

Erstellung erweiterter Sicherheitsdatenblätter für Gemische

Expositionsbewertung durch Formulierer für Stoffe in Gemischen



Industrielle und gewerbliche Verwender	Sicherheitsdatenblatt	Expositionsbewertung	Umsetzung bei einem Hersteller
Gemisch nicht gefährlich, kein Stoff oberhalb der Deklarationsschwelle	Freiwillig	Freiwillig	Keine RCR-Berechnung, kein Scaling; nur Good practice advice
Gemisch nicht gefährlich, ein oder mehrere Stoffe oberhalb der Deklarationsschwelle 1% < Conc(Xn) < 25 %* 1% < Conc(Xi) < 20 % / 10 %	Auf Anfrage	Verpflichtend nach REACH Artikel 14	Expositionsbewertung entsprechend der Gefährlichkeitsmerkmale; Kommunikation ggf. unabhängig vom SDB
Gemisch als gefährlich eingestuft 25% < Conc(Xn)* 20 / 10% < Conc(Xi) Einstufung vielfach wegen C/P	Verpflichtend	Verpflichtend	Expositionsbewertung entsprechend der Gefährlichkeitsmerkmale; Kommunikation mit SDB

* Default-Grenzen, stoffspezifische Werte können abweichen; weitere Gefährlichkeitsmerkmale möglich

Grundsätze



- REACH erfordert keine Bewertung von Gemischen an sich

Allerdings :

- REACH verlangt die Bewertung gefährlicher Stoffe in Gemischen
- REACH verlangt die Kommunikation der Bewertungsergebnisse
- Kommunikation kann gemäß REACH Artikel 32 erforderlich sein, selbst wenn ein SDB nicht verpflichtend ist
- Es gibt rechtlichen Klärungsbedarf, wie die Kommunikation in anderen Fällen aussehen kann, sofern ein SDB nicht erforderlich ist
- Formulierer und Verwender am Ende der Lieferkette müssen sicher stellen, dass sie die Bedingungen für die sichere Verwendung erfüllen

ES Downstream-Kommunikation 1



- **Voraussetzung:** Ausreichende Information über Rohstoffe verfügbar
- ✓ REACH-Information verfügbar für > 90 % der Zusammensetzungen (Lösemittel/Amine/Reaktivverdünner 2010 registriert, Polymere/ natürliche Öle und Minerale ausgenommen von REACH-Registrierung, Pigmente/Füllstoffe/Wasser nicht als gefährlich eingestuft)
- **Option A : Cluster ähnlicher Gemische bilden und einheitliche Verwendungsbedingungen aus der Zusammensetzung ableiten**
- ✓ Machbar für Gemische mit selber Leitsubstanz im gleichen Konzentrationsband; relativ einfache Gemische, z.B. Spachtel, Wandfarben
- ❖ Erfordert eventuell Informationsaustausch zwischen Wettbewerbern
- ❖ Übertragung von OCs aus Rohstoff-ES ist oftmals zu konservativ
- ❖ Keine Lösung für komplexere Produktportfolios; ein Hersteller hat z.B.
 - mehr als 60.000 aktive Rezepte, mehr als 4.000 Rohstoffe
 - mehr als 200 Leitsubstanzen (DPD+) ; 10 Cluster allein für Pulverlack

ES Downstream-Kommunikation 2



- **Option B: Konsolidierte Expositionsbewertung von Stoffen**
 - Gemisch enthält z.B. 10 offen gelegte Stoffe mit 20 Risikohinweisen
 - Je Stoff werden bis zu 8 DNELs (worker) und 8 PNECs geliefert
 - Unterschiedliche Bewertungsinstrumente, insbesondere für Umwelt
 - ✓ Konsolidierung ist machbar (Beispiel: DuPont Performance Coatings)
 - wenn Parameter begrenzt werden (longterm systemic, surface water)
 - wenn Leit-/Prioritäts-Stoffe identifiziert werden
 - wenn Bewertungswerkzeuge integriert werden (ECETOC, spERCs)
 - wenn Expertenurteil akzeptiert wird (solids in liquids, spray, reactants)
 - wenn Scaling mit Blick auf die Stoffkonzentration akzeptiert wird
 - Berechnung individueller RCR/M(safe)-Werte für 20 OCs/RMMs-Komb.
 - ❖ Abbildung individueller RCRs mit Scaling-Optionen verwirrt Anwender
 - ❖ Ergebnisdarstellung als Anhang wird von Kundenverbänden abgelehnt

