



**DANGER
AND SAFETY**

CHEMICAL REGULATIONS CONSULTING

LA REGISTRAZIONE DEI POLIMERI

**Utili consigli per farsi trovare
preparati nonostante le incertezze sulla
tempistica**

19 Settembre 2023

1

Regolamento REACH-Art. 2(9)

9. Le disposizioni dei titoli II e VI non si applicano ai polimeri.

Regolamento REACH-Art. 138

2. La Commissione può presentare proposte legislative non appena può essere determinato un modo praticabile e efficiente in termini di costi per selezionare i polimeri ai fini della registrazione in base a validi criteri tecnici e scientifici, e dopo aver pubblicato una relazione riguardante:

- a) i rischi che presentano i polimeri rispetto ad altre sostanze;
- b) l'eventuale necessità di registrare taluni tipi di polimeri, tenendo conto della competitività e dell'innovazione, da un lato, e della protezione della salute umana e della tutela dell'ambiente, dall'altro.

2



Bruxelles, 5.3.2018
COM(2018) 116 final

COMUNICAZIONE DELLA COMMISSIONE AL PARLAMENTO EUROPEO, AL CONSIGLIO E AL COMITATO ECONOMICO E SOCIALE EUROPEO

Relazione generale della Commissione sull'applicazione del regolamento REACH e sulla revisione di alcuni elementi

Azione 16: *Revisione dei requisiti di registrazione per le sostanze fabbricate in quantitativi limitati e i polimeri³⁵*

La Commissione studierà ulteriormente le informazioni necessarie per valutare la sostenibilità, sotto il profilo dei costi, dell'introduzione di prescrizioni aggiuntive in materia di informazione per le sostanze fabbricate in quantitativi limitati o per individuare polimeri pertinenti che potrebbero essere soggetti a registrazione.

Viene commissionato al Wood (Wood E&IS GmbH) e al PFA (Peter Fisk Associates) uno studio per l'individuazione dei criteri, dei rischi posti dai polimeri in confronto alle sostanze e i rischi/benefici della registrazione dei polimeri. Lo studio è stato pubblicato nel Giugno 2020

3

Chemical Strategy for Sustainability (CSS)

Il 14 ottobre 2020 la Commissione europea ha adottato la propria strategia in materia di sostanze chimiche sostenibili. Tale strategia rientra nell'ambizione dell'UE di ridurre a zero l'inquinamento, un impegno fondamentale del Green Deal europeo, e mira a proteggere meglio i cittadini e l'ambiente dalle sostanze chimiche dannose nonché a stimolare l'innovazione promuovendo l'uso di sostanze chimiche più sicure e sostenibili.



Lo scopo è quello di elaborare un piano di azione al fine di:

- Vietare le sostanze più dannose nei prodotti di consumo e permetterle solo in caso siano assolutamente essenziali
- Introdurre la valutazione dell'effetto cocktail nel risk assesment delle sostanze (mixture assessment factors)
- Bandire i PFAS
- Promuovere comunque un alto livello di sicurezza della chimica

2.4.1. Improved availability of chemical data

The EU is still **lacking a comprehensive information base on all substances** placed on the market and on their overall environmental footprint, including their impact on climate, and this hinders the proper management of chemicals and products and does not allow for a full sustainability assessment. In particular **polymers**, which are the fundamental building blocks of plastics, are not subject to registration under REACH. Furthermore, information required for substances in the **low and medium tonnages** under REACH does not fully allow to identify substances with critical hazard properties. Strengthening information requirements on the carcinogenicity of substances and on other critical hazards at all production levels plays a fundamental role in the successful fight against illnesses such as cancer⁹⁷. In addition, the efficiency and effectiveness of the REACH evaluation procedures need to be improved⁹⁸.

INFORMATION REQUIREMENTS
The Commission will:
<ul style="list-style-type: none"> • make a proposal to extend the duty of registration under REACH to certain polymers of concern; • assess how to best introduce information requirements under REACH on the overall environmental footprint of chemicals, including on emissions of greenhouse gases; • amend REACH information requirements to enable an effective identification of substances with critical hazard properties, including effects on the nervous and the immune systems; • amend REACH information requirements to enable identification of all carcinogenic substances manufactured or imported in the EU, irrespective of the volume.

