



Miljø- og
Fødevareministeriet
Miljøstyrelsen

Substitution af koboltholdigt tørremiddel i linoliemaling

Miljøprojekt nr. 2034

August 2018

Udgiver: Miljøstyrelsen

Redaktion:

Peter Kortegaard, DHI.

Farvefabrikken Skovgaard & Frydensberg,

Andreas Lorenzen, DTI,

Morten Gardum Madsen og Lars Haahr Jepsen,

Miljøstyrelsen, Dorte Bjerregaard Lerche og

Mikkel Aaman Sørensen.

ISBN: 978-87-93710-66-5

Miljøstyrelsen offentliggør rapporter og indlæg vedrørende forsknings- og udviklingsprojekter inden for miljøsektoren, som er finansieret af Miljøstyrelsen. Det skal bemærkes, at en sådan offentliggørelse ikke nødvendigvis betyder, at det pågældende indlæg giver udtryk for Miljøstyrelsens synspunkter. Offentliggørelsen betyder imidlertid, at Miljøstyrelsen finder, at indholdet udgør et væsentligt indlæg i debatten omkring den danske miljøpolitik.

Må citeres med kildeangivelse

Indhold

1.	Forord	4
2.	Sammenfatning	5
2.1	Beskrivelse af arbejdet	5
2.2	Hovedresultater	6
3.	Summary	7
3.1	Description of the work	7
3.2	Main results	8
4.	Baggrund	9
4.1	Teknisk og miljø- og sundhedsmæssig baggrund	9
5.	Kravspecifikation	10
5.1	Testprogram	11
5.1.1	Identificerede alternativer til Valirex Co 10% D60	11
6.	Miljø og sundhedsvurdering	13
6.1	Vurdering af produktklassificeringer	13
6.1.1	Leverandørklassificeringer	13
6.2	Virksomme ingredienser	14
6.3	Resultater af RiskScreen tool beregninger	15
6.4	Miljø og sundhedsvurdering af alternativer	17
7.	Test af alternative tørremidler	18
7.1	Tørremidler	18
7.2	Resultater	18
7.2.1	Indledende screening	18
7.2.2	Afsmitning, gulning og glans	19
7.2.3	Screening af sekundære tørremidler	20
7.2.4	Videre udvikling	22
8.	Konklusion	23
8.1	Miljø- og sundhedsmæssige egenskaber	24
8.2	Tekniske egenskaber	24
8.3	Opsummeringstabel	25

1. Forord

Projektet "Substitution af koboltholdigt tørremiddel i linoliemaling" er udført i perioden december 2016 til maj 2017 og modtager tilskud som virksomhedsprojekt under partnerskabet Kemi i Kredsløb finansieret af Miljøministeriet. Projektet er udført på vilkår sammenlignelige med Miljøteknologisk Udviklings- og Demonstrationsprogram (MUDP).

Denne rapport beskriver projektets formål, udførelse og resultater. Formålet med projektet er at finde et tørremiddel til linoliemaling, som ikke - som det nuværende tørremiddel - er baseret på kobolt, idet koboltsalte betragtes som problematiske forbindelser. Adskillige koboltforbindelser er således også allerede på kandidatlisten under REACH.

Projektet er udført som et samarbejde mellem Farvefabrikken Skovgaard & Frydensberg, DHI og Dansk Teknologisk Institut (DTI), hvoraf de to sidstnævnte er medlemmer af partnerskabet Kemi i Kredsløb. Projektet blev ledet af DHI med Civilingeniør Peter Kortegaard som projektleder. Farvefabrikken Skovgaard & Frydensberg (S&F) har været repræsenteret ved projektdeltager Andreas Lorenzen, og fra DTI har Civilingeniør Morten Gardum Madsen og Ph.d. Lars Haahr Jepsen bidraget til projektet. Miljøstyrelsen har været repræsenteret ved Fuldmægtig Dorte Bjerregaard Lerche og Mikkel Aaman Sørensen.

2. Sammenfatning

Projektet omhandler substitution af tørremiddel i linoliemaling. Linolie hærder ved, at oliens flerumættede syrer reagerer med luftens ilt og polymeriserer. Hærdeprocessen er imidlertid tidskrævende, og man tilsætter derfor ofte et tørremiddel for at mindske tørretiden. I dag anvender Farvefabrikken Skovgaard og Frydensberg en koboltbaseret katalysator, Valirex Co 10 % D60, der mindsker tørretiden fra uger til timer. Koboltsalte betragtes dog som problematiske forbindelser, og adskillige koboltforbindelser er allerede på kandidatlisten under REACH.

2.1 Beskrivelse af arbejdet

Ud fra videnskabelig litteratur og samtaler med producenter af tørremidler er en screening af kommercielt tilgængelige alternative tørremidler blevet udført. Der er derigennem identificeret fire produkter, som potentielt kan erstatte det koboltbaserede tørremiddel Valirex Co 10 % D60:

Nuværende produkt	Producent	Beskrivelse
VALIREX Co 10% D60	Umicore	Koboltbaseret tørremiddel
Primære alternativ	Producent	Beskrivelse
Patcom 2516	Patcham	En manganbaseret primærtørremiddel
Borchi 0411 HS	Borchers	En manganbaseret primærtørremiddel
Borchi Oxy-Coat 1310	Borchers	En jernbaseret primærtørremiddel
Nuodex Drycoat	Huntsman	Mangan baseret primærtørremiddel

Desuden er der anvendt calcium og zirkonium som sekundære tørremidler for at fremme primærtørremidternes effekt.

De nuværende egenskaber for linoliemalingerne blev identificeret, hvilket resulterede i en række referencemål, som en ny formulering (med et alternativt tørremiddel) blev holdt op imod. Det drejer sig om tekniske egenskaber vedr. påføring, hærkning, lagerstabilitet, farvebestandighed og slidstyrke. De miljø- og sundhedsmæssige krav til alternativet udgøres af krav til faremærkning, kodenummer for den færdige maling samt at alternativet ikke må være et stof med særligt farlige egenskaber (SVHC) ifl. REACH-forordningen.

Miljø- og sundhedsmæssigt er det nuværende tørremiddel, VALIREX Co 10 % D60, som er baseret på kobolt, vurderet op mod de fire alternativer. Vurderingerne er primært foretaget ud fra leverandørens klassificeringer samt indholdsstoffer oplyst i sikkerhedsdatabladene. Desuden er værktøjet *RiskScreen Tool* - udviklet under Kemi i Kredsløb (Partnerskab for substitution af problematiske stoffer) - anvendt til modellering/sammenligning af miljø- og sundhedspåvirkninger af de enkeltstoffer i hvert alternativ, der bidrager med den effektgivende tørreegenskab – dvs. kobolt-forbindelsen sammenlignet med hhv. jern- og manganforbindelserne.

Indholdsstofferne i alternativerne er ligeledes screenet for nuværende og påtænkte reguleringer ved opslag i ECHAs database (<http://echa.europa.eu/>), hvor også indholdsstoffernes klassificeringer er kontrolleret i C&L inventory (<https://echa.europa.eu/information-on-chemicals/cl-inventory-database>).

Hos Farvefabrikken Skovgaard & Frydensberg blev der lavet screening af de primære tørremidler. Screeningen blev begrænset til at blive udført for to forskellige malingsfarver, sort og hvid. I screeningen blev tørremidlerne brugt i koncentrationer svarende til leverandørernes anbefaling. Den primære egenskab, som tørremidlerne blev vurderet ud fra, var deres evne til at hærde malingen. Dette blev holdt op imod hærdeevnen i det nuværende kobolt-baserede tørremiddel. Sekundært blev glansen og hårdheden af malingen vurderet, og det blev vurderet, om malingen blev affarvet, hvilket hovedsageligt er relevant for den hvide maling. Screeningen blev udført ved, at en forsøgsmaling - fremstillet ud fra samme recept som de kobolt-baserede malinger, bare uden kobolt-tørremidlet - fik tilsat de forskellige koboltfri tørremidler.

2.2 Hovedresultater

Samlet set opnåede malingen, der indeholdt Nuodex Drycoat, det bedste tekniske resultat efterfulgt af malingen, der indeholdt Borch 0411 HS. Begge malinger indeholdt desuden sekundære tørremidler baseret på calcium og zirconium. Patcom 2516 var ikke i stand til at hærde linolie-maling, mens Borch Oxy-Coat 1310 havde knapt så gode resultater som Nuodex Drycoat og Borch 0411 HS.