ES Downstream-Kommunikation 3



- Option C : **Definierte Sätze von Standard-OCs/RMMs für verschiedene Anwendungsfelder bilden und zulässige DNELs ableiten**
 - ✓ Standard-Sätze für [Umgebung + PROC + LEV/TRV + RMM] können für DOA > 4 h bei Verwendung in Anlagen definiert werden
 - Ausgehend von der Anforderung „Sichere Verwendung“ ($RCR \leq 1$), führt Rückwärtsrechnung gemäß ECETOC TRA v.3 zu einem Satz zulässiger DNELs (ähnlich M(safe)-Ableitung bei Umweltbewertung)
 - Rohstoffe können hinsichtlich zulässiger DNELs abgeglichen werden
 - Kommunikation bestätigt „Sichere Verwendung“ im Standard-Fall
- Weitere Überlegungen
 - Erhaltene Information wird auf wesentlichen Bedarf kondensiert
 - Geprüfte spERC-Konzepte von Kundenverbänden werden verwendet
 - Abstrakte „use descriptors“ werden in Branche-Sprache übersetzt

Praktisches Beispiel: Reparaturlackierbetrieb



- Lackierbetrieb verwendet etwa 300 Produkte mehrerer Lieferanten
- Verwender mischt > 10,000 Farbtöne, fügt Härter und Verdünnung zu
- Alle Produkte werden unter ähnlichen Bedingungen verarbeitet
- Verwender wird zwischen zwei Produkten OCs / RMMs nicht ändern
- Handwerkliche Verwendung erfolgt unter industrienahen Bedingungen
- Umweltbewertung für Punktquellen ist vertretbar (AIRC spERCs)
- Verwender sind keine Fachleute für Sicherheitsbewertung und sind wohl nicht in der Lage, Scaling oder ähnliche Methoden anzuwenden
- Grundbewertung typischer OCs / RMMs wird von CEPE bereit gestellt
- Verwendungsmuster für *wasserverdünnbare Spritzlacke, lösemittelhaltige Spritzlacke, Ziehspachtel*, Härter für Spritzlacke und Spachtel, Verdünner, Entfettungs- und Reinigungsmittel werden betrachtet
- Schleifen ausgehärter Lackfilme wird einbezogen

CEPE Use Mapping mit OCs und RMMs



Preparing, transferring/loading, application by spraying, drying and curing of coating material					
	PROC	DOA	LEV/TRV	RPE	DPE
Mixing	5 (covering 3)	> 4 h	TRV 5-10 ac/h	no	yes level 2
Transferring	8a (covering 8b)	> 4 h	TRV 5-10 ac/h	no	yes level 2
Non-industrial spraying	11	> 4 h	LEV equivalent	yes due to aerosol	yes level 2
Curing	4 (covering 2)	> 4 h	TRV 5-10 ac/h	no	yes level 2

Preparing, transferring/loading, application with a putty knife, drying and curing of putty					
	PROC	DOA	LEV/TRV	RPE	DPE
Mixing	5 (covering 3)	> 4 h	TRV 5-10 ac/h	no	yes level 2
Transferring	8a (covering 8b)	> 4 h	TRV 5-10 ac/h	no	yes level 2
Applying with putty knife	10	> 4 h	TRV 5-10 ac/h	no	yes level 2
Curing	4 (covering 2)	> 4 h	TRV 5-10 ac/h	no	yes level 2

Sanding of cured coating					
	PROC	DOA	LEV/TRV	RPE	DPE
Sanding	24	> 4 h	LEV	no	yes level 2

