

# Neuartige Eisenkomplextrockner als gesundheitlich unbedenkliche Alternative zu Kobaltsikkativen

## Novel Iron Complex Dryers as a Harmless Alternative to Cobalt Siccatives

### Projektleiterin

#### Project Leader:

Dr. Christiane Swaboda

### Projektbearbeiterin

#### Persons in-charge:

Dr. Christiane Swaboda

### Fördermittelgeber

#### Co-funded by:

BMW i (INNO-KOM-OST)

### PROBLEMSTELLUNG

Holzbeschichtungen auf Basis nachwachsender Rohstoffe wie Pflanzenölen und daraus hergestellten Alkydharzen gewinnen aufgrund ihres hohen Anteils an naturbasierten Rohstoffen zunehmend das Interesse von Industrie und Endverbraucher. Doch auch diese nachhaltigen Produkte sind bislang häufig nicht frei von toxischen Inhaltsstoffen wie kobalthaltigen Sikkativen oder Hautverhinderungsmitteln (Butanonoxim, MEK). Kobaltsalze wie Kobaltethylhexanoat, dem momentan am meisten verbreiteten Sikkativ für lösemittelbasierte Öl- und Alkydsysteme, droht in einem derzeit laufenden Verfahren EU-weit eine Einstufung als kanzerogen, was eine Weiterverwendung für oxidativ härtende Beschichtungssysteme sehr fraglich macht. Alternativen auf Manganbasis sind möglich, weisen jedoch Nachteile, wie z. B. Vergilbungseffekte, auf.

Die Firma Unilever brachte einen neuartigen Eisenbispidonkomplex auf den Markt, der als Kobaltersatzstoff dienen könnte. Dieser zeigt in Bezug auf die Entwicklung der Filmhärte und Hautbildung jedoch ein völlig anderes Prozessverhalten als Kobalt- und Manganhärter. In unterschiedlichen Pflanzenölen und Alkydharzen traten unterschiedliche Effekte mit teilweise starker Beschleunigung der Aushärtung bis hin zu Totalversagen auf, deren Ursachen bislang nicht geklärt wurden. Erkenntnisse zu Einflüssen der Konzentration, Sauerstoffaufnahme, Umgebungsparametern wie Feuchtigkeit, Temperatur, Holzinhaltstoffen oder

### PROBLEM DEFINITION

Wood coatings based on renewable raw materials, such as vegetable oils and alkyd resins produced from them, are increasingly attracting the interest of industry and end users due to their high proportion of natural raw materials. However, even these sustainable products are not always free from toxic ingredients, such as cobalt-containing siccatives or anti-skinning agents (butanone oxime, MEK). Cobalt salts, such as cobalt ethyl hexanoate, currently the most common siccative for solvent-based oil and alkyl systems, are threatened with EU-wide classification as carcinogens in a process currently underway, which makes further use in oxidatively curing coating systems highly questionable. Manganese-based alternatives are possible but have disadvantages, such as yellowing effects.

Unilever launched a novel iron bispidon complex, which could serve as a cobalt substitute. However, in terms of the development of film hardness and skin formation, this shows a completely different process behaviour than cobalt and manganese hardeners. In different vegetable oils and alkyd resins different effects with partly strong acceleration of the curing process up to total failure occurred, the causes of which have not been clarified so far. There was lack of knowledge about the influences of concentration, oxygen absorption, and environmental parameters, such as humidity, temperature, wood ingredients or the fatty acid composition, which prevented the capture

der Fettsäurezusammensetzung fehlten, was die Sicherstellung reproduzierbarer Rezepturen verhinderte und eine Vermarktung bislang schwierig machte.

### ZIELSTELLUNG

Ziel der Arbeiten war es daher, auf der Basis von Modellölen die unterschiedlichsten Einflussfaktoren auf die Aushärtung und Filmbildung herauszufinden, um eine Anpassung der erforderlichen Rezeptur für eine optimale Wirksamkeit des Eisentrockners vornehmen zu können. Diese sollten dann als Basisrezepturen für die Herstellung schnell trocknender Beschichtungssysteme für Möbel, Fußböden und Außenfarben ohne toxische Sikkative und Hautverhinderungsmittel dienen.