Il numero di polimeri stimati sul mercato europeo varia tra 70 000 e 400 000

La valutazione dei polimeri soggetti a registrazione potrebbe comportare la registrazione di ca. 30000 polimeri che potrebbero essere raggruppati in ca. 10000 registrazioni congiunte (stima del Wood)



- Numeri sicuramente sottostimati
- Criteri ancora non chiari
- Rischio di non riuscire a raggiungere raggruppamenti efficaci

CARACAL_Compentent Authorities for REACH and CLP

Il sottogruppo per la discussione sulla futura registrazione dei polimeri (CASG on polymers) sta elaborando criteri e tempistiche per la futura registrazione dei polimeri.

La modifica al regolamento Reach è slittata rispetto alla previsione. Attualmente si pensa venga presentata prima della fine dell'anno ma con molte incertezze

SCENARI POSSIBILI

Il ritardo nella pubblicazione di proposta di regolamento potrebbe pericolosamente scivolare verso la data del cambio del Parlamento europeo rendendo l'adozione incerta!

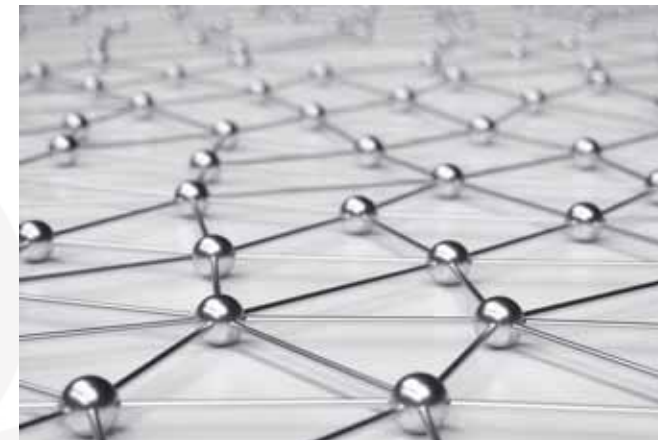


Da una prima lettura dei resoconti delle riunioni del CASG for polymers si evincono numerose criticità che renderanno il processo di registrazione dei polimeri alquanto complicato:



- La caratterizzazione analitica dei polimeri è molto complessa e alla portata di pochi laboratori
- Il numero di polimeri che potrebbero essere soggetti a registrazione è elevatissimo (in base al processo produttivo) e include anche le modifiche dell'utilizzatore a valle (es. neutralizzazione o funzionalizzazione). E' necessario stabilire criteri di raggruppamento che ne riducano drasticamente il numero.
- Il comportamento dei polimeri nei confronti del compartimento ambientale e della biodisponibilità è completamente diverso dalle sostanze

Un polimero è una sostanza le cui molecole sono caratterizzate dalla sequenza di uno o più tipi di unità monomeriche



Conformemente al regolamento REACH (articolo 3, paragrafo 5), un polimero è definito come una sostanza che soddisfa i seguenti criteri:

- > 50 % del peso di tale sostanza è composto da molecole polimeriche, e
- la quantità di molecole polimeriche con lo stesso peso molecolare dev'essere < 50 % del peso della sostanza.

“**molecola polimerica**” è una molecola contenente una sequenza di almeno tre unità monomeriche aventi un legame covalente con almeno un'altra unità monomerica o altro reagente.

“**unità monomerica**” s'intende la forma sottoposta a reazione di una sostanza monomerica in un polimero

POLIMERI-Esenzione dalla registrazione

Nelle ultime riunioni del CARACAL e del sottogruppo polimeri, è stato deciso di abolire il concetto di PLC, ovvero di polimero a basso grado di preoccupazione.

Di fatto tutti i polimeri dovranno essere valutati per tutti i criteri identificati al fine di stabilirne lo status come PRR (polimero soggetto a registrazione) o non-PRR.

Probabilmente i polimeri che sono considerati come PLC in altri ambiti legislativi dovrebbero acquisire lo status di non-PRR.

