

A guide for MEKO compliance and "future-proofing" alkyds

Allison Musto – BORCHERS

Alkyd-based coatings are experiencing a revival in the coatings industry due to their bio-renewability, cost-effectiveness, and overall good performance in many applications. As the industry increases sustainability standards for paint formulations, a hurdle for alkyd coatings remains in the raw materials required to formulate a paint, namely cobalt catalysts and methyl ethyl ketoxime (MEKO) anti-skinning agents.

These two materials face increasing regulatory changes, which will simultaneously increase the burden on formulators developing label-free paint. MEKO's toxicity makes it challenging for formulators to meet safe exposure limits due to its volatility and additionally, MEKO and cobalt have been classified as carcinogens. In this paper, we discuss non-toxic alternatives to both materials, focusing on the path to reformulation with data demonstrating the performance benefits of Borchers' cobalt and MEKO alternatives⁽¹⁾.

BACKGROUND ON ALKYD COATINGS

Alkyd-based coatings dry via autoxidation when oxygen reacts with points of unsaturation based on fatty acids in the resin. This process can be prolonged if unaided so Cobalt is utilized as an oxidative catalyst to speed the curing of alkyd resins. Since cobalt catalysts are reactive to oxygen, an anti-skinning agent such as MEKO is often required to prevent the paint surface from forming a film (called "skin"). Therefore, many alkyd-based paint formulations are dependent on cobalt for adequate curing and on MEKO for storage stability.

THE REGULATORY CASE ON COBALT & MEKO

Regulatory pressure on cobalt and MEKO is not a new topic in the coatings industry. However, regulation changes have been increasing in frequency and severity since 2020. The European Commission recently published (ATP 15 part 3 Annex VI) the entry of MEKO with the classification of 1B carcinogen with a concentration limit at $\geq 0.1\%$.

This classification will take effect on March 1st, 2022. From this date onward, formulators cannot utilize MEKO if it meets or exceeds the concentration limits. This directive, coupled

Guida alla conformità di MEKO per la produzione delle alchidiche del futuro

I rivestimenti a base di alchidiche stanno vivendo una rinascita nell'industria dei rivestimenti per la loro bio-rinnovabilità, efficacia di costi e prestazione generale soddisfacente in molte applicazioni di rivestimenti. Di pari passo con la crescita degli standard in materia di sostenibilità delle formulazioni di pittura in ambito industriale, per i rivestimenti alchidici permane un ostacolo nelle materie prime richieste per formulare, vale a dire i catalizzatori al cobalto (metil-etil-chetossime) gli agenti antipelle MEKO. Queste due materie prime sono oggetto di cambiamenti normativi, che andranno ad aumentare gli oneri per poter formulare una pittura priva di etichettatura. La tossicità di MEKO rende difficile per i formulatori poter soddisfare i limiti di esposizione sicuri, a causa della sua volatilità e inoltre, MEKO e il cobalto sono stati classificati come cancerogeni. In questo articolo si discutono le alternative atossiche ad entrambi i materiali, concentrandosi sul percorso di riformulazione e di definizione dei dati che dimostrano i vantaggi prestazionali delle alternative offerte da Borchers al cobalto e MEKO⁽¹⁾.

DATI TECNICI PRECEDENTI SUI RIVESTIMENTI ALCHIDICI

I rivestimenti a base di alchidiche essiccano per auto-ossidazione quando l'ossigeno reagisce con i punti di non saturazione, derivanti dagli acidi grassi delle resine. Questo processo può essere estremamente lento se non è agevolato quindi, il cobalto viene utilizzato come catalizzatore ossidante che accelera il processo di reticolazione delle resine alchidiche. Dal momento che i catalizzatori al cobalto reagiscono in presenza di ossigeno, spesso è richiesto un agente antipelle quale è MEKO, al fine di prevenire la formazione di un film sulla superficie della pittura, definita pelle. Quindi, molte formulazioni di pitture a base di alchidiche dipendono dal cobalto per una reticolazione adeguata e da MEKO per la stabilità allo stoccaggio.