Ud over Nuodex Drycoat er Borch 0411 HS ud fra de tekniske undersøgelser og de markedsøkonomiske vurderinger stadig et potentielt alternativ til Valirex.

Sundhedsmæssigt er Nuodex Drycoat vurderet som et bedre alternativ end Borch 0411 HS, som igen er bedre end Borch Oxy-coat 1310 og Patcom 2516.

Det er ikke muligt at rangordne tørremidlerne ud fra de enkelte indholdsstoffer, idet de 'aktive' mangan- og jernforbindelser vil indgå i små koncentrationer, i den færdige maling.

Af de fire alternativer projektet har identificeret og undersøgt, er Nuodex Drycoat derfor vurderet at have størst potentiale både hvad angår tekniske egenskaber og miljø- og sundhedsmæssige egenskaber. En kort oversigt over resultaterne er vist i Tabel 14 i afsnit 8.3.

For Nuodex Drycoat er der dog stadig enkelte uafklarede problemstillinger omkring prisen og håndteringen af tørremidlet under opskalering, der kræver yderligere undersøgelser, ligesom det ikke inden for dette projekts tidsramme har været muligt at udføre tests for langtidseffekter (holdbarhedstests, vejrligstest mv.).

Ud fra priser på mindre indkøbsmængder af de alternative tørremidler er det estimeret, at omkostningerne vil ligge på tæt på det nuværende niveau for Valirex Co 10% D60.

Det er lykket at udskifte et problematisk stof (kobolt-forbindelse) og dermed bibeholde et produkt på markedet, der eller vurderes at ville skulle udfases i den nærmeste fremtid. I det, der er foretaget en 1:1 substitution til et eksisterende produkt på markedet, vurderes det ikke, at substitutionen på nuværende tidspunkt giver anledning til øget markedsandele. På sigt er det håbet at øge markedsandelen og dermed beskæftigelsen ved at kunne tilbyde et produkt uden kobolt. Samtidigt forventes det generelt, at linolie-maling, som et bedre miljø og sundhedsmæssigt alternativ til traditionel maling, i fremtiden vil øge sin markedsandel.

3. Summary

The project concerns the substitution of desiccant in linseed oil paint. Linseed oil hardens when polyunsaturated acids of the oil react with atmospheric oxygen and polymerise. The hardening process, however, is time consuming, and therefore a desiccant is often added to reduce the drying time. Today, the paint factory Skovgaard and Frydensberg uses a cobalt-based catalyst, Valirex Co 10% D60, which reduces the drying time from weeks to hours. However, cobalt salts are considered problematic compounds, and several cobalt compounds are already on the candidate list under REACH.

3.1 Description of the work

This project has identified four commercially available alternative desiccants for Valirex Co 10% D60:

Current product	Producer	Description
VALIREX Co 10% D60	Umicore	Cobalt based desiccant
Primary alternative	Producer	Description
Patcom 2516	Patcham	A manganese based primary desiccant
Borchi 0411 HS	Borchers	A manganese based primary desiccant
Borchi Oxy-Coat 1310	Borchers	An iron based primary desiccant
Nuodex Drycoat	Huntsman	Manganese based primary desiccant

In addition, calcium and zirconium have been used as secondary desiccants to promote the effect of the primary desiccants.

The current properties of the linseed oil paints were identified resulting in a variety of reference goals, which a new formulation (with an alternative desiccant) was held up against. These are technical characteristics regarding application, hardening, storage stability, colour resistance and abrasion resistance. The environmental and health requirements were limited to possible environmental regulations and a number of conditions regarding the working environment – e.g. hazard labeling.

Regarding environment and health, the current desiccant, VALIREX Co 10% D60, which is based on cobalt, is evaluated against the four alternatives. The assessments are primarily based on the supplier's classifications as well as the ingredients listed in the safety data sheets.

Furthermore, the RiskScreen Tool - developed under "Kemi i Kredsløb" (Partnership for substitution of problematic substances) - is used for modeling/comparing environmental and health impacts of the individual substances in each alternative that contributes to the effective drying ability – i.e. the cobalt compound compared to the iron and manganese compounds.

The ingredients of the alternatives are also screened for current and intended regulations by look-up in the ECHA database (<http://echa.europa.eu/>), where the classifications of the ingredients are also checked in the C&L inventory (<https://echa.europa.eu/information-on-chemicals/cl-inventory-database>).

The paint factory Skovgaard & Frydensberg screened the primary desiccants. The screening was limited to two different colours of paint, black and white. In the screening the desiccants were used in concentrations corresponding to the suppliers' recommendation. The primary characteristic for evaluation of the desiccants was their ability to harden the paint. This was held up against the curing ability of the current cobalt-based desiccant. Secondly, the sheen and hardness of the paint were assessed, and it was assessed whether the paint was discoloured, which is mainly relevant for the white paint.

The screening was performed by adding the various cobalt-free desiccants to the test paint - prepared from the same recipe as the cobalt-based paints, just without the cobalt-desiccant.

3.2 Main Results

Overall, the paint containing Nuodex Drycoat achieved the best technical result followed by the paint that contained Borchì 0411 HS. Both paints also contained secondary desiccants based on calcium and zirconium. Patcom 2516 was not able to harden linseed oil paint, while Borchì Oxy-Coat 1310 did not have quite as good results as Nuodex Drycoat and Borchì 0411 HS. In addition to Nuodex Drycoat, Borchì 0411 HS is still a potential alternative to Valirex according to technical studies and market assessments.

From a health point of view, Nuodex Drycoat is considered a better alternative than Borchì 0411 HS, which again is better than Borchì Oxy-coat 1310 and Patcom 2516.

Looking at the individual constituents, it is not possible to rank these from the relatively small concentrations that the 'active' manganese and iron compounds will form in the finished paint.

Of the four alternatives identified and investigated by this project, Nuodex Drycoat is therefore considered to have the greatest potential both in terms of technical properties and environmental and health properties. A brief overview of the results is shown in Table 14 in section 8.3. However, for Nuodex Drycoat, there are still some unresolved issues that require further investigations; and furthermore it has not been possible to carry out tests for long-term effects (durability tests, weather tests, etc.) within the timeframe of this project.

Based on prices of smaller purchase volumes of the alternative desiccants, it is estimated that the costs will be close to the current level of Valirex Co 10% D60.

The successful substitution of a substance of very high concern (cobalt compound) maintains the product on the market that is deemed to be phased out in the near future. As the substitution is a 1:1 substitution it is not estimated that substitution currently gives rise to increased market shares. In the long run the hope is to increase market shares by offering a product without cobalt. At the same time, there is a general expectation that linseed oil paint as a better environment and health alternative will increase its market shares.

4. Baggrund

Linoliemaling har pt to markedsvinkler: Renovering og vedligehold af historiske bygninger, samt mindre miljø- og sundhedsskadeligt alternativ til moderne malingstyper i især træbyggerier. Renovering samt vedligehold udgør på nuværende tidspunkt det største marked for linoliemaling og andre linolie-produkter, et nordisk marked som på nuværende tidspunkt anslås til 30-45 mio. kr. årligt.

Skal dette marked bibeholdes og udvides er det af afgørende vigtighed at der ikke slås tvivl om miljø- og sundhedsprofilen af linoliemalingen.

I det samlede malingsmarked (omsætning i DK var i 2015 2,4 milliarder d.kr.) er markedet for linoliemaling p.t. meget lille. Med et øget fokus på samlet miljø- og sundhedspåvirkning over byggeriet og produktets komplette levetid vil linoliemaling være en oplagt genopdagelse i byggeriet og produktionen, eftersom hovedbestanddelen er plantebaseret (linolie) og dermed er en vedvarende ressource, der ikke indeholder opløsningsmidler. Samtidigt har linoliemaling en meget lang holdbarhed, såfremt udførsel og vedligehold bliver håndteret korrekt. En større andel af et fremtidigt mere miljø-/sundhedsbevidst og livscyklusfokuseret malingsmarked forudsætter dog, at linolieprodukterne ikke indeholder særligt problematiske kemiske stoffer (som konklusionen fra ECHA syntes at være for kobolt). Naturligvis er kan linoliemaling ikke erstatte al maling (så langt fra), men der er stadigvæk potentiale til betydelig vækst for linoliemaling.