Restano, **per ora**, esenti da registrazione:

- **I precursori polimerici** che sono manipolati come intermedi in condizioni strettamente controllate
- **Poliesteri** prodotti con monomeri sulla lista EU che ECHA dovrebbe compilare contenente monomeri considerati sicuramente con basso grado di pericolo e che, sulla base delle conoscenze sui poliesteri, non dovrebbero dare prodotti di degradazione pericolosi

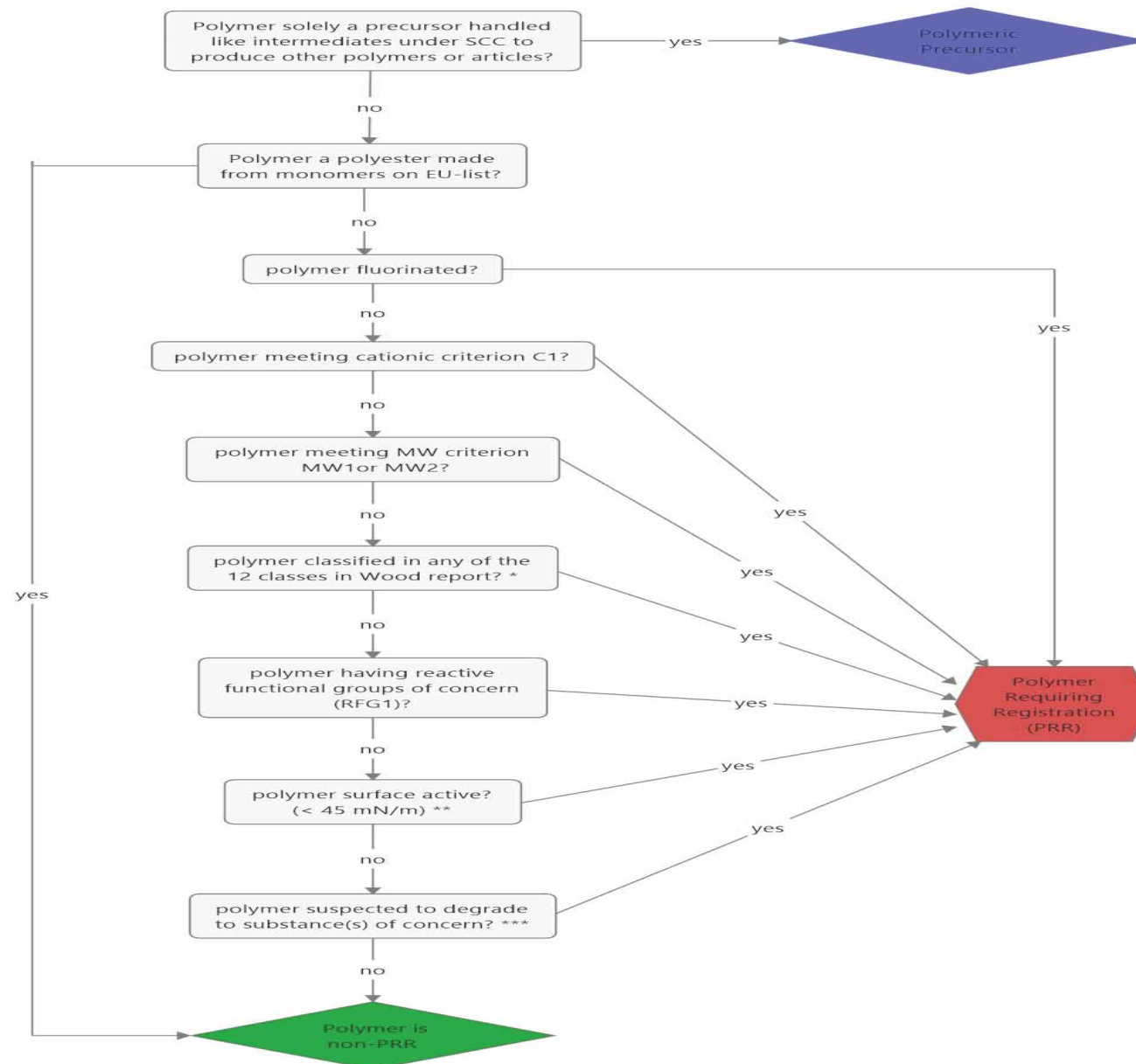


Accesa discussione per tutti quei precursori usati per esempio nelle colle a livello professionale dove le SCC difficilmente sono applicabili

