



Acceleratori UPR

Wim Cambien - Umicore

Il poliestere è uno dei principali materiali compositi utilizzati per applicazioni nei settori automotive, yachts e costruzioni. Il consumo delle resine poliestere è stato stimato pari a 500.000 tonnellate annue. I produttori di poliesteri in Europa vivono nell'incertezza, infatti non solo la domanda è diminuita a causa della recente recessione economica, ma le imminenti modifiche da apportare alle normative europee sui prodotti chimici suscitano dubbi sulle materie prime che essi saranno autorizzati ad utilizzare nel futuro. Al centro di questo dibattito vi è l'uso degli acceleratori al cobalto. I carbossilati di cobalto, prevalentemente cobalto bis(2-acido etile-

noico) – noto anche come ottoato di cobalto sono ampiamente usati come acceleratori per resine poliestere insature. Lo ione-cobalto è il catalizzatore della reazione delle resine poliestere insature; il che significa che lo ione-cobalto rimane invariato dopo la reazione, ma attiva i perossidi e le molecole organiche facendoli reagire gli uni con gli altri. Queste reazioni causano la reticolazione fra le molecole delle resine fornendo le proprietà meccaniche finali del poliestere. Il consumo annuo totale in Europa di acceleratori a base di cobalto nell'ambito dell'industria dei compositi può essere stimata attorno alle 50 tonnellate di metallo. Gli acceleratori contengono tipicamente

una quantità percentuale variabile dall'1 al 12% di cobalto.

COBALTO

Il cobalto è un metallo di transizione con numero atomico 27. Nel sistema periodico degli elementi si trova fra il ferro e il nichel. Il cobalto è utilizzato da tempi remoti come colorante per ceramica. In genere, è trovato in natura a basse concentrazioni, ed è un elemento essenziale per il corpo umano perché è il nucleo della vitamina B12, molecola organica complessa attorno all'atomo di cobalto. La Vitamina B12 è indispensabile per la sintesi del DNA. Attualmente il cobalto vie-

ne estratto in tutto il mondo, dalla Turchia all'Australia, dalla Russia allo Zambia. L'applicazione industriale principale del cobalto è la produzione delle batterie ricaricabili. Queste contengono tipicamente una miscela di litio, di cobalto e di nichel. Altre applicazioni del cobalto riguardano gli essiccanti per inchiostri e rivestimenti, i componenti di superleghe e metalli duri, i promotori di adesione della gomma per pneumatici e molte altre.

REACH

Nei paesi dell'Unione Europea, dal 2007, le normative che regolano l'utilizzo delle sostanze

chimiche sono contenute in REACH. La valutazione tossicologica delle sostanze chimiche deve essere effettuata dall'industria stessa. Nel 2010, è stato registrato un primo gruppo di sali di cobalto organici. Fra queste sostanze vi è il cobalto bis(2-acido etile-sanoico). Nel mese di giugno 2013 sono stati registrati anche altri carbossilati di cobalto, compreso il neodecanoato di cobalto. La tossicità dei carbossilati di cobalto non è ancora del tutto nota. È in corso un ciclo di test, come parte integrante del follow-up del-

and organic molecules to react with each other.

These reactions lead to crosslinking between the resin molecules, and determine the final mechanical properties of the polyester. The total yearly consumption in Europe for cobalt based accelerators in the composite industry can be estimated around fifty tons of metal. Accelerators typically contain between one and twelve percent of cobalt metal.

COBALTO

Cobalt is a transition metal with atom number 27. On the Periodic System of Elements it is found between

iron and nickel. Cobalt has been used since ancient times as a colorant in ceramics. Usually it is found in nature in low concentrations; it is an essential element for the human body, since it is the nucleus of vitamin B12, a complex organic molecule around a cobalt atom. Vitamin B12 is necessary for the synthesis of DNA.

Nowadays cobalt is mined all over the world, from Turkey to Australia, from Russia to Zambia. The most important industrial application of the cobalt is the manufacturing of rechargeable batteries. These typically contain a mixture of lithium, cobalt and nickel. Other applications of cobalt

are as driers in inks and coatings, as a component of superalloys and hardmetals, as rubber adhesion promoter in tires, and many others.