Ifm. substitutionspartnerskabet Kemi i Kredsløb har Farvefabrikken Skovgaard & Frydensberg ansøgt om at udføre et tilskudsberettiget projekt om substitution af deres nuværende tørremiddel til linoliemaling.

4.1 Teknisk og miljø- og sundhedsmæssig baggrund

Linolie hærder ved, at oliens flerumættede syrer reagerer med luftens ilt og polymeriserer. Den hærdede olie danner et stærkt og robust lag, som gør den egnet til behandling af overflader, der udsættes for slid. Hærdeprocessen er imidlertid tidskrævende, og man tilsætter derfor ofte et tørremiddel for at mindske tørretiden. I dag anvender Farvefabrikken Skovgaard og Frydensberg (S&F) en koboltbaseret katalysator, der mindsker tørretiden fra uger til timer. Kobolt-salte er dog problematiske forbindelser. Adskillige koboltforbindelser er grundet egenskaber som kræftfremkaldende og skadelige for forplantningsevnen allerede på Kandidatlisten under REACH, og flere vurderes i øjeblikket. Dette kombineret med et ønske om at sikre et bedre arbejdsmiljø i produktets produktions- og anvendelsesfase gør, at S&F ønsker at substituere den koboltbaserede katalysator, og ønsker at finde et miljø- og sundhedsmæssigt bedre tørremiddel, der samtidigt lever op til S&Fs krav til linoiens tekniske egenskaber.

S&F anvender i dag det koboltbaserede tørremiddel VALIREX Co 10% D60 fra producenten Umicore i deres malinger.

5. Kravspecifikation

Det nuværende tørremiddel sikrer og bevarer en række egenskaber i den færdige maling. Ved projektets opstart er disse, samt yderligere ønskelige egenskaber, et alternativt tørremiddel skal opfylde, identificeret. Disse egenskaber er vist i nedenstående Tabel 1, der tjener som reference ifm. udviklingsarbejdet.

Tabel 1: Krav til alternativt tørremiddel

Parameter	Beskrivelse	Prioritet
Tekniske krav		
- Tørretid	Substitutionen må ikke medføre forlænget tørretid, dvs. tørretiden må ikke overstige 14 timer. Optimalt set overstiger den ikke 12 timer.	Ufravigeligt
- Farve	Det alternative tørremiddel må ikke give store farvemæssige afvigelser. Dette gør sig særligt gældende i Hvid linoliemaling og i "gennemsigtig"/natur træolie. Små nuanceforskelle accepteres, men den hvide maling skal bibeholde sin hvide farve.	Ufravigeligt
- Vedhæftning	Den færdige maling med alternativt tørremiddel skal have sammenlignelige egenskaber ift. den kobolt indeholdende maling.	Fleksibelt
- Gennemhærdning	Malingen skal gennemhærdes, men må ikke blive sprød / krakelere. Gennemhærdningen består af, at malingen ikke er våd i bunden - dvs. malingen må ikke have et flydende lag under overfladen, så overfladen kan skalle/rives af	Ufravigeligt
- Lagringsegenskab	Maling og træolier må ikke tørre under korrekt lagring. Samtidigt må der ikke opstå 'loss-of-dry' under lagring.	Tørring under lagring: Ufravigeligt.
		Loss-of-dry: Fleksibelt – dog højst 20%.
- Praktisk anvendelse	Maling og træolie skal være i stand til at tørre under en bred vifte af gængse forhold, fx mørke, temperaturudsving, variabel udskiftning af luft m.m. Rimeligt fleksibelt, men varerne må ikke være sarte fx kun kunne bruges over 20° C, eller ikke kunne bruges i sollys mv. Krav-fleksibelt	Fleksibelt
Miljø- og sundhedsegenskaber		
- Problematiske egenskaber	Det alternative tørremiddel må ikke være optaget på kandidat-listen, indeholde stoffer med CMR-egenskaber i kategori 1A og 1B eller give anledning til mærkning som giftigt produkt	Ufravigeligt
- Mærkning	Faremærkninger er et ikke ønskeligt, men ikke ufravigeligt krav. Således vil fx H317-sætning kunne accepteres, da S&Fs udendørs malinger og træolier allerede er mærket sådan grundet indhold af biocid i malingen.	Fleksibelt
- Kodenummer	Kodenummer skal nødtigt overstige 00-1, som eksisterende indendørs linoliemaling bærer. Lidt højere kodenummer kan være acceptabelt men er absolut ikke ønskeligt.	Fleksibelt

Parameter	Beskrivelse	Prioritet
- Fødevarekontaktmateriale	Der ønskes set på, om det nye tørremiddel kan indgå i FKM-godkendt træolie.	Fleksibelt
Pris	Må ikke være mere end 5 gange dyrere end nuværende tørremiddel.	Fleksibelt

5.1 Testprogram

Ud fra ovenstående kravspecifikation blev det besluttet at benytte følgende tekniske tests (Tabel 2) i udviklingsarbejdet.

Tabel 2: Testparametre / testprogram

Test	Udførelse
	<i>De fleste tests udføres på både en sort og en hvid nuance af malingen. Dette gøres, da pigmentet forventes at have indflydelse på fx tørretiden</i>
Tørretid	Tørretiden måles på testapparat og sammenholdes med eksisterende tørretid for maling med det koboltbaserede tørremiddel.
Affarvning	Den hvide nuance testes for tørremidlets farvepåvirkning. Dette er kendt for den nuværende koboltforbindelse og forventes også at være et parameter for manganbaserede tørremidler
Afdampning	Der foretages en subjektiv vurdering af, om kemiske forbindelser, der damper af malede flader, giver anledning til lugtgener. Det er ikke muligt inden for dette projekts rammer at fortage en videnskabelig måling af afdampningen
Holdbarhed under lagring	Tørretidstest udført med forskellige intervaller (maling med forskellige lagringstider) benyttes til at bestemme, i hvilken grad holdbarhedstiden under lagring påvirkes.

5.1.1 Identificerede alternativer til Valirex Co 10 % D60

Ud fra videnskabelig litteratur og samtaler med producenter af tørremidler er en screening af kommercielt tilgængelige alternative tørremidler blevet udført. Der er derigennem identificeret fire produkter, som potentielt kan erstatte det koboltbaserede tørremiddel. Disse er enten baseret på mangan eller jern. Andre koboltbaserede tørremidler er udeladt fra screeningen, idet de forventes at have samme problematiske egenskaber som Valirex Co 10 % D60. Ud over de primære tørremidler er der erfaringsmæssigt og i litteraturen indikationer på, at tilsætning af sekundære katalysatorer i form af calcium og zirkonium kan fremme de primære tørremidlers effekt.

Tabel 3: Nuværende og identificerede alternative tørremidler

Nuværende produkt	Producent	Beskrivelse	Leverandørklassificering
VALIREX Co 10% D60	Umicore	Koboltbaseret tørremiddel	Acute Tox 4;H302 Skin Irrit. 2;H315 Skin Sens. 1;H317 Eye Irrit. 2;H319 Repr. 2;H361 Aquatic Chronic 2;H411
Primære alternativ	Producent	Beskrivelse	Leverandørklassificering
Patcom 2516	Patcham	En manganbaseret primærtørremiddel	Acute Tox 4;H302/312/332 Skin Irrit. 2;H315 Eye Irrit. 2;H319
Borchi 0411 HS	Borchers	En manganbaseret primærtørremiddel	Acute Tox. 4;H302 Skin Irrit. 2;H315
Borchi Oxy-Coat 1310	Borchers	En jernbaseret primærtørremiddel	Skin Sens. 1;H317
Nuodex Drycoat	Huntsman	Mangan baseret primærtørremiddel	Asp. Tox. 1;H304
Sekundære		Metal	

Nuværende produkt	Producent	Beskrivelse	Leverandørklassificering
tørremidler			
Octa-Soligen Zr 18	-	Zirkonium	-
Octa-Soligen Ca 10 Basic	-	Calcium	-

6. Miljø og sundhedsvurdering

Som vist i afsnit 5.1.1 resulterede den indledende screening af alternativer i fire alternative tørremidler. Det nuværende tørremiddel, VALIREX Co 10% D60, som er baseret på kobolt (herefter benævnt: Valirex) er herefter vurderet op mod disse fire alternativer i forhold til miljø og sundhed. Vurderingerne er primært foretaget ud fra leverandørens klassificeringer samt indholdsstoffer oplyst i sikkerhedsdatabladene.