IL QUADRO NORMATIVO SU COBALTO E MEKO

La pressione normativa su cobalto e MEKO non è una novità per l'industria dei rivestimenti. Tuttavia, le variazioni legislative sono in costante crescita e sono sempre più severe dal 2020. Recentemente, la Commissione Europea ha pubblicato (ATP 15,

with the many protocols required for handling the raw material based on its hazard pictograms (Fig. 1), is a significant regulatory push to remove this raw material from alkyd formulations. The continued risk assessments on cobalt and its compounds by European Authorities will see more reclassifications with new stringent label requirements. Many carboxylate salts, including 2-ethylhexanoate, are already classified CMRs (carcinogenic, mutagenic, or toxic to reproduction)⁽⁴⁾, and a proposal for the restriction of some cobalt salts is still under discussion. The European Chemicals Agency (ECHA) concluded in its 2019 draft proposal that soluble cobalt salts are to be treated as non-threshold Carcinogens Category 1B under (REACH)⁽⁶⁾. Additional cobalt-containing compounds are under consideration to be classified as 1B carcinogens by no later than 2023, and an Occupational Exposure Limit (OEL) of 0.1mg/kg has been proposed and set to come into effect by 2023. These considerations include concentration limits set by the European Commission⁽⁹⁾.



Fig. 1 - Hazard pictograms of MEKO
Pittogrammi pericolosità MEKO

parte 3, Allegato VI) l'immissione di MEKO con la classificazione di "cancerogeno 1B" e limite di concentrazione $\geq 0,1\%$. Questa classificazione entrerà in vigore a partire dal 1 Marzo 2022.

A partire da questa data i formulatori non possono utilizzare il MEKO in nessuna formulazione che sia uguale o superiore ai limiti di concentrazione. Questa direttiva insieme ai numerosi protocolli richiesti per la gestione della materia prima, in base al pittogramma che mostra il pericolo (Fig. 1) è un passo avanti normativo significativo per rimuovere questa materia prima dalle formulazioni a base di alchidiche. Le continue valutazioni del rischio del cobalto e suoi composti da parte delle autorità europee, vedranno più classificazioni e nuovi rigorosi requisiti di etichettatura. Molti sali carbossilati, compreso il 2-etilhexanoato, già sono classificati come CMR (cancerogeno, mutageno o tossico per la riproduzione)⁽⁴⁾, e si sta discutendo di una proposta per la restrizione di alcuni sali di cobalto. ECHA ha concluso nel 2019 in una prima bozza di proposta, che i sali di cobalto solubili devono essere trattati come cancerogeni senza soglia, categoria 1B, ai sensi del REACH⁽⁶⁾. Composti aggiuntivi contenenti cobalto sono in fase di studio per essere classificati come cancerogeni 1B non oltre il 2023, ed è stato proposto un limite di esposizione dei lavoratori (OEL) di 0,1 mg/kg, che dovrebbe entrare in vigore entro il 2023. Queste considerazioni includono i limiti di concentrazione, fissati dalla Commissione Europea⁽⁹⁾.

EVALUATION PATHS FOR MEKO REPLACEMENT

With these regulatory requirements in mind, formulators must plan and test to reformulate alkyd coatings without MEKO by the March 2022 deadline. Before directly replacing MEKO in a traditional alkyd formulation containing cobalt, formulators should consider the potential reclassification of cobalt-containing materials to future-proof the formulation from additional regulatory directives. Reformulation option 1 is to remove MEKO without adjusting your current cobalt-containing drier package. If this path is taken, there is a risk of having to reformulate one year later which wastes valuable lab resources and time (Fig. 2).

Furthermore, MEKO-free anti-skinning agents can differ in efficiency and dosage with cobalt driers compared to cobalt-free technologies. The preferred anti-skinning agent for replacing MEKO in a cobalt-containing formula might be different from the optimal anti-skinning agent for cobalt-free driers, making the first formulation step redundant. It is Borchers' recommendation to consider both cobalt and MEKO replacement at the same time (Fig. 3).