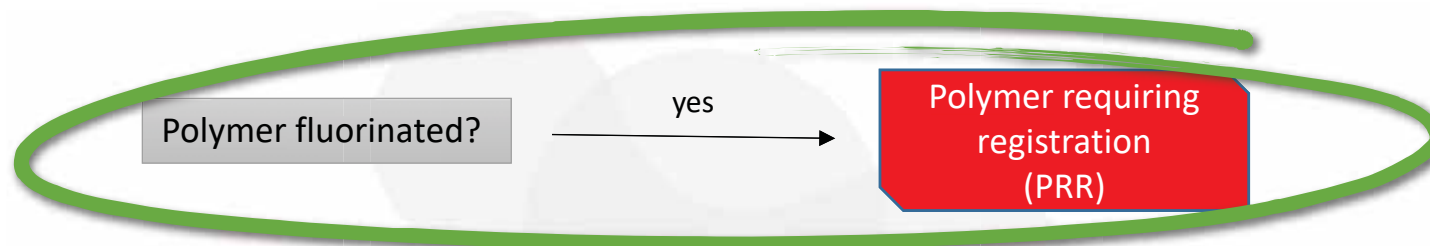
Tutti i polimeri che non rientrano nei due criteri enunciati precedentemente, necessitano di essere valutati nei confronti di **TUTTI i criteri PRR!**
L'esito di tale valutazione deve essere documentata!



PRR-Criteri



PRR-Criterio di fluorurazione

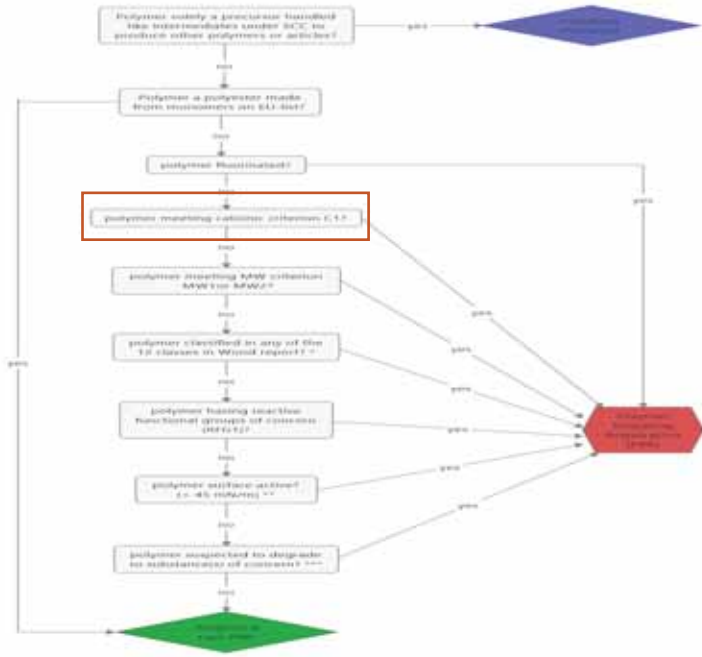


Tutti i polimeri fluorurati, a prescindere che il fluoro sia attaccato allo scheletro carbonioso o facente parte di una funzionalizzazione secondaria del polimero, sono da considerarsi **SOGGETTI A REGISTRAZIONE**, ovvero **PRR**.

Il motivo di questo assioma sta nel fatto che l'utilizzo di fluoro genera problematiche ambientali, sia a livello di sintesi, sia a livello di prodotti di degradazione, per le quali al momento non sono noti trattamenti in grado di annullare l'effetto ecotossico.
I polimeri fluorurati non sono inoltre riciclabili!

Probabilmente questo principio sarà ampiamente dibattuto e molte sono le opinioni che non concordano con questo criterio (es. Cefic)

PRR-Criterio C1 (polimeri cationici)



I polimeri di natura cationica o i polimeri che possono ragionevolmente diventarlo una volta rilasciati nell'ambiente naturale, sono considerati **PRR**, a meno che i gruppi cationici abbiano un FGEW combinato > 5000 Daltons