Desuden er værktøjet *RiskScreen Tool* - udviklet under Kemi i Kredsløb (Partnerskab for substitution af problematiske stoffer) - anvendt til modellering/sammenligning af miljø- og sundhedspåvirkninger af de enkeltstoffer i hvert alternativ, der bidrager med den effektgivende tørreegenskab – dvs. kobolt-forbindelsen sammenlignet med hhv. jern- og manganforbindelserne.

Indholdsstofferne i alternativerne er ligeledes screenet for nuværende og påtænkte reguleringer i ECHAs database (<http://echa.europa.eu/>), hvor også indholdsstoffernes klassificeringer er kontrolleret i C&L inventory (<https://echa.europa.eu/information-on-chemicals/cl-inventory-database>).

6.1 Vurdering af produktklassificeringer

Der er anvendt både leverandørklassificeringer, beregninger og datasøgning til at vurdere de miljø- og sundhedsmæssige egenskaber for alternativerne.

6.1.1 Leverandørklassificeringer

På baggrund af leverandørens klassificeringer vurderes det, at alle fire alternativer har en bedre sundhedsprofil end det nuværende koboltbaserede tørremiddel. Valirex er bl.a. klassificeret som mistænkt for at skade forplantningsevnen (H361) og som hudsensibiliserende (H317). Ingen af de fire alternativer er klassificeret for CMR-egenskaber, mens ét af alternativerne (Borchi Oxy-Coat 1310) er klassificeret som hudsensibiliserende. Af øvrige klassificeringer er både Valirex og flere af alternativerne klassificeret for Akut Toksicitet i kategori 4 samt som hud- og øjenirriterende.

Både Borchi 0411 HS og Patcom 2516 indeholder et stof klassificeret som akut toksisk i kategori 3.

Ingen af alternativerne er miljøklassificeret, mens Valirex er klassificeret for kronisk miljøfare i kategori 2.

Nuodex Drycoat med klassificeringen Asp. Tox. 1;H304 vil ikke bidrage til klassificering af slutproduktet. Dette vurderes derfor som det bedste af de fire mulige alternativer. De resterende tre alternativer er svære at sammenligne da to har akut-toksiske effekter og irriterende effekter mens det sidste (Borchi Oxy-Coat 1310) har sensibiliserende effekter. Det vurderes dog alligevel at Borchi Oxy-Coat 1310 er det næstbedste alternativ, da det anvendes i begrænset koncentration i det færdige produkt, og dermed vil det stof, der udløser den sensibiliserende effekt, kun indgå i ca. 0.01 %w/w.

Derfor vurderes en umiddelbar Miljø- og sundhedsmæssigt rangordning – hvor 1 er bedst - af alternativer ud fra leverandørklassificeringerne at være:

- 1) Nuodex Drycoat
- 2) Borchi Oxy-Coat 1310
- 3) Borchi 0411 HS / 3) Patcom 2516

6.2 Virksomme ingredienser

Som vist i Tabel 3 er de fire alternativer baseret på enten mangan eller jern modsat det nuværende tørremiddel, som er koboltbaseret. Derfor - selvom alle produkter er blandinger, der består af flere stoffer - er jern- og manganforbindelserne sammenlignet direkte med koboltforbindelsen. De resterende indholdsstoffer er kun screenet for evt. problematiske egenskaber og/eller reguleringer og dermed ikke dybdegående vurderet.

Tabel 4: Oversigt over de stoffer i nuværende og alternative tørremidler, som giver den tørrende effekt

Alternativ	Indholdsstof	Leverandørklassificering
VALIREX Co 10% D60	Fatty acids, C6-19-branched, cobalt(2+) salts	Acute Tox 4;H302 Skin Irrit. 2;H315 Eye Irrit. 2;H319 Skin Senx. 1;H317 Repr. 2;H361f Aquatic Chronic 2;H411
Patcom 2516	Manganese carboxylate	Skin Irrit. 2;H315
Borchi 0411 HS	Manganese Neodecanoate	Skin Irrit. 2;H315
Borchi Oxy-Coat 1310	Iron(1+), chloro[dimethyl 9,9-dihydroxy-3-methyl-2,4-di(2-pyridinyl-kN)-7-[(2-pyridinyl-kN)methyl]-3,7-diazabicyclo[3.3.1]nonane-1,5-dicarboxylate-kN3,kN7]-, chloride	Acute Tox. 3;H301 Skin Sens. 1;H317 STOT RE 2;H373 Aquatic Chronic 3;H412
Nuodex Drycoat	Reaction mass of tri-μ-(2-ethylhexanoato-O)-bis(N,N',N"-trimethyl-1,4,7-triazacyclononane-N,N',N"")dimanganese and μ-(acetato-O)-di-μ-(2-ethylhexanoato-O)-bis(N,N',N"-trimethyl-1,4,7-triazacyclononane-N,N',N"")dimanganese	Aquatic Chronic 3;H412

6.3 Resultater af RiskScreen tool beregninger

RiskScreen tool viser modelberegnete eksponeringer for hver eksponeringsvej.

Input er som minimum stoffernes klassificering, men i de tilfælde, hvor der fx er data for PNEC og DNEL, vil disse forbedre sammenligningen. I det konkrete tilfælde har det kun for ét stof – Manganese carboxylate – været muligt at angive PNEC og DNEL. De resterende stoffer er derfor vurderet ud fra deres klassificering – dvs. ved anvendelse af det, der hedder CLP+-metoden, hvor stoffernes faresætninger (H-sætninger) danner grundlag for sammenligningen. Herved tages eksponeringsvej og farlighed i betragtning.






Output er en pseudo-RCR (Risk Characterisation Ratio), der gør det muligt at sammenligne risikoen ved anvendelse af stoffer.

(Yderligere information om RiskScreen tool findes på <http://www.kemiikredsloeb.com/>).






RiskScreen tool er anvendt på koncentrationen af det virksomme indholdsstof opgivet i sektion 3 af sikkerhedsdatabladet. Beregning med 100 % svarer således til maksimal koncentration af det interval, indholdsstoffet er angivet med i sikkerhedsdatabladet. Ifølge producenterne anvendes tørremidlerne (produkterne) normalt i en koncentration mellem 0,1-1 %. Det gælder for både Valirex og for de fire alternativer. Der er derfor ligeledes gennemført beregninger med 1 % af tørremidlet svarende til maksimal anbefalet koncentration fra producenten. Desuden er der regnet på 2 % af tørremidlet for at vurdere konsekvensen af, at det er nødvendigt at anvende en højere dosering af tørremidlet end forventet/anbefalet.

Resultaterne af beregningerne ses i Tabel 5-Tabel 7. Her ses det, at de anbefalede koncentrationer på <1 % ikke medfører pseudo-RCR-værdier over 1. Dette er heller ikke tilfældet for koboltforbindelsen, men CMR-egenskaberne gør, at stoffet ikke er ønskeligt. Der er ikke stor forskel på de beregnede pseudo-RCR-værdier for alternativerne. Det er især koncentrationen af stoffet i tørremidlet, der har betydning for resultatet af beregningerne. Det er således ud fra beregningerne for dette enkeltstof ikke muligt at anbefale ét tørremiddel frem for et andet.






Tabel 5: Sammenligning af de virksomme stoffer i tørremidlerne, med maksimal (100 %) koncentration som opgivet i leverandørsikkerhedsdatabladene.

<div style="display: flex; justify-content: space-between; align-items: center;"> Tilføj/ret stof Sammenlign stofferne Nulstil Nulstil beregninger ✖ Fjern markede stoffer fra </div>										
Eksponeringsvurdering			Indånding		Hudkontakt		Indtag	Øjne	Miljø	
Form på produkt			Systemisk	Lokal	Systemisk	Lokal	Systemisk		Vand, Jord	Luft (ozon)
Eventuel anvendelse			Kvalitetsscore: 3	Kvalitetsscore: 3	Kvalitetsscore: 3	Kvalitetsscore: 3	Kvalitetsscore: 3	Kvalitetsscore: 3	Kvalitetsscore: 3	Kvalitetsscore: 3
Vælg dine stoffer	Stofnavn	Koncentration (vægtprocent)								
1	68409-81-4	Fatty acids, C6-19-branched, c		65.00	65.00	65.00	3.00	65.00	65.00	
2	15956-58-8	Manganese carboxylate				5.50				
3	27253-32-3	Manganese Neodecanoate								
4	478945-46-9	Iron(1+), chloro[dimethyl 9,9-d	0.10		1.00					1.00
5	1381939-25-8	Reaction mass of tri-μ-(2-ethyl					10.00			10.00

Tabel 6: Sammenligning af de virksomme stoffer i tørremidlerne, hvor der er anvendt 2 % tørremiddel i den færdige blanding.