### ERGEBNISSE

Mit Hilfe gezielter Variation der Art- und Zusammensetzung des Fettsäurespektrums, der Konzentration des neuen Sikkativs im Vergleich mit Herkömmlichen und deren Auswirkung auf die Trockenzeit und Eigenschaften der erhaltenen Oberflächen wurden grundlegende Erkenntnisse zur katalytischen Wirkungsweise des Eisentrockners gewonnen, die zur Aufklärung der bisher ungeklärten Probleme wie der Konzentrationsabhängigkeit des Trocknungsprozesses bis hin zum vollständigen Versagen von Rezepturen führten.

of reproducible formulations and made marketing difficult so far.

### OBJECTIVE

The aim of the work was therefore to find out the most influencing factors on curing and film formation on the basis of model oils in order to be able to adjust the necessary formulation for optimum effectiveness of the iron dryer. These should then serve as basic formulations for the production of fast-drying coating systems for furniture, flooring and exterior paints without toxic siccatives and skin-preventing agents.

### RESULTS

With the help of targeted variation of the type and composition of the fatty acid spectrum, the concentration of the new siccative in comparison with conventional ones and its effect on the drying time and properties of the surfaces, fundamental knowledge about the catalytic effect of the iron dryer was gained. Previously unresolved problems such as an ambiguous concentration dependence of the drying process or unforeseen complete failure of formulations could thus be examined more closely. By FTIR spectroscopic monitoring of the conversion of unsaturated carbon compounds, the decomposition of hydroperoxides was postulated as the speed-determining step during drying with the iron dryer, but not the formation of

Durch FTIR-spektroskopische Verfolgung des Umsatzes ungesättigter Kohlenstoffbindungen wurde als geschwindigkeitsbestimmender Schritt bei der Trocknung mit dem Eisentrockner der Zerfall der Hydroperoxide postuliert und nicht die Bildung derselben, wie bei den Kobaltsikkativen. Insgesamt wird die Sauerstoffaufnahme durch den Eisentrockner nicht so stark aktiviert wie beim Kobalt, so dass auf die Verwendung zusätzlicher Antihautmittel verzichtet werden kann. Anteile natürlicher Antioxidantien, wie Tocopherol, wirken sich jedoch günstig auf die Durchrocknung der Schichten aus.

Aus diesen Erkenntnissen konnten Schlussfolgerungen für die Rezepturgestaltung gezogen werden. So erwies sich die Verwendung von geblasenen Ölen, die bereits mit Sauerstoff angereichert sind, als sehr vorteilhaft für die Geschwindigkeit der Aushärtung und die Güte der Schichten. Weiterhin sollten die verwendeten Öle keine zu hohe Säurezahl haben, da es hier zum Ausfällen des Eisenkomplexes kommen kann und dieser damit teilweise oder ganz unwirksam wird. Dies muss auch bei der Beschichtung von Hölzern mit hohen Säureanteilen, wie Eiche oder Nussbaum, beachtet werden, die möglicherweise eine Höherdosierung des Sikkativs erforderlich machen. Zusatz von verzweigten Konjuenestern (MH) führt zu einer Stabilisierung der ausgebildeten Oberflächen, was am Verlauf der Pendelhärten deutlich wird (Abb. 1).

Durch die geringere Aktivität bei der Sauerstoffaufnahme kam es weiterhin zu einer geringeren Emission von Spaltprodukten, relativ unabhängig von der Art der verwendeten Öle.

hydroperoxides, as is the case with cobalt siccatives. Overall, the iron dryer does not activate the oxygen absorption as strongly as with cobalt, so that the use of additional anti-skinning agents is not necessary. However, portions of natural antioxidants, such as tocopherol, have a positive effect on the drying of the layers.

From these findings, conclusions could be drawn for the recipe formulation. For example, the use of blown oils that are already enriched with oxygen proved to be very advantageous for the speed of curing and the quality of the layers. Furthermore, the oils used should not have too high an acid value, as this can lead to the precipitation of the iron complex, making it partially or completely ineffective. This must also be taken into account when coating woods with high acid contents, such as oak or walnut, which may require a higher dosage of the siccativ. The addition of branched conjugate esters (MH) leads to the stabilisation of the formed surfaces, which becomes clear from the course of pendulum hardness (Fig. 1).