REACH

In the European Union, the regulation for the use of chemical substances is cristalized around REACH since 2007. The toxicological assessment of chemical



UPR accelerators

Wim Cambien - Umicore

Polyester is one of the major composite materials used in the automotive, yachts and building applications. The consumption of polyester resins is estimated in 500.000 tons annually.

Polyester manufacturers in Europe are living uncertain times. Not only has the demand suffered due to the recent economical downturns, uncertainty about upcoming changes in European chemical regulations leave them with doubts on the raw ma-

terials that they will be allowed to use in the future. In the center of this discussion is the use of cobalt accelerators. Cobalt carboxylates, mostly cobalt bis(2-ethylhexanoic acid) - also known as cobalt octoate - are widely used as accelerators for unsaturated polyester resins.

The cobalt-ion is a catalyst in the reaction of unsaturated polyester resins; this means that the cobalt-ion remains unchanged after the reaction, but activates peroxides

and organic molecules to react with each other.

These reactions lead to crosslinking between the resin molecules, and determine the final mechanical properties of the polyester. The total yearly consumption in Europe for cobalt based accelerators in the composite industry can be estimated around fifty tons of metal. Accelerators typically contain between one and twelve percent of cobalt metal.

COBALTO

Cobalt is a transition metal with atom number 27. On the Periodic System of Elements it is found between

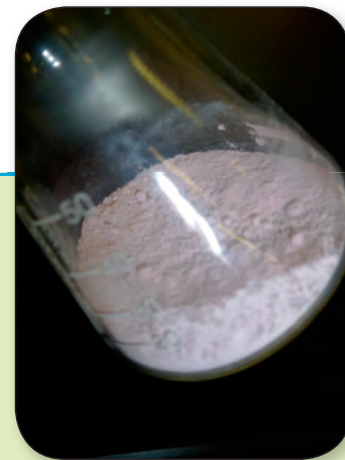
iron and nickel. Cobalt has been used since ancient times as a colorant in ceramics. Usually it is found in nature in low concentrations; it is an essential element for the human body, since it is the nucleus of vitamin B12, a complex organic molecule around a cobalt atom. Vitamin B12 is necessary for the synthesis of DNA.

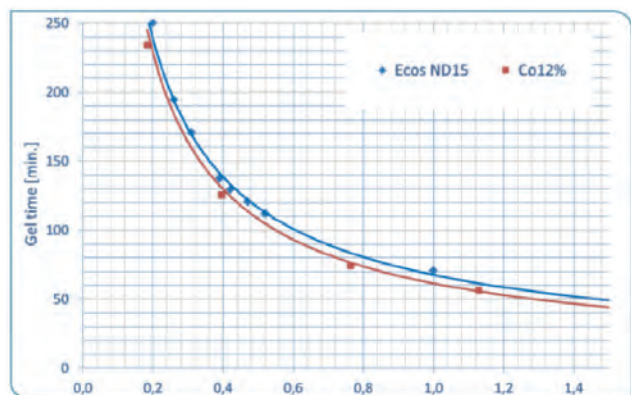
Nowadays cobalt is mined all over the world, from Turkey to Australia, from Russia to Zambia. The most important industrial application of the cobalt is the manufacturing of rechargeable batteries. These typically contain a mixture of lithium, cobalt and nickel. Other applications of cobalt

are as driers in inks and coatings, as a component of superalloys and hardmetals, as rubber adhesion promoter in tires, and many others.

REACH

In the European Union, the regulation for the use of chemical substances is cristalized around REACH since 2007. The toxicological assessment of chemical





la registrazione REACH, da cui potrebbero scaturire classificazioni di rischio ancora più restrittive, in particolare riguardo i punti focali CMR (rischio cancerogenesi, mutageno, tossicità nella riproduzione).

Dal momento che il cobalto 2-etilesanoato presenta varie caratteristiche in comune con il solfato di cobalto, il potenziale cancerogeno dei carbossilati di cobalto desta forti preoccupazioni.

Cinque sali di cobalto inorganici (fra cui il cloruro di cobalto, il solfato di cobalto, l'acetato di cobalto, il nitrato di cobalto e il carbonato

di cobalto) sono già stati classificati come cancerogeni per inalazione e inclusi nella categoria 1B, categoria 1B della tossicità per la riproduzione e categoria 2 come sostanze mutagene. Queste classificazioni di rischio esigono restrizioni nell'impiego e limiti della loro concentrazione in quelle miscele in cui essi potrebbero non essere superati in assenza della classificazione della miscela come CMR.