<div style="display: flex; justify-content: space-between; align-items: center;"> Tilføj/ret stof Sammenlign stofferne Nulstil Nulstil beregninger ✖ Fjern markede stoffer fra </div>										
Eksponeringsvurdering			Indånding		Hudkontakt		Indtag	Øjne	Miljø	
Form på produkt			Systemisk	Lokal	Systemisk	Lokal	Systemisk		Vand, Jord	Luft (ozon)
Eventuel anvendelse			Kvalitetsscore: 3	Kvalitetsscore: 3	Kvalitetsscore: 3	Kvalitetsscore: 3	Kvalitetsscore: 3	Kvalitetsscore: 3	Kvalitetsscore: 3	Kvalitetsscore: 3
Vælg dine stoffer	Stofnavn	Koncentration (vægtprocent)								
1	68409-81-4	Fatty acids, C6-19-branched, c		1.30	1.30	1.30	0.06	1.30	1.30	
2	15956-58-8	Manganese carboxylate				0.11				
3	27253-32-3	Manganese Neodecanoate								
4	478945-46-9	Iron(1+), chloro[dimethyl 9,9-d	0.00		0.02					0.02
5	1381939-25-8	Reaction mass of tri-μ-(2-ethyl					0.20			0.20

Tabel 7: Sammenligning af de virksomme stoffer i tørremidlerne, hvor der er anvendt 1% tørremiddel i den færdige blanding.

<div style="display: flex; justify-content: space-between; align-items: center;"> Tilføj/ret et stof Sammenlign stofferne Nulstil Nulstil beregninger ✖ Fjern markede stoffer fra listen </div>										
Eksponeringsvurdering			Indånding		Hudkontakt		Indtag	Øjne	Miljø	
Form på produkt			Systemisk	Lokal	Systemisk	Lokal	Systemisk		Vand, Jord	Luft (ozon)
Eventuel anvendelse			Kvalitetsscore: 3	Kvalitetsscore: 1	Kvalitetsscore: 3	Kvalitetsscore: 3	Kvalitetsscore: 3	Kvalitetsscore: 3	Kvalitetsscore: 3	Kvalitetsscore: 3
Vælg dine stoffer	Stofnavn	Koncentration (vægtprocent)								
1	68409-81-4	Fatty acids, C6-19-branched, c			0.65	0.06	0.65	0.06	0.65	
2	15956-58-8	Manganese carboxylate				0.03				
3	27253-32-3	Manganese Neodecanoate				0.05				
4	478945-46-9	Iron(1+), chloro[dimethyl 9,9-d	0.00		0.01					0.01
5	1381939-25-8	Reaction mass of tri-μ-(2-ethyl					0.10			0.10

6.4 Miljø og sundhedsvurdering af alternativer

Der er ingen andre indholdsstoffer i alternativerne, der ud fra en screening i ECHAs database er underlagt nuværende reguleringer eller er identificeret som stoffer, der potentielt vil blive reguleret i fremtiden.

Borchi Oxy-Coat 1310 er fra leverandørens side klassificeret som hudsensibiliserende. Ud fra denne betragtning er Borchi Oxy-Coat 1310 uønsket, såfremt der er andre af alternativerne, der er anvendelige.

Både Borchi 0411 HS og Patcom 2516 indeholder det stoffet 2,2'-bipyridyl (CAS: 366-18-7), der er klassificeret som akut toksisk i kategori 3. Stoffet indgår i koncentrationer op til hhv. 13 % og 10 %. Ved de koncentrationer producenterne anbefaler, at tørremidlerne skal anvendes i, vil indholdet af 2,2'-bipyridyl dog ikke resultere i et produkt også bliver akut toksisk i kategori 3 og dermed vil kræve giftiladelse. Det kræver dog en endelig verificering, når en ny formulering af produktet er kendt.

Nuodex Drycoat indeholder den laveste koncentration af det effektgivende stof, og tørremidlet selv er udelukkende klassificeret for aspirationstoksicitet (H304). Produktet indeholder ikke yderligere stoffer, der vurderes som problematiske.

Efter indgående vurdering er det bedste alternativ - vurderet ud fra miljø og sundhed - derfor stadig Nuodex Drycoat.

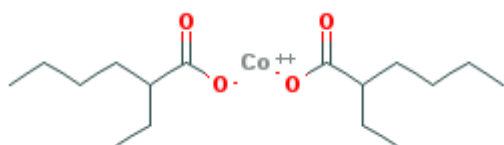
Med hensyn til kodenummer bemærkes det, at ingen af alternativerne er specifikt nævnt i kodenumberbekendtgørelsen¹ men *Mangan-forbindelser* er omfattet, -2 (Tal efter bindestreg) fra indhold på 1 %. Ingen af de undersøgte tørremidler er tilsat i koncentrationer over 1 %, dog er de endelige recepter ikke fastlagt ved afslutningen af dette projekt.

¹ Arbejdstilsynets bekendtgørelse nr. 301 af 13. maj 1993

7. Test af alternative tørremidler

7.1 Tørremidler

Koboltbaserede katalysatorer er blevet standarden inden for tørremidler til linoliemaling grundet kobolts høje katalytiske effektivitet, selv ved stuetemperatur. Kobolt bruges oftest som Co(II) eller Co(III), i form af et organometallisk salt, oftest med syregrupper som ligander. Et ofte anvendt koboltkompleks er koboltoctoat, vist i Figur 1. Liganderne sørger for, at metallet effektivt bliver fordelt i malingen og har derfor bl.a. indvirkning på katalysatorens effektivitet. En række



Figur 1: Koboltoctoat

kobolt-frie tørremidler er blevet udviklet, hvor det aktive metal i de fleste tilfælde er enten jern eller mangan i stedet for kobolt.

Til jern- eller manganbaserede katalysatorer bruges enten ligander baseret på carboxylsyrer, eller ligander baseret på aminer.

For at øge hærningen yderligere tilsættes ofte sekundære tørremidler sammen med de primære tørremidler, som strukturelt ligner de primære tørremidler, men er oftest baseret på zirconium, calcium, barium eller strontium.

Farvefabrikken Skovgaard og Frydensberg identificerede, som nævnt i afsnit 5.1.1, de primære og sekundære tørremidler, der skulle undersøges. Disse alternativer er repeteret i Tabel 8.

Tabel 8: Oversigt over primære og sekundære tørremidler

Primære tørremiddel	Metal
Borchi Oxy Coat 1310	Jern
Patcom 2516	Mangan
Borchers Dry 0411 HS	Mangan
Nuodex Drycoat	Mangan
Sekundære tørremiddel	Metal
Octa-Soligen Zr 18	Zirconium
Octa-Soligen Ca 10 Basic	Calcium

7.2 Resultater

7.2.1 Indledende screening

Hos Farvefabrikken Skovgaard & Frydensberg blev der gennemført en indledende screening af de primære tørremidler. Screeningen blev begrænset til at blive udført for to forskellige malingsfarver, sort og hvid, da Farvefabrikken's erfaring sagde, at hvis disse malingsfarver kan hærdes, så kan resten af deres sortiment oftest også. Hvid og sort maling er desuden de kommercielt vigtigste for Farvefabrikken.

I screeningen blev tørremidlerne brugt i koncentrationer svarende til leverandørernes anbefaling. Den primære egenskab, som tørremidlerne blev vurderet ud fra, er deres evne til at hærde malingen. Dette blev holdt op imod hærdeevnen i det nuværende kobolt-baserede tørremiddel. Sekundært blev glansen og hårdheden af malingen vurderet, og det blev vurderet om malingen

bliver affarvet, hvilket hovedsageligt er relevant for den hvide maling. Screeningen blev udført ved, at en forsøgsmaling, fremstillet ud fra samme recept som de kobolt-baserede malinger, bare uden kobolt-tørremidlet, fik tilsat de forskellige koboltfri tørremidler.

Resultatet af screeningen er opsummeret i Tabel 9. Til sammenligning tager det 11 timer for den nuværende sorte koboltbaserede maling at blive tør, og 12 timer for den hvide. Hvis malingen ikke tørrede indenfor testperioden på 24 timer er resultatet angivet med et "-".