Il peso molecolare medio numerico

È definito dal prodotto della sommatoria tra le frazioni molari (n_x) di ogni catena moltiplicate per il loro peso molecolare (M_x):

$$\overline{M}_n = \sum_x n_x \cdot M_x$$

Peso molecolare medio ponderale

È definito dal prodotto della sommatoria tra le frazioni in peso (w_x) di ogni catena nel polimero moltiplicate per il loro peso molecolare (M_x):

$$\overline{M}_w = \sum_x w_x \cdot M_x$$

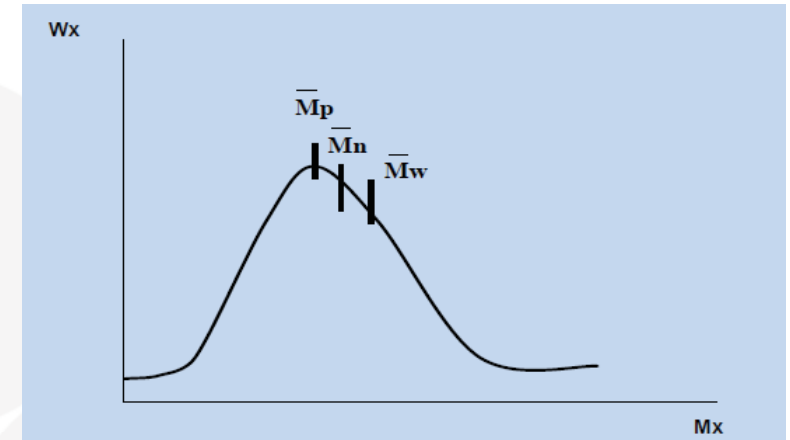
il rapporto $\frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n}$ fornisce un'indicazione sulla polidispersità (IPD) della distribuzione (ampiezza)

Peso molecolare viscosimetrico

La viscosità è una funzione del peso molecolare, per cui si può definire peso molecolare medio viscosimetrico (M_v):

$$M_v = \left[\sum w_x M_x^a \right]^{\frac{1}{a}} = \left[\frac{\sum N_x M_x^{a+1}}{\sum N_x M_x} \right]^{\frac{1}{a}}$$

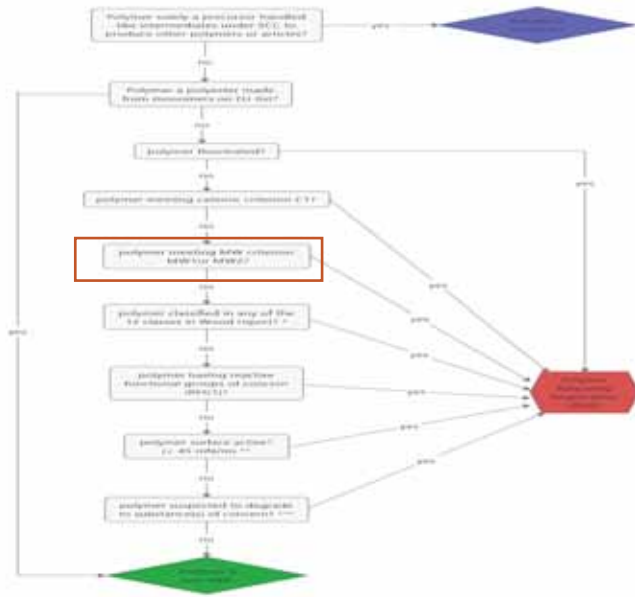
in genere a varia tra 0.3 - 0.8, per cui si ha che $M_v < \overline{M}_w$



M_p è il peso molecolare più probabile (cioè il valore del massimo) della distribuzione, Un polimero monodisperso è un polimero dove le catene hanno tutte la stessa lunghezza ma che ai fini del regolamento Reach viene considerato sostanza!

$$\overline{M}_n = \overline{M}_w = \overline{M}_v$$

PRR-Criterio MW (peso molecolare)



MWn ≤ 1000 Da

Polimeri con peso molecolare medio numerico inferiore o uguale a 1000 Da sono soggetti a registrazione

MW1

PRR

MWn > 1000 Da

Polimeri con peso molecolare medio numerico maggiore di 1000 Da, sono soggetti a registrazione solo se:

