del film essiccato non sono state compromesse all'inizio o dopo una settimana. Ciò conferma che esso non rimane nel film interferendo con il processo di reticolazione e indurimento finale. Si è osservata una leggera perdita di essiccazione superficiale, dovuta alla sua volatilità inferiore rispetto a MEKO e al diverso meccanismo di ossidazione inibitoria. Per queste ragioni devono essere evitate quantità eccessive.

CONSIDERAZIONI FINALI-SOSTITUZIONE DI MEKO

Queste alternative meno tossiche agli antiossidanti fenolici e ossimici richiedono meno della metà della quantità di MEKO nella maggior parte dei sistemi di rivestimento per fornire efficaci proprietà antipelle. Essi agiscono indipendentemente dall'essiccativo metallico ossidante e sono consigliati per la sostituzione del cobalto. Questi “antiossidanti avanzati” sono adatti a rivestimenti trasparenti e pigmentati e non presentano perdita di colore. Tuttavia, il livello ottimale deve essere provato con esperimenti in quanto quantità eccessive potrebbero allungare i tempi di essiccazione a causa della loro volatilità, inferiore a quella di MEKO.

Sostituzione del cobalto – La tecnologia del complesso di ferro è un'alternativa efficace e sostenibile agli essiccativi al cobalto per i seguenti vantaggi: Nessuna classificazione CMR, proprietà di reticolazione del film migliori in condizioni critiche (alta umidità/bassa temperatura) rispetto al cobalto e i film essiccati sviluppano un minore ingiallimento rispetto ai film reticolati con gli essiccativi al cobalto.

Sostituzione metil etil chetossima – antipelle alternativi efficaci, meno tossici, disponibili con una perdita minima di proprietà se utilizzati nelle quantità indicate.

In Italia Tillmanns distribuisce i prodotti di Borchers.