Tabel 9: Resultater af indledende screening af tørremidler

Tørremiddel	Tørremiddels-koncentration	Tør / støvtør, sort (timer)	Tør / støvtør, hvid (timer)	Affarvning	Hårdhed/glans
Borchi 0411 HS	Lav	17 / 15	18/12	Nej	Hærder godt op efter et par uger, intet glanstab ved lav koncentration
	Mellem	18 / 14	10/5	Lidt gul	Lidt glanstab
	Høj	20 / 17	-		Rynker
Borchi Oxy-Coat 1310	Mellem	23 / 21	-	Nej	Indledningsvist blød, men hærder hårdt op efter et par uger.
Nuodex Dry-coat	Lav	16 / 13	-	-	
	Mellem	12 / 10	14	Gul	Blød
	Høj	11 / 9	-	-	
Patcom 2516	Lav	-	-	-	
	Mellem	-	-	-	Ingen af de tre koncentrationer hærdede, hverken for hvid eller sort.
	Høj	-	-	-	

Tørretiderne blev målt ved at påføre malingen på et glas-slide, hvorefter en standardiseret tørretidstester (BYK Drying Time Recorder) trækker en nål hen langs glasset med en konstant hastighed. Ved at se hvordan malingen først flyder sammen, for senere at blive trukket i stykker af nålen, kan det vurderes, hvornår malingen først bliver støvtør, og hvornår den efterfølgende er helt tør og gennemhærdet.

7.2.2 Afsmitning, gulning og glans

Jern- og manganbaserede tørremidler er kendt for at kunne afgive en rødlig farve, hvor den største effekt ses i hvide malinger. Koboltbaserede tørremidler giver ofte en svag grøn farve. Resultaterne af afsmitningstesten er opsummeret i Tabel 10. De testede tørremidler har fået en score på mellem 5 og 1, hvor 1 er bedst og 5 er uacceptabelt.

Tabel 10: Resultater af afsmitningsforsøg

Tørremiddel	Tørremiddels-koncentration	Farve	Score
Valirex Co 10 D60	Normal	Grøn	3
Borchi Oxy Coat 1310	Mellem	Ingen	1
Borchi 0411 HS	Mellem	Gul	2
Borchi 0411 HS	Lav	Ingen	1
Nuodex Drycoat	Mellem	Rødgullig	3
Nuodex Drycoat	Lav	Gul	2
Nuodex Drycoat	Meget lav	Gul	1.5

Efterfølgende blev gulningen vurderet, hvilket er et mål for, hvordan farven ændrer sig over tid. Hærdet hvid linolie-maling har tendens til at få en gullig kulør i løbet af den første måned, hvilket forsvinder igen, når den udsættes for solens UV-bestråling.

Gulningen blev målt hos Farvefabrikken ved, at den påførte hvide malingsfilm først lægges mørkt i 28 dage. Herefter vurderes farven på en skala fra 1-5, hvor 1 er helt hvid og 5 er meget gul. Herefter lægges malingsfilmen i et sydvendt vindue i 14 dage, for at se om gulningen er reversibel, og der vurderes igen på skalaen 1-5, hvor en værdi på 1 angiver, at gulningsprocessen er fuldstændig reversibel. Resultaterne er opsummeret i Tabel 11.

Tabel 11: Resultater af gulningsforsøg

Tørremiddel	Tørremiddels-koncentration	Gulning	Reversibilitet
Valirex Co 10 D60	Normal	4	1
Borchi Oxy Coat 1310	Mellem	2	1
Borchi 0411 HS	Mellem	3	1
Borchi 0411 HS	Lav	2	1
Nuodex Drycoat	Lav	4	1
Nuodex Drycoat	Meget lav	3	1

Som det ses af Tabel 11 var gulningsprocessen reversibel for alle testede malingsfilm, så en flot hvid farve blev opnået efter UV-bestråling.

Glansen blev vurderet visuelt. Det blev generelt observeret, at en højere koncentration af tørremiddel giver en mindre glansfuld overflade. Dette skyldes, at jo højere koncentration af tørremiddel er, jo hurtigere tørrer overfladen, der er i direkte kontakt med ilten fra luften. Når overfladen senere hærdes, trækker den sig en smule sammen, hvilket danner rynker i overfladen, der reducerer glansen. I de fleste tilfælde er rynkerne så små, at de ikke kan skelnes med det blotte øje, mens de i andre tilfælde er nemme at se. Mikrorynker kan i nogle tilfælde modvirkes ved tilsætning af visse organiske opløsningsmidler (VOC'er), men da Farvefabrikken Skovgaard & Frydensberg har haft fokus på at nedbringe niveauet af netop disse stoffer, var dette ikke en acceptabel løsning. Flere af tørremidlerne gav et acceptabelt glansniveau, og dette blev derfor ikke undersøgt videre.

7.2.3 Screening af sekundære tørremidler

Ud fra resultaterne vist i Tabel 9, Tabel 10 og Tabel 11 er flere af de identificerede kandidater lovende. Det eneste tørremiddel, der blev kasseret efter den indledende screening, var Patcom 2516. Malingen tilsat Patcom 2516 fik en kraftigt rynket overflade, hærdede ikke helt igennem, og fik desuden en kraftig og ubehagelig lugt.

Tørremidlet Borch Oxy-Coat 1310 gav en langsomt hærdende maling, men gav også en meget pæn overflade. Derfor blev det besluttet at inkludere denne i de videre forsøg for at undersøge, om det er muligt at bringe hærdetiden ned ved at tilføje sekundære tørremidler.

For nogle jern-baserede katalysatorer er det muligt at sænke hærdetiden ved tilsætning af et vitamin C-derivat.² Ovenstående forsøg med den jernbaserede Borch Oxy-Coat 1310 blev gentaget med tilføjelse af den anbefalede mængde af vitamin C-derivatet. Resultatet var, at hærdetiden ikke forbedredes, men at malingen mistede en stor del af glansen. Vitamin C-derivatet blev derfor ikke undersøgt videre.

Ud fra den indledende screening blev det valgt, at Borch 0411 HS skulle bruges i lav koncentration, Borch Oxy-Coat 1310 i en mellemhøj koncentration og Nuodex Drycoat i en mellemhøj koncentration. Malingsfarverne med tørremidler i disse koncentrationer blev vurderet til at have de bedste egenskaber. De anvendte sekundære tørremidler var calcium- og zirconium-baserede, og blev doseret ud fra deres producenters anbefalinger. De målte tørretider er angivet i Tabel 12.

Tabel 12: Resultater af screening af udvalgte primære og sekundære tørremidler

Borch 0411 HS			
Malingsfarve	Koncentration af primære tørremidler	Koncentration af sekundære tørremidler	Tør / støvtør (timer)
Hvid	Lav	Nul	>24
Hvid	Lav	Mellem	20 / 18
Hvid	Lav	Høj	18 / 14
Sort	Lav	Nul	>24
Sort	Lav	Mellem	20 / 19
Sort	Lav	Høj	23 / 20
Borch Oxy-Coat 1310			
Malingsfarve	Koncentration af primære tørremidler	Koncentration af sekundære tørremidler	Tør / støvtør (timer)
Hvid	Mellem	Nul	- / >24
Hvid	Mellem	Mellem	- / >24
Hvid	Mellem	Høj	- / >24
Sort	Mellem	Nul	- / >24
Sort	Mellem	Mellem	- / >24
Sort	Mellem	Høj	- / >24
Nuodex Drycoat			
Malingsfarve	Koncentration af primære tørremidler	Koncentration af sekundære tørremidler	Tør / støvtør (timer)
Hvid	Mellem	Nul	>24 / 16
Hvid	Mellem	Mellem	>24 / 18
Hvid	Mellem	Høj	>24 / 14

² Juita, *et al.* (2012), "Low temperature oxidation of linseed oil: a review." *Fire Science Reviews* 2012 (3): 1-36

Sort	Mellem	Nul	- / >24
Sort	Mellem	Mellem	12 / 9
Sort	Mellem	Høj	18 / 16

Ud fra disse resultater ses det, at Nuodex Drycoat gav de korteste tørretider, specielt for den sorte maling. Forsøgene, hvori Borch Oxy-Coat 1310 blev brugt, gav generelt en langsomt tørrende maling, der dog endte op med at have en hård og glansfuld overflade. Det blev derfor forsøgt at fremstille en maling, der indeholdt både Borch Oxy-Coat 1310 og Nuodex Drycoat, for at opnå en hurtighærdende maling med en stærk og glansfuld overflade.