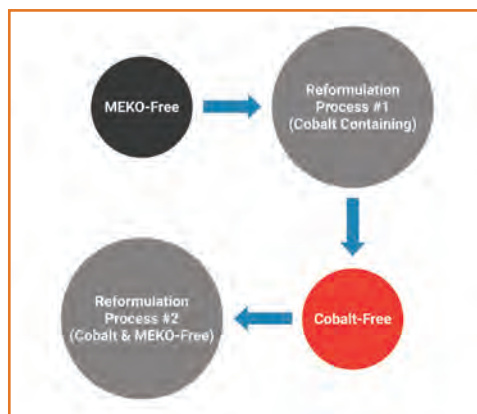


Fig. 2 - Option 1: Reformulation process - MEKO-free formulation is done first, and the cobalt-free formulation is done later (MEKO-free formulation may need to be remade to eliminate cobalt)

Opzione 1: Processo di riformulazione: la formulazione senza MEKO viene eseguita prima e in seguito la formulazione senza cobalto (potrebbe essere necessario rifare la formulazione priva di MEKO per eliminare il cobalto)

PERCORSI DI VALUTAZIONE PER LA SOSTITUZIONE DI MEKO

Tenuto conto di requisiti legislativi, i formulatori devono pianificare e compiere test per riformulare i rivestimenti alchidici privi di MEKO entro il mese di marzo 2022. Prima di sostituire direttamente MEKO in una formulazione alchidica tradizionale contenente cobalto, i formulatori devono considerare la riclassificazione potenziale dei materiali contenenti cobalto per l'ulteriore verifica della formulazione a partire dalle direttive legislative aggiuntive. L'opzione 1 della riformulazione consiste nel rimuovere direttamente MEKO senza regolare la composizione dell'essiccativo (contenente cobalto). Se si segue questo percorso, si pone il rischio di dover eseguire, solo 1 anno dopo il che significa sprecare tempo e risorse preziose di laboratorio

BORCHERS' HIGH-PERFORMANCE CATALYSTS AND MEKO-FREE ANTI-SKINNING AGENTS

Borchers offers safe and environmentally friendly alternatives to both cobalt and MEKO that aid in formulating a more sustainable alkyd coating. High-performance catalysts (HPC) are next-generation driers that are superior in sustainability and performance compared to metal carboxylates. These sustainable solutions are based on patented organo-metallic ligand technologies. Borchers' HPC products include Borchi® OXY-Coat solutions for waterborne and solvent borne systems and the newly developed Borchi Dragon for high solids or long oil alkyd paints. These products are globally registered, REACH compliant, alkylphenol ethoxylate (APEO)-free, and volatile organic compound (VOC)-free (in waterborne systems). Compared to cobalt carboxylates, the efficiency of HPC is so high that less oxygen is needed to promote oxidative cure throughout the film, not just on the surface⁽¹⁾. This advantage allows for faster cure rates and lowered or no dependency on secondary driers such as zirconium or strontium to provide through-drying in the system. Additional benefits that Borchers' HPCs bring to alkyd coatings aside from improved labelling include excellent drying under adverse conditions and reduced or no yellowing over time.

Borchers also offers a line of MEKO-free anti-skinning agents that can be classified as oxime-containing (Borchi Nox and Borchi Shield) or oxime/phenol-free (Ascinin®). Figure 4 includes a stepwise optimization process of Borchers' HPCs and MEKO-free anti-skinning agents. When formulating with these products, the optimized dosage of the HPC must first be determined by testing it alone in the paint to verify drying performance. Once the dosage of HPC is set, the anti-skinning agents should be tested in a ladder study if the system is skinning. Advantages to testing the HPC alone also include the potential not to require anti-skinning agents in the formulation if no skinning is found.

HIGHLIGHTING PERFORMANCE BENEFITS

To showcase the performance benefits of a MEKO- and cobalt-free formulation that utilizes Borchers' products, tests were conducted in a solvent borne high gloss white trim paint based on a high solids long oil alkyd. The control formulation included the standard drier package- cobalt, zirconium, and



Fig. 3 - Option 2- MEKO and cobalt replacement
Opzione 2: sostituzione di MEKO e cobalto

(Fig. 2). Una ulteriore fase di formulazione aggiuntiva sprecherebbe tempo e valide risorse di laboratorio per la ripetizione di test simili, realizzati per valutare gli agenti antipelle. Inoltre, gli agenti antipelle esenti da MEKO possono presentare differenze in quanto ad efficacia e dosaggio comparando gli essiccativi al cobalto alle tecnologie dei prodotti esenti da cobalto. La scelta preferita degli agenti antipelle per sostituire MEKO in una formula contenente cobalto potrebbe

differire rispetto all'agente antipelle ottimale da usare con essiccativi esenti da cobalto, rendendo così ridondante la prima fase della formulazione. Borchers raccomanda di considerare la sostituzione di MEKO e del cobalto contemporaneamente (Fig. 3).