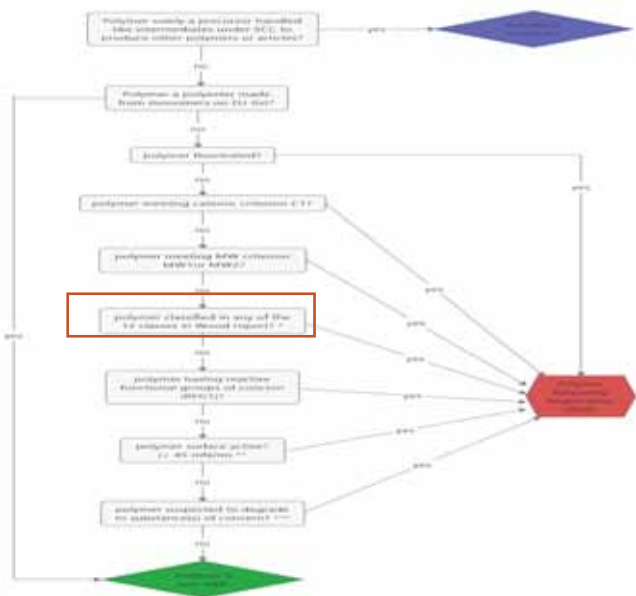
- Contiene più del 2% di oligomeri con peso molecolare inferiore a 500 Da, oppure
- Contiene più del 5% di oligomeri con peso molecolare inferiore a 1000 Da

MW2

PRR ?

PRR-Criterio Classificazione

Se il polimero è classificato in una delle 12 classi attualmente considerate dal CLP, tale polimero è considerato **PRR**:

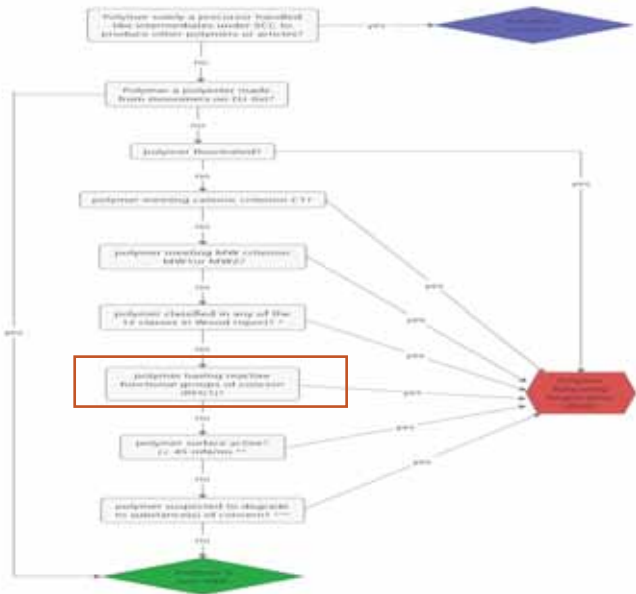


- Acute Tox. 1 to Acute Tox. 4
- Muta. 1A, Muta. 1B or Muta. 2
- Carc. 1A, Carc. 1B or Carc. 2
- Repr. 1A, Repr. 1B, Repr. 2 or Lact.
- Asp. Tox. 1
- Resp. Sens. 1, 1A or 1B
- Skin Sens. 1, 1A or 1B
- STOT SE1 to SE3
- STOT RE 1 and STOT RE 2
- Eye Dam. 1 or Skin Corr. 1, 1A, 1B or 1C
- Aquatic Acute 1, Aquatic Chronic 1 to 4
- Ozone

Resta inteso che quando il CLP aggiungerà altre classi (es. Distruttori endocrini, PBT, vPvB...), anche queste classi saranno determinanti nella classificazione di un polimero come PRR!

E' ancora in discussione la problematica di eliminare la possibilità che la classificazione sia dovuta alla presenza di residui di monomeri!

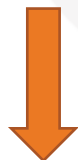
PRR-Criterio RFG1 (Gruppi funzionali reattivi)



Polimeri con:

1000 < MWn < 10000 Da

Gruppi funzionali reattivi ad alto o medio grado di preoccupazione



PRR



A meno che siano soddisfatti determinati criteri basati sul peso equivalente del gruppo funzionale

Il peso equivalente del gruppo funzionale (FGEW) è usato per valutare la «diluizione» del gruppo funzionale all'interno del polimero. E' dato dal rapporto del peso molecolare medio numerale e il numero di gruppi funzionali e indica fondamentalmente il peso del polimero che contiene 1 peso formula del gruppo funzionale.