Resultatet af forsøgene med to tørremidler blev dog en maling, der ikke kunne hærde, selv efter 48 timer. De to tørremidler har muligvis reageret med hinanden og har på den måde hæmmet malingens evne til at hærde.

For at følge hærtningsprocessen på molekylært niveau blev infrarød spektroskopi og Raman spektroskopi anvendt.

Infrarød spektroskopi målinger blev foretaget som funktion af tørretiden. Resultaterne viste, hvordan malingen hærdede, ved at man kunne se, at signaler fra alken-bindingerne langsomt forsvandt. Det var ikke muligt at konkludere noget om hærtningshastigheden ud fra dette, da signalernes styrke varierede meget fra analyse til analyse. Der var dog en klar tendens til at alken-signalet forsvandt, efterhånden som hærtningsprocessen skred frem.

Ligeledes blev det forsøgt at anvende Raman spektroskopi til at følge hærtningsprocessen. Dog er Raman spektroskopi meget følsom overfor pigmenterne i malingen, og signaler fra polymererne druknede i de stærke signaler fra disse.

7.2.4 Videre udvikling

For de to tørremidler med mest lovende egenskaber, Nuodex Drycoat og Borch 0411 HS, samt for de calcium- og zirconium-baserede sekundære tørremidler, blev der indhentet forhandlerpriser på tørremidlerne. Hvis Nuodex Drycoat skal bruges, vil produktionsprisen på den færdige maling være omtrent 8 % højere for den sorte maling, og 5 % højere for den hvide maling. For Borch 0411 HS vil prisen være 0,6 % højere for den sorte maling, og 2 % højere for den hvide. Prisen på den tilsatte mængde Borch 0411 HS er lavere end for den tilsvarende koboltbaserede, men da det er nødvendigt at tilsætte sekundære tørremidler, vil den samlede pris være en smule højere. Det er dog sandsynligt, at videre udviklingsarbejde, eller forhandlinger med leverandøren, kan bringe prisen ned under det nuværende niveau.

Farvefabrikken Skovgaard & Frydensberg vil i den nærmeste fremtid udføre en pilotskalaproduktion på 200 L af en maling indeholdende enten Nuodex Drycoat eller Borch 0411 HS. En pilotskalaproduktion vil give værdifuld viden om, hvordan ingredienser opfører sig på stor skala, hvilket laboratorieforsøg ikke kan vise. Pilotskalaproduktionen vil desuden fremstille nok maling til en serie af større forsøg, hvor en lang række andre egenskaber kan undersøges.

Mange af disse egenskaber er ikke blevet evalueret her - grundet projektets korte løbetid. De vigtigste egenskaber, der ikke er fuldt evalueret, er om malingen er stabil, når den lagres i flere måneder, om malingen er stabil over for solens UV-bestråling, og om malingen mister sin evne til at hærde efter lagring (loss-of-dry).

8. Konklusion

Der er ved opstart af projektet identificeret fire kommercielt tilgængelige primære alternative tørremidler til det koboltbaserede tørremiddel Valirex Co 10% D60, som Farvefabrikken Skovgaard & Frydensberg i dag anvender i deres linoliemalinger. Alternativerne er baseret på mangan eller jern i stedet for kobolt, se Tabel 13.

Tabel 13: Nuværende og alternative tørremidler til linoliemaling.

Nuværende produkt	Producent	Beskrivelse
VALIREX Co 10% D60		Koboltbaseret tørremiddel
Primær alternativ	Producent	Beskrivelse
Patcom 2516	Patcham	En manganbaseret primærtørremiddel
Borchi 0411 HS	Borchers	En manganbaseret primærtørremiddel
Borchi Oxy-Coat 1310	Borchers	En jernbaseret primærtørremiddel
Nuodex Drycoat	Huntsman	Mangan baseret primærtørremiddel
Sekundære tørremidler		Metal
Octa-Soligen Zr 18	Borchers	Zirconium
Octa-Soligen Ca 10 Basic	Borchers	Calcium

De nuværende egenskaber for linoliemalingerne blev identificeret, hvilket resulterede i en række referencemål, en ny formulering (med et alternativt tørremiddel) blev holdt op imod. Det drejer sig om tekniske egenskaber vedr. påføring, ophærdning, lagerstabilitet, farvebestandighed og slidstyrke. De miljø- og sundhedsmæssige krav begrænsede sig til evt. miljøreguleringer og en række forhold vedr. arbejdsmiljø – fx faremærkning.

Der er udført tekniske tests med alle fire alternative tørremidler. Samlet set opnåede malingen, der indeholdt Nuodex Drycoat, det bedste tekniske resultat efterfulgt af malingen, der indeholdt Borchi 0411 HS. Begge malinger indeholdt desuden sekundære tørremidler baseret på calcium og zirconium. Patcom 2516 var ikke i stand til at hærde linoliemaling, uden at der opstod en kraftigt rynket overflade, mens resultaterne fra anvendelse af Borchi Oxy-Coat 1310 var knapt så gode, som resultaterne ved anvendelse af Nuodex Drycoat og Borchi 0411 HS. Ud over Nuodex Drycoat er Borchi 0411 HS ud fra de tekniske undersøgelser og de markedsøkonomiske vurderinger stadig et potentielt alternativ til Valirex. Sundhedsmæssigt er Nuodex Drycoat vurderet som et bedre alternativ end Borchi 0411 HS.

Af de fire alternativer, projektet har identificeret og undersøgt, er Nuodex Drycoat derfor vurderet at have størst potentiale - både hvad angår tekniske egenskaber og miljø- og sundhedsmæssige egenskaber.

For Nuodex Drycoat er der dog stadig enkelte uafklarede problemstillinger, der kræver yderligere undersøgelser, ligesom det inden for dette projekts tidsramme ikke har været muligt at udføre tests for langtidseffekter (holdbarhedstests, vejrligstest mv.).

Under projektet er også de økonomiske konsekvenser af en udskiftning af tørremidlerne estimeret – dog kun ud fra priser ved mindre indkøbsmængder af tørremiddel. Alternativerne vurderes ud fra dette at ligge omkostningsmæssigt på niveau med Valirex Co 10 % D60.

8.1 Miljø- og sundhedsmæssige egenskaber

Vurdering af leverandørklassificeringer og datasøgning i relevante databaser resulterede i følgende vurdering af alternativerne:

Borchi Oxy-Coat 1310 er fra leverandørens side klassificeret som hudsensibiliserende. Ud fra denne betragtning er Borchi Oxy-Coat 1310 uønsket, såfremt der er andre af alternativerne, der er anvendelige.

Både Borchi 0411 HS og Patcom 2516 indeholder det giftige stof 2,2'-bipyridyl (CAS: 366-18-7) i koncentrationer op til hhv. 13 % og 10 %. Ved de koncentrationer producenterne anbefaler, at tørremidlerne skal anvendes i, vil indholdet af det giftige stof dog ikke resultere i et produkt, der skal klassificeres som giftigt. Såfremt andre af alternativerne ikke indeholder problematiske stoffer, foretrækkes disse fremfor Borchi 0411 HS og Patcom 2516.

Nuodex Drycoat indeholder den laveste koncentration af det effektgivende stof, og tørremidlet selv er udelukkende klassificeret for aspirationstoksicitet (H304). Produktet indeholder ikke yderligere stoffer, der vurderes som problematiske.

Der er foretaget en direkte sammenligning af det, der betragtes som det aktive sikkative stof, i form af beregninger i værktøjet *RiskScreen tool*. I de koncentrationer, stofferne forventes anvendt, er det ikke muligt at konkludere noget på baggrund af beregningerne.

Efter indgående vurdering er det bedste alternativ - vurderet ud fra miljø og sundhed - derfor Nuodex Drycoat.

8.2 Tekniske egenskaber

Hos Farvefabrikken Skovgaard & Frydensberg blev der gennemført screening af de primære tørremidler. Screeningen blev begrænset til at blive udført for to forskellige malingsfarver, sort og hvid.

I screeningen blev tørremidlerne brugt i koncentrationer svarende til leverandørernes anbefaling. Den primære egenskab, som tørremidlerne blev vurderet ud fra, var deres evne til at hærde malingen. Dette blev holdt op imod hærdeevnen i det nuværende kobolt-baserede tørremiddel. Sekundært blev glansen og hårdheden af malingen vurderet, og det blev vurderet, om malingen blev affarvet, hvilket hovedsageligt er relevant for den hvide maling.