Rückwärtsberechnung zulässiger DNELs



PROC	Fugacity	Ventilation	DOA	RPE	DPE	Content range of lead substance (Inhalative)*				Content range of lead substance (Dermal)*			
						> 25 %	> 5 - 25 %	> 1 - 5 %	< = 1 %	> 25 %	> 5 - 25 %	> 1 - 5 %	< = 1 %
		Indoor											
4	Liquid low	TRV	> 4 - 8 h	no	no	3 ppm	1,8	0,6	0,3	6,86 mg/kg	4,12	1,37	0,69
4	Liquid med	TRV	> 4 - 8 h	no	no	15 ppm	9	3	1,5	6,86 mg/kg	4,12	1,37	0,69
4	Liquid high	TRV	> 4 - 8 h	no	no	75 ppm	45	15	7,5	6,86 mg/kg	4,12	1,37	0,69
4	Solid low	TRV	> 4 - 8 h	no	no	0,3 mg/m ³	0,18	0,06	0,03	6,86 mg/kg	4,12	1,37	0,69
5	Liquid low	TRV	> 4 - 8 h	no	yes	3 ppm	1,8	0,6	0,3	1,37 mg/kg	0,82	0,27	0,14
5	Liquid med	TRV	> 4 - 8 h	no	yes	30 ppm	18	6	3	1,37 mg/kg	0,82	0,27	0,14
5	Liquid high	TRV	> 4 - 8 h	no	yes	150 ppm	90	30	15	1,37 mg/kg	0,82	0,27	0,14
5	Solid low	TRV	> 4 - 8 h	no	yes	0,3 mg/m ³	0,18	0,06	0,03	1,37 mg/kg	0,82	0,27	0,14
8a	Liquid low	TRV	> 4 - 8 h	no	yes	7,5 ppm	4,5	1,5	0,75	1,37 mg/kg	0,82	0,27	0,14
8a	Liquid med	TRV	> 4 - 8 h	no	yes	30 ppm	18	6	3	1,37 mg/kg	0,82	0,27	0,14
8a	Liquid high	TRV	> 4 - 8 h	no	yes	150 ppm	90	30	15	1,37 mg/kg	0,82	0,27	0,14
8a	Solid low	TRV	> 4 - 8 h	no	yes	0,15 mg/m ³	0,09	0,03	0,015	1,37 mg/kg	0,82	0,27	0,14
10	Liquid low	TRV	> 4 - 8 h	no	yes	7,5 ppm	4,5	1,5	0,75	2,74 mg/kg	1,65	0,55	0,27
10	Liquid med	TRV	> 4 - 8 h	no	yes	30 ppm	18	6	3	2,74 mg/kg	1,65	0,55	0,27
10	Liquid high	TRV	> 4 - 8 h	no	yes	150 ppm	90	30	15	2,74 mg/kg	1,65	0,55	0,27
10	Solid low	TRV	> 4 - 8 h	no	yes	0,15 mg/m ³	0,09	0,03	0,015	2,74 mg/kg	1,65	0,55	0,27
11	Liquid low	LEV	> 4 - 8 h	yes	yes	2 ppm	1,2	0,4	0,2	2,14 mg/kg	1,29	0,43	0,21
11	Liquid med	LEV	> 4 - 8 h	yes	yes	10 ppm	6	2	1	2,14 mg/kg	1,29	0,43	0,21
11	Liquid high	LEV	> 4 - 8 h	yes	yes	20 ppm	12	4	2	2,14 mg/kg	1,29	0,43	0,21
11	Solid high	LEV	> 4 - 8 h	yes	yes	4 mg/m ³	2,4	0,8	0,4	2,14 mg/kg	1,29	0,43	0,21
24	Solid high	LEV	> 4 - 8 h	yes	yes	0,5 mg/m ³	0,3	0,1	0,05	0,71 mg/kg	0,43	0,14	0,07

Wie kann die Kommunikation der Ergebnisse von Expositionsbewertungen aussehen ?