RFG- Gruppi funzionali reattivi

Alto grado di preoccupazione

Alkoxysilanes (with alkoxy of C1-or C2-alkoxysilane)
Alpha lactones
Aziridines
Beta lactones
Carbodi-imides
Halosilanes
Hydrazines
Hydrosilanes
Pendant acrylates
Pendant methacrylates
Vinyl sulfones

Medio grado di preoccupazione

Acid anhydrides
Acid halides
Aldehydes
Alkoxysilanes (with alkoxy greater than C2-alkoxysilane)
Allyl ethers
Conjugated olefinic groups not contained in naturally occurring fats, oils and carboxylic acids
Cyanates
Iso(thio)cyanates
Epoxides
Hemiacetals
Imines (ketimines and aldimines)
Methylol-amides
Methylol-amines
Methylol-ureas
Unsubstituted positions ortho or para to phenolic hydroxyl

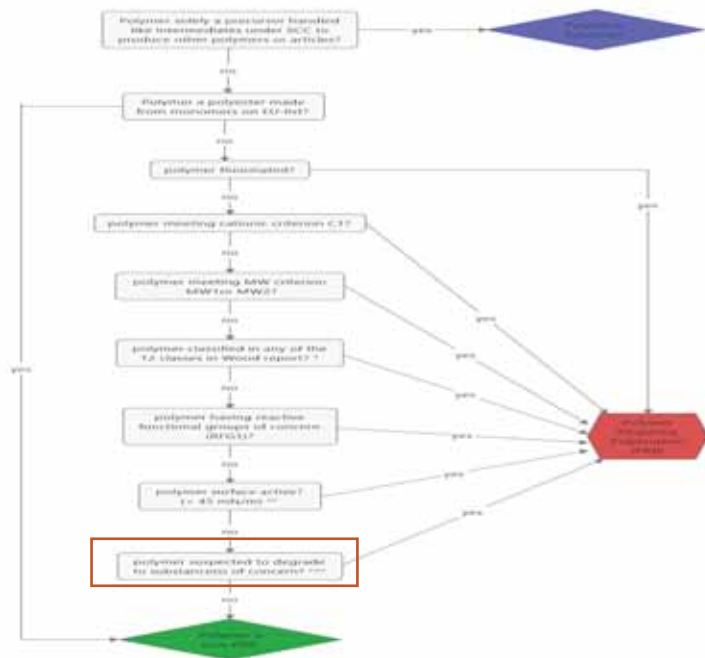
Basso grado di preoccupazione

Aliphatic hydroxyls
Blocked isocyanates (including ketoxime-blocked isocyanates)
Butenedioic acid groups
Carboxylic acid groups
Conjugated olefinic groups contained in naturally occurring fats, oils and carboxylic acids
Halogens (except reactive halogen-containing groups such as benzylic or allylic halides)
Carboxylic esters
Ethers
Amides
Urethanes
Sulfones
Thiols
Unconjugated nitriles
Unconjugated olefinic groups considered 'ordinary'

Quando non ci sono informazioni sufficienti su un gruppo funzionale, questo viene inserito nel gruppo ad alto grado di preoccupazione. Se in futuro saranno disponibili nuove informazioni, la categorizzazione può essere rivista.

PRR-Criterio biodegradabilità

Un polimero che può degradarsi nell'ambiente in sostanze con una classificazione in una delle 12 (o più) classi di pericolo viste precedentemente è considerato **PRR**.



La discussione sulle modalità di acquisizione di queste informazioni è ancora aperta.

Al momento sembra che ci si debba basare sulle informazioni disponibili (dei produttori o dati di letteratura).

In caso non ci siano informazioni disponibili che confermino la degradazione in sostanze di «concern», e il polimero non risponda a nessuno dei criteri precedentemente visti, allora viene considerato **non-PRR**.