Screeningen blev udført ved, at en forsøgsmaling, fremstillet ud fra samme recept som de kobolt-baserede malinger, bare uden kobolt-tørremidlet, fik tilsat de forskellige koboltfrie tørremidler.

Gennem en række forsøg blev tørretiden, affarvningen, hårdheden og glansen vurderet.

Tørretidsmæssigt var der ikke ét specifikt tørremiddel, der gav den hurtigste hærkning. Nuodex Drycoat gav den hurtigst tørrende sorte maling, mens Borchi 0411 HS gav den hurtigst tørrende hvide maling. Patcom 2516 var ikke i stand til at hærde malingen, uden at der opstod en kraftigt rynket overflade, og Patcom 2516 blev derfor ikke undersøgt i de videre forsøg. For at opnå en acceptabel tørretid var det dog også nødvendigt at bruge to sekundære tørremidler, baseret på calcium og zirconium. Uden dem var tørretiden for alle primære tørremidler for lange.

Farvemæssigt gav Borchi 0411 HS og Borchi Oxy-Coat 1310 de hvideste malinger, men alle fire alternativer gav dog acceptable hvide farver.

Hårdhed og glans blev vurderet i forhold til den kobolt-indeholdende maling, og var acceptable for både Borchi 0411 HS, Nuodex Drycoat og Borchi Oxy-Coat 1310.

Samlet set opnåede malingen, der indeholdt Nuodex Drycoat, de bedste resultater, efterfulgt af malingen, der indeholdt Borchi 0411 HS. Begge malinger indeholdt desuden sekundære tørremidler baseret på calcium og zirconium.

8.3 Opsummeringstabel

Nedenstående tabel opsummerer kravspecifikationerne samt viser, om kravene er blevet opfyldt af tørremidlerne Nuodex Drycoat og Borchi 0411 HS.

For Nuodex Drycoat og Borchi 0411 HS gjaldt det at de begge levede op til alle krav, undtagen et. Nuodex Drycoat levede ikke op til tørretidskravene i den hvide maling, mens Borchi 0411 HS ikke levede op til tørretidskravene i den sorte maling.

Table 14: Resultater af undersøgelserne for alternativer til Valirex Co 10% D60

Parameter	Beskrivelse	Prioritet	Resultat
<i>Tekniske krav</i>			
Tørretid	Substitutionen må ikke medføre forlænget tørretid, dvs. tørretiden må ikke overstige 14 timer. Optimalt set overstiger den ikke 12 timer.	Ufravigeligt	Opfyldt. For at sort maling tørrer hurtigt skal Nuodex Drycoat bruges, mens Borchi 0411 HS skal bruges i hvid maling.
Farve	Det alternative tørremiddel må ikke give store farvemæssige afvigelser. Dette gør sig særligt gældende i Hvid linoliemaling og i "gennemsigtig"/natur træolie. Små nuanceforskelle accepteres, men den hvide maling skal bibeholde sin hvide farve.	Ufravigeligt	Opfyldt. Nuodex Drycoat og Borchi 0411 HS gav gode hvide farver.
Vedhæftning	Den færdige maling med alternativt tørremiddel skal have sammenlignelige egenskaber ift. den kobolt indeholdende maling.	Fleksibelt	Blev ikke undersøgt i dette projekt.
Gennemhærdning	Malingen skal gennemhærdes, men må ikke blive sprød / krakelere. Gennemhærdningen består af, at malingen ikke er våd i bunden - dvs. malingen må ikke have et flydende lag under overfladen, så overfladen kan skalle/rives af	Ufravigeligt	Opfyldt. Nuodex Drycoat og Borchi 0411 HS gav gennemhærdet maling inden for den krævede tørretid.
Lagringsegenskab	Maling og træolier må ikke tørre under korrekt lagring. Samtidigt må der ikke opstå 'loss-of-dry' under lagring.	Tørring under lagring: Ufravigeligt. Loss-of-dry: Fleksibelt – dog højst. 20%.	Blev ikke undersøgt i dette projekt.
Praktisk anvendelse	Maling og træolie skal være i stand til at tørre under en bred vifte af gængse forhold, fx mørke, temperaturudsving, variabel udskiftning af luft m.m. Rimeligt fleksibelt, men varerne må ikke være sarte – skal fx kunne bruges over 20 ^o C, eller kunne bruges i sollys mv.	Fleksibelt	Ikke muligt at afgøre inden for dette projekt

Parameter	Beskrivelse	Prioritet	Resultat
<i>Miljø- og sundhedsegenskaber</i>			
Problematiske egenskaber	Det alternative tørremiddel må ikke være optaget på kandidat-listen, indeholde stoffer med CMR-egenskaber i kategori 1A og 1B eller give anledning til mærkning som giftigt produkt	Ufravigeligt	Opfyldt. Alle alternativer er fri for CMR-egenskaber. To af fire alternativer (Borchi 0411 HS og Patcom 2516) indeholder stoffer, der er giftige – dog ikke i koncentrationer, der er problematiske.
Mærkning	Faremærkninger er et uønskeligt, men ikke ufravigeligt krav. Således vil fx H317-sætning kunne accepteres, da S&Fs udenørs malinger og træolier allerede er mærket sådan grundet indhold af biocid i malingen.	Fleksibelt	Opfyldt. Ingen af alternativerne resulterer i faremærkning af det endelige produkt.
Kodenummer	Kodenummer skal nødtigt overstige 00-1, som eksisterende indendørs linolie-maling bærer. Lidt højere kodenummer kan være acceptabelt men er absolut ikke ønskeligt.	Fleksibelt	Opfyldt. Kun manganforbindelserne kan resultere i højere kodenummer, hvis koncentrationen mod forventning overstiger 1 %.
Fødevarekontaktmateriale	Der ønskes set på, om det nye tørremiddel kan indgå i FKM-godkendt træolie.	Fleksibelt	Ikke muligt at afgøre inden for dette projekt
Pris	Må ikke være mere end 5 gange dyrere end nuværende tørremiddel.	Fleksibelt	Opfyldt. De koncentrationer af tørremiddel, der forventes anvendt, vil resultere i en pris, der er sammenlignelig med eller kun marginalt højere end kobolt-tørremidlet.

Substitution af koboltholdigt tørremiddel i linoliemaling

I Projektet blev muligheden for substitution af koboltbaserede tørremiddel i linoliemaling undersøgt. Hærdeprocessen for linolie er tidskrævende, og man tilsætter derfor ofte et tørremiddel. Farvefabrikken Skovgaard og Frydensberg anvender en kobolt-baseret tørremiddel, der mindsker tørretiden fra uger til timer. Koboltsalte betragtes dog som problematiske, og adskillige koboltforbindelser er allerede på kan-didatlisten under REACH. På basis af videnskabelig litteratur og interview af tørremiddelproducenter blev der identificeret fire alternative produkter, som er baseret på jern og manganforbindelser. Desuden er der anvendt calcium og zirkonium som sekundære tørremidler for at fremme primærtørremidlernes effekt. De nuværende egenskaber for koboltholdige linoliemalinger blev anvendt til at opstille referencemål for påføring, hærdning, lagerstabilitet, farvebestandighed og slidstyrke. De miljø- og sundhedsmæssige krav til alternativet vurderes ud fra faremærkning, kodenummer for den færdige maling, samt at alternativet ikke må være et SVHC stof. Vurderingerne er primært foretaget ud fra leverandørens selv-klassificeringer samt indholdsstoffer oplyst i sikkerhedsdatabladene. Desuden er værktøjet RiskScreen Tool anvendt til modellering og sammenligning af miljø- og sundhedspåvirkninger af stofferne i alternativerne. Der blev fremstillet en hvid og sort forsøgsmaling med de koboltfrie alternativer ud fra samme recept som den kobolt-baserede maling og der blev gennemført screeningstests. Et af de identificerede alternativer vil muligvis kunne anvendes. Der var dog uafklarede spørgsmål omkring prisen og ift. opskaling, der kræver yderligere undersøgelser, ligesom det inden for projektets tidsramme ikke var muligt at udføre tests for langtidseffekter (holdbarhedstests, vejrligstest mv.). Omkostningerne for alternativet ligger på tæt på det nuværende niveau for Valirex Co 10 % D60.



Miljøstyrelsen
Haraldsgade 53
2100 København Ø

www.mst.dk