Le potenzialità CMR dei carbossilati di cobalto sono diventate quindi un chiaro motivo di incertezza.

ECOS ND15

Per affrontare il problema dei rischi per l'ambiente e per la salute correlati all'utilizzo degli acceleratori tradizionali a base di cobalto Umicore ha sviluppato un prodotto alternativo, ECOS ND15.

Si tratta di un polimero dove il cobalto è presente all'interno della sua struttura e non rilasciato come ione. I test compiuti per la reticolazione delle resine poliesteri insature hanno dimostrato che la prestazione è molto simile a quella degli acceleratori tradizionali a base di cobalto. Lo stesso vale per i gelcoats, dove il prodotto è utilizzato con successo.

Un esempio è dato in fig. 3 dove il tempo di gelificazione è calcolato in funzione della quantità di acceleratore utilizzato in una resina poliesteri orto-ftalica medio-reattiva standard per l'infusione sottovuoto.

In generale, i complessi di metallo non cobalto non si comportano allo stesso

modo del cobalto ottoato, quindi la formulazione deve essere modificata in modo significativo per ottenere gli stessi tempi di gelificazione e il picco esotermico.

Per contro, ECOS ND15 si approssima alla sostituzione 1:1 per tutta la serie di concentrazioni di cobalto UPR. Come detto sopra è un polimero, quindi non è coinvolto dalla legislazione REACH. Nonostante questo, per conformarsi alla legislazione in vigore e precedente, Umicore si è impegnato responsabilmente a documentare un file intero sulla tossicità della nuova tecnologia. Sono stati quindi eseguiti dei test conformemente agli Allegati VII e VIII della normativa (CE/1907/2006). Tutte le valutazioni tossicologiche sono state eseguite in collaborazione con il Fraunhofer Institute for Experimental Medicine (Fraunhofer ITEM, Hannover, Germania).

Il polimero cobalto è costituito da una matrice ad alto peso molecolare in cui è incorporato il cobalto. La sua

solubilità ridotta nei veicoli acquosi ne limita inoltre la bioaccessibilità, dimostrando che la sua bioaccessibilità nei fluidi del corpo (fluidi nei polmoni e intercellulari) è stata stimata pari a 100 volte inferiore rispetto al solfato di cobalto; infatti, la sua solubilità nell'acqua distillata si è dimostrata 10.000 volte più bassa di quella del solfato di cobalto. La biodisponibilità è un parametro significativo dell'intero profilo tossicologico.

È stata studiata la formazione ROS in funzione delle potenzialità degli ioni cobalto di generare ROS e delle potenzialità di quest'ultimo di causare genotossicità. È stato infine dimostrato che il polimero cobalto non causa la formazione di ROS a concentrazioni biologicamente significative. In una seconda parte dello studio è stato compiuto il Comet Assay.

Oltre al rilevamento di scissioni del DNA (danneggiamento del DNA), questa tecnica consente di monito-

substances is to be carried out by the industry itself.

In 2010, a first group of organic cobalt salts was registered. Among these substances is cobalt bis (2-ethylhexanoic acid). In June 2013 other cobalt carboxylates, among them cobalt neodecanoate, were registered as well.

The toxicity of cobalt carboxylates is not yet fully known. A test program is on its way as part of the REACH registration follow-up, which may result in more stringent hazard classifications in particular with regard to the CMR endpoints (carcinogenicity, mutagenicity, reproductive toxicity).

Since cobalt 2-ethylhexanoa-

te shows various similarities to cobalt sulphate, the potential carcinogenic aspect of cobalt carboxylates is a serious subject of anxiety. Five inorganic cobalt salts (including cobalt chloride, cobalt sulphate, cobalt acetate, cobalt nitrate and cobalt carbonate) are already classified as carcinogenic by inhalation category 1B, reproductive toxicant category 1B and mutagenic category 2. Such hazard classifications result in restrictions in use and concentration limits in mixtures which may not be surpassed without the mixture being classified as CMR. The potential CMR status of cobalt carboxylates is thus a serious subject of uncertainty.

ECOS ND15

In order to address the environmental and health risks related to the use of traditional cobalt accelerators Umicore developed an alternative, ECOS ND15.