Due to the lower activity during oxygen absorption, there was also a lower emission of fission products, relatively independent of the type of oils used.

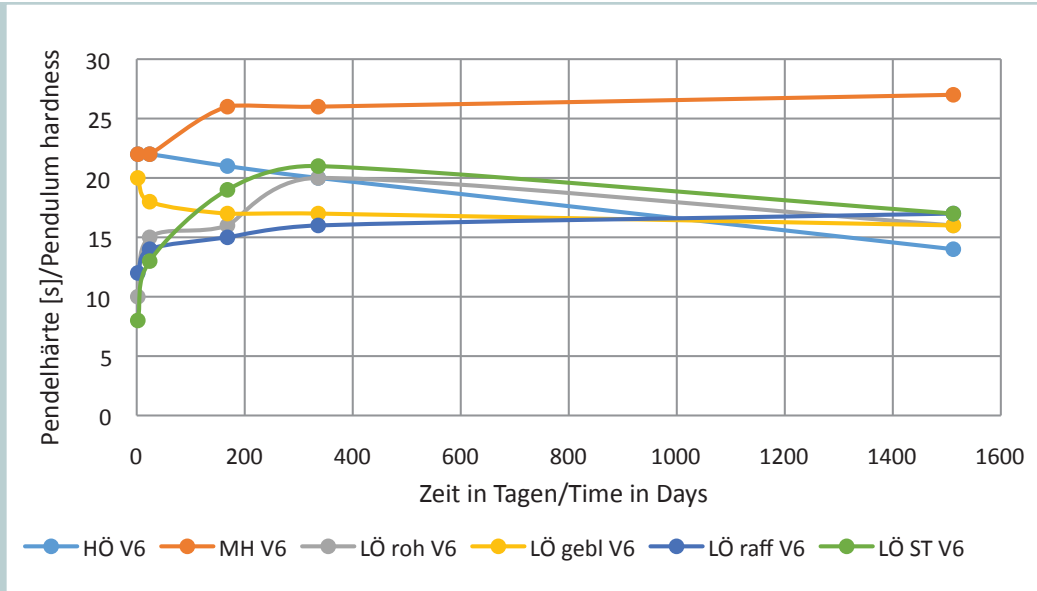


Abb. 1: Entwicklung der Pendelhärten in verschiedenen Ölbindemitteln mit Fe/Zr-Trockner (1,2 % Fe, 1 % Zr) während 9 Wochen Lagerzeit. Verwendete Modellöle: HÖ = Holzöl, MH = verzweigter Konjueenster, LÖ roh = naturbelassenes Leinöl, LÖ gebl = geblasenes Leinöl (30 dPas), LÖ raff = raffiniertes Leinöl, LÖ ST = Leinölstandöl (55 dPas)

Fig. 1: Development of pendulum hardness in different oil binders with Fe/Zr dryer (1.2 % Fe, 1 % Zr) during nine weeks of storage time. Model oils used: HÖ = wood oil, MH = branched conjuenster, LÖ roh = natural linseed oil, LÖ gebl = blown linseed oil (30 dPas), LÖ raff = refined linseed oil, LÖ ST = linseed oil-stand oil (55 dPas)

## FAZIT

Die Ergebnisse erlauben nach weiteren Rezepturoptimierungen in Bezug auf Oberflächenhärte und Erhöhung der chemischen Beständigkeit eine baldige Anwendung im industriellen Maßstab. Dabei ist durch eine umfangreiche Qualitätskontrolle der Basisrohstoffe in Bezug auf die oben genannten Parameter die Reproduzierbarkeit der Rezepturzusammensetzung sicher zu stellen. An einer Methode zur Qualitätssicherung mittels FTIR/NIR-Spektroskopie wird bereits gearbeitet.

## CONCLUSION

After further optimisation of the recipe formulation in terms of surface hardness and increased chemical resistance, the results will soon allow for application on an industrial scale. The reproducibility of the recipe composition must be ensured by extensive quality control of the basic raw materials with regard to the above-mentioned parameters. Work is already underway on a method for quality assurance using FTIR/NIR spectroscopy.