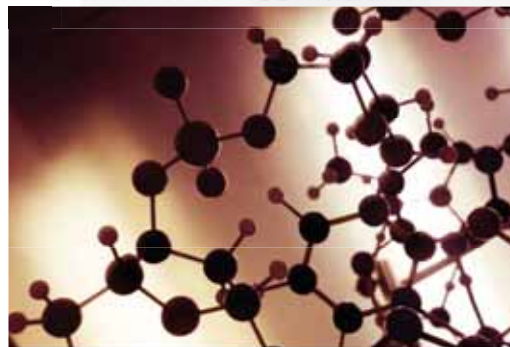
Processo di registrazione

1) Screening dei polimeri da parte delle aziende



Il primo step è sicuramente fondamentale per visualizzare la situazione di ogni azienda nei confronti dei polimeri e in particolare dovrà condurre alla categorizzazione di ogni polimero prodotto o importato sopra la ton/anno come **PRR** o **non-PRR**

2-3) Notifica e raggruppamento



L'obbligo di notifica si applicherà a **TUTTI** i polimeri (definiti secondo l'art. 3, sopra la soglia della tonnellata).
Le informazioni raccolte attraverso la notifica serviranno tra l'altro a identificare criteri di raggruppamento.

4) Registrazione



I registranti useranno i **criteri sviluppati da ECHA** così come le informazioni pubbliche derivate dalle **notifiche** per raggruppare i polimeri ai fini della registrazione.

I polimeri soggetti a registrazione saranno quelli identificati nella valutazione come PRR e potranno essere registrati da **sol** o come **gruppo**.

Criteri di raggruppamento (proprietà chimiche e chimico-fisiche?)

Nomenclatura sistematica (IUPAC?) per facilitare la discussione tra produttori/importatori di polimeri simili

Dovrà essere comunque rispettato il principio per cui ad un polimero (o gruppo) corrisponde un'unica registrazione presentata da un registrante capofila!!

Contenuto della notifica per polimeri PRR

✓ Importante che le aziende inizino a lavorare per avere criteri il più omogenei possibili per avere in seguito registrazioni su gruppi di polimeri!

Name and identifiers			Source
Chemical name(s)	IUPAC, CAS, EC, other names	Annex VI (2)	
Numerical identifier(s)	CAS, EC	Annex VI (2)	
Weight average molecular weight	Range	Annex VI (2)	
Number average molecular weight	Range	PRR	
Polydispersity index			
Manufacturing process description	Starting materials and their ratios, polymerisation type, process conditions, purification steps	Annex VI (3)	
Chemical composition of polymeric part			
Monomer(s)	Identity and % (typical, range), Reference to registered monomers	Annex VI (2)	
Other reactant(s)	Identity and % (typical, range)	Annex VI (2)	
Chemical composition of non-polymeric part			
Constituent(s)	Identity and % (typical, range)	Annex VI (2)	
Additive(s)	Identity and % (typical, range)	Annex VI (2)	
Impurities	Identity	Annex VI (2)	
Oligomer and residual monomer content	Identity and % (typical, range)	PRR	
Structural information			
Polymer backbone	Identity, structure (block, graft, etc.), tacticity	Annex VI (2)	
Branching/Crosslinking	Identity		
Reactive functional groups	Identity and FGEW, combined FGEW	PRR	
Fluorination	Identity, location	PRR	
Structural identifiers	Repeating unit structure, SMILES, etc., if available	Annex VI (2)	
PRR assessment criteria			
PRR assessment outcome	PRR; non-PRR; precursor	PRR	
Foreseen degradation products	Identity, classified y/n	PRR	
Control conditions for precursors		PRR	
Physico-chemical characterisers			
Log Kow			
Physical state			
Solubility			
Viscosity			
Ionicity	Ionic nature, FGEW	PRR	
Surface activity		PRR	
Tonnage band			
Any available information on physico-chemical, environmental fate, bio-availability and eco-toxicological properties can be provided as part of the notification			



I criteri e le modalità illustrate potrebbero subire ulteriori cambiamenti in quanto la discussione è ancora accesa!



Può darsi che la tempistica di registrazione possa dare la priorità ai polimeri più preoccupanti (osservazione CEFIC in base all'art. 138)



I dati a disposizione delle aziende sui propri polimeri sono sicuramente scarsi, anche dal punto di vista chimico



E' fondamentale che le aziende si attivino per avere a disposizione più dati possibili tra cui: MWn, FGs, FGEW, Struttura...



GRAZIE PER L'ATTENZIONE
paolaulivi@dangerandsafety.it