I CATALIZZATORI DI ALTA PRESTAZIONE E GLI AGENTI ANTIPELLE ESENTI DA MEKO BORCHERS

Borchers offre alternative sicure e eco-compatibili sia al cobalto che a MEKO per la formulazione di un rivestimento alchidico più sostenibile. I catalizzatori di alta prestazione (HPC) rappresentano la nuova generazione di essiccativi e sono migliori in quanto a prestazioni e sostenibilità, rispetto ai carbossilati di metallo. Queste soluzioni sostenibili si basano su tecnologie brevettate di leganti organo-metallici. I prodotti HPC di Borchers comprendono i prodotti Borchi® OXY-Coat per sistemi a base acquosa e solvente e Borchi Dragon recentemente messo a punto per pitture alto solido o alchidiche lungolio. Questi prodotti sono registrati a livello globale, conformi REACH, esenti da alchifenolo etossilato (APEO) e da VOC (nei prodotti a base acquosa). A confronto con i carbossilati al cobalto, l'efficacia dell'HPC è così elevata da richiedere una quantità inferiore di ossigeno per accelerare la reticolazione ossidante in tutto il film, non soltanto sulla superficie come nel caso dei carbossilati al cobalto⁽¹⁾. Questo vantaggio che consente un grado di reticolazione superiore e più veloce con nessuna dipendenza o minore da essiccativi secondari come lo zirconio o lo stronzio per promuovere l'essiccazione in profondità del sistema. Ulteriori vantaggi apportati dagli HPC di Borchers ai rivestimenti alchidici oltre alla migliore etichettatura includono un'eccellente essiccazione in situazioni avverse e un ingiallimento ridotto nel tempo.

Borchers offre inoltre una linea di agenti antipelle esenti da MEKO che possono essere classificati come contenenti ossime (Borchi® Nox e Borchi Shield) oppure esenti da ossime/fenoli (Ascinin®). In fig. 4 è rappresentato il processo di ottimizzazione graduale degli agenti antipelle esenti da MEKO

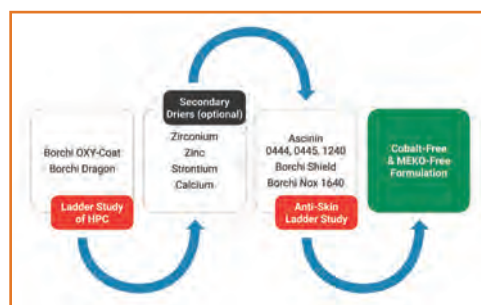


Fig. 4 - Cobalt & MEKO replacement steps
Fasi di sostituzione del cobalto e MEKO

calcium carboxylates with MEKO. The Borchers-recommended formulation included Borchers OXY-Coat, calcium carboxylate, and Ascinin Anti-Skin 1240, making the formulation cobalt-free and MEKO/oxime/phenol-free. Performance benefits of the Borchers-recommended formulation included faster drying time (Figure 5), with the formulation curing about 30% faster than the cobalt control. Another benefit can be seen in the yellowing performance (Fig. 6). Yellowing is a standard performance limitation of cobalt-containing drier packages. In the graph shown in figure 6, the yellowing of the control formulation doubled, whereas the Borchers OXY-Coat and Ascinin Anti-Skin 1240 formulation provided lower yellowing over time.

CONCLUSIONS

Whether you say to “kill two birds with one stone” in English or “we take two pigeons with only one fava bean” in Italian, replacing both MEKO anti-skinning agents and cobalt catalysts with safe and environmentally friendly alternatives during the same reformulation project will save time, provide sustainable formulations from a product stewardship standpoint, and enhance overall performance in alkyd paint.

REFERENCES

1. https://www.coatingsworld.com/issues/2016-06-01/view_features/unique-solutions-to-regulatory-concerns-affecting-cobalt-and-meko/
2. <https://echa.europa.eu/information-on-chemicals/annex-vi-to-clp>
3. https://www.europarl.europa.eu/doceo/document/JURI-AD-663184_EN.pdf
4. https://echa.europa.eu/documents/10162/13562/cmr_report_en.pdf
5. https://echa.europa.eu/documents/10162/13563/rac_agreement_cobalt_salt_en.pdf
6. https://www.cobaltinstitute.org/assets/files/Pages%20PDFs/CI_Q_and_A_cobalt_classification.pdf

Borchers' products in Italy are distributed by Tillmanns Spa.