It is a polymer. Cobalt is built within the structure of the polymer, and is not released as an ion.

Tests for the curing of unsaturated polyester resins have shown that the performance is very similar as the performance of a traditional cobalt based accelerator. The same goes for gelcoats, where the product is successfully used as well.

One example is given in Figure 3, where the gel time is

plotted as a function of the amount of accelerator used in a standard medium-reactive ortho phthalic polyester resin for vacuum infusion. Generally, non-cobalt metal complexes do not follow the same behavior as cobalt octoate, thus the formulation has to be significantly modified to obtain the same gel time and peak exotherm. In contrast, it showed close to a 1:1 replacement for the whole range of typical UPR cobalt concentrations.

As mentioned before it is a polymer. Therefore it is not subject to the REACH legislation. Nonetheless, in order to comply with actual and anticipated legislation, Umicore has consciously en-

gaged to document a full tox file on its new technology. Tests have been performed in correspondence to Annexes VII and VIII of the REACH regulation (EC/1907/2006). All mechanistic toxicology assessments were performed in collaboration with the Fraunhofer Institute for Experimental Medicine (Fraunhofer ITEM, Hannover, Germany).

The cobalt polymer consists of a high-molecular-weight matrix in which cobalt is incorporated.

Its reduced solubility in aqueous media will also limit its bio accessibility. It shows that its bio accessibility in body fluids (lung fluid and intracellular fluid) was





rare le modificazioni subite dal DNA a causa di ROS. La presenza della genotossicità è considerata un sintomo di formazioni cancerogene primarie.

Il polimero del cobalto non ha presentato danneggiamenti del DNA (rotture del ceppo DNA o modificazioni ossidative) a concentrazioni biologicamente significative.

In seguito sono stati valutati i profili finali ecotossicologici, tossicologici e psichimici, e anche in questo caso, tutti i risultati hanno confermato la natura non pericolosa del polimero cobalto.

I risultati sono riportati nelle schede tecniche sulla sicurezza del materiale. Si sottolineano alcuni dati rilevanti.

Nei paesi dell'UE il polimero del cobalto non è classificato nella categoria della tossicità acquatica acuta o cronica oltre a non causare sensibilizzazione.

CONCLUSIONI

ECOS ND15 è una tecnologia a base di cobalto.

Gli aspetti prestazionali e tossicologici sono stati studiati in modo dettagliato. Il polimero del cobalto ha dimostrato di essere una sostanza non a rischio e idonea come sostituto 1:1, fra l'altro, facilmente incorporabile nelle formulazioni esistenti. Questa nuova tecnologia del cobalto è la soluzione sostenibile per acceleratori di resine e gelcoats poliesteri insaturi strutturali.



assessed to be more than 100 times lower than that of cobalt sulphate. Its solubility in distilled water proves to be more than 10.000 times lower than that of cobalt sulphate.

The bio availability is a significant parameter within the entire toxicological profile.

ROS formation was studied because of the potential of cobalt ions to generate ROS and the potential of ROS to cause genotoxicity.

It was demonstrated that the cobalt polymer does not induce any ROS formation at biologically relevant concentration levels. In a subsequent part, the modified Comet Assay was performed. In addition to detection of DNA cleavage

events (DNA damage), this technique allows monitoring of ROS-driven DNA modifications. The presence of genotoxicity is considered a required precedent of primary carcinogenicity. The cobalt polymer did not demonstrate any DNA damage (DNA strand breaks or oxidative modifications) at biologically significant concentration levels.

Further eco toxicological endpoints, toxicological endpoints and physicochemical characteristics have been evaluated. Again all results confirm the non-hazardous character of the cobalt polymer. The outcome is communicated via the Material Safety Data Sheet. We highlight some of the most relevant endpoints. The

cobalt polymer is not classified for acute nor chronic aquatic toxicity in the EU. The cobalt polymer was found to be non-sensitizing.

CONCLUSION

ECOS ND15 is a cobalt based technology. Performance and toxicological aspects have been addressed in all details. The cobalt polymer proves to be a non-hazardous substance and is a drop-in replacement and a 1:1 substitute which makes it very easy to introduce in existing formulations. This new cobalt technology is the sustainable solution for accelerators in structural unsaturated polyester resins and gelcoats.