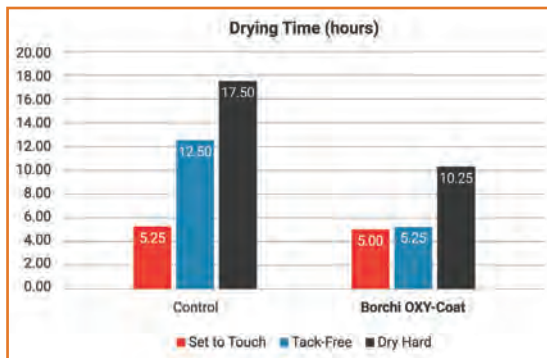


Fig. 5 - Drying time performance: cobalt control vs. Borchers OXY-Coat (Gardco Circular Dry Time Recorder)
Prestazione tempi di essiccazione: campione al cobalto rispetto Borchers OXY-Coat (Gardco Circular Dry Time Recorder)

e da HPC di Borchers. Quando la formulazione è eseguita con questi prodotti, il dosaggio ottimale di HPC deve essere determinato mediante analisi del prodotto stesso, da solo, nella pittura per verificare la prestazione di essiccazione. Una volta stabilito il dosaggio di HPC, in un secondo momento gli agenti antipelle devono essere testati in un nuovo studio nel caso che il sistema sia antipelle. I vantaggi nel testare l'HPC da solo comprendono anche la possibilità di non richiedere l'uso di antipelle nella formulazione, se non si trovano gli skin.

METTERE IN LUCE I VANTAGGI PRESTAZIONALI

Per dare un esempio dei vantaggi prestazionali di una formulazione esente da cobalto e da MEKO, che utilizzano i prodotti Borchers, i test sono stati compiuti in una finitura bianca ad alta brillantezza a base di alchidiche lungolio alto solido. La formulazione campione ha incluso la composizione dell'essiccativo standard, cobalto, zirconio e carbossilati di calcio con MEKO. Le formulazioni raccomandate da Borchers hanno incluso anche Borchers OXY-Coat, carbossilato di calcio e l'antipelle Ascinin® 1240, rendendo la formulazione esente sia dal cobalto che da MEKO/ossime/fenoli. I vantaggi prestazionali della formulazione suggerita da Borchers, hanno compreso tempi di essiccazione più veloci (fig. 5) con la formulazione che essicca in modo più veloce del 30% rispetto al campione al cobalto. Un altro vantaggio prestazionale può essere osservato nella prestazione all'ingiallimento (Fig. 6). L'ingiallimento è un limite prestazionale standard comune degli essiccativi contenenti cobalto. Nel grafico di fig. 6, l'ingiallimento della formulazione campione raddoppia, mentre la formulazione con Borchers® OXY-Coat e Ascinin® 1240 ha fornito un ingiallimento inferiore nel tempo.

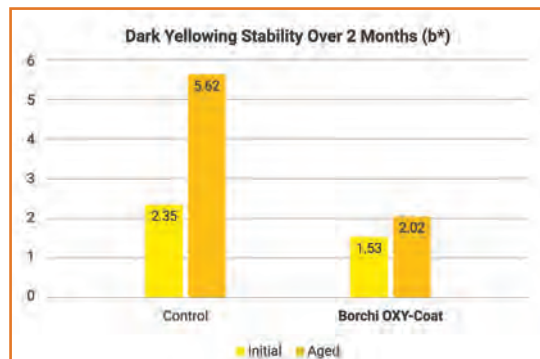


Fig. 6 - Yellowing performance: cobalt control vs. Borchers OXY-Coat (XRite MA 94)
Prestazione dell'ingiallimento: campione al cobalto rispetto a Borchers OXY-Coat (XRite MA 94)

CONCLUSIONI

Come si dice nel proverbio “Prendere due piccioni con una fava”, la rimozione dei catalizzatori al cobalto e degli agenti antipelle MEKO con alternative più sicure ed eco-compatibili, nello stesso progetto di riformulazione farà risparmiare tempo, fornirà soluzioni più sostenibili, da un punto di vista della gestione del prodotto e migliorerà l'intera prestazione della pittura alchidica.

I prodotti Borchers in Italia sono distribuiti da Tillmanns Spa.