- Mehr als 90 % der Informationen aus erhaltenen ESs passen in den standardisierten Rahmen für OCs und RMMs (Option C)
- Standardisierte Verwendungsmuster passen auch für gelieferte Informationen von Mischungen ohne 100 % Aufschlüsselung
- Weniger als 10 % der Informationen aus erhaltenen ESs führen zu untypischen Beschränkungen (DOA < 4h, LEV statt TRV, unübliche PPE) und lösen komplexere Erklärungen zur Exposition aus (Option B)
- ❖ Importierte Stoffe oder ein DU chemical safety assessment können es erforderlich machen, eine Expositionsbewertung als Anhang zu liefern
- ❖ EChA oder zuständige Behörden der Mitgliedsstaaten können Konsolidierung oder Ableitung zulässiger DNELs als DU CSA betrachten, was erweiterte Pflichten nach sich zieht (BAUA akzeptiert RCR < 1)
- ❖ Auch bei vereinfachter Kommunikation ist eine komplexe Bewertung und umfangreiche Dokumentation im Hintergrund erforderlich

Umweltgefährliche Lackkomponenten

Volatile compounds			Non-volatile compounds		
2-AMINO-2-METHYL-1-PROPANOL	R	52/53	Epoxy resin hardener	R	51/53
1-DECANOL	R	51/53	MELAMINE RESIN	R	51/53
ISOTRIDECYL ALCOHOL	R	50/53	METHYLATED MELAMINE FORMALDEHYDE RESIN	R	52/53
N-HEXANE	R	51/53	Acrylic resins, curing by radiation	R	51/53
HEPTANE	R	50/53	ALIPHATIC POLYISOCYANATE RESIN	R	52/53
AROMATICS HIGH BOIL.P, SOLVENTNAPHTHA	R	51/53	ISOPHORONE DIISOCYANATE	R	51/53
NAPHTHALENE	R	50/53	Polydimethylsiloxanes	R	51/53
Aliphatics low boiling point	R	50/53	ZINC compounds	R	50/53
Aliphatics high boiling point	R	51/53	DIBUTYL TIN compounds	R	50/53
TERPENE HYDROCARBONS	R	51/53	DI-OCTYLTIN OXIDE	R	53
D-LIMONENE - TECHNICAL GRADE	R	50/53	UV absorbers, Hindered amine light stabilizers	R	51/53
ETHYL 3-ETHOXY PROPIONATE	R	52	CHROME(III) COMPLEX BLACK DYE	R	51/53
2,4,7,9-TETRAMETHYL-5 DECYNE-4,7,DIOL	R	52/53	Quaternary ammonium compounds, coco alkylethyldimethyl, Et sulfates	R	50
			VANADIUM OXIDE (V2O5)	R	51/53
			ORGANIC CHROMIUM(III) COMPLEX	R	51/53
			C.I. PIGMENT YELLOW 95	R	53
			C.I. SOLVENT BLACK 29	R	50/53
			C.I.SOLVENT ORANGE 54	R	50/53
			C.I.SOLVENT ORANGE 11	R	50/53
			C.I. PIGMENT RED	R	51/53
			C.I.SOLVENT BLUE 70	R	52/53
			C.I. SOLVENT YELLOW	R	51/53

Erhaltene Umweltbewertungen

- Lösemittel ohne H4xx haben meistens ES ohne Umweltbewertung, seltener ES mit einigen Grundanforderungen (good practice advice)
- ES für Phenol / Aceton (kein H4xx) beinhalten Link zu speziellem ECT (exposure calculation tool) mit äußerst umfangreicher Erklärung
- ES für Zinkoxid / -phosphat und Dodecanol umfassen den vollständigen Umweltteil des CSR
- ES der meisten Kohlenwasserstoffe nehmen Bezug auf PETRORISK, geben $RCR < 1$ an, ohne jedoch PNEC-Werte zu offenbaren
- ES einiger Kohlenwasserstoffe umgehen die Bewertung mit Hinweis auf die fehlende wissenschaftliche Grundlage von PNECs für UVCBs
- ES für i-Tridecanol bezieht sich auf ESIG spERC und ECETOC (kein Transfer bei ERC 4; M(safe) von 0.084kg/d bei ERC 8c wegen Annahme von 1% Transfer in Meerwasser bei PNEC 0.0000072 mg/l), wahlweise wird ERC 8c aus der Bewertung genommen

Downstream-Kommunikation zu Umwelt

- Informationsweitergabe erfordert qualifizierte Auswahl und sorgfältige Bewertung
- Die mitgelieferten Modelle ermöglichen keine Integration für Stoffe in Gemischen und liefern keine Regeln für Wechselwirkungen
- DPD+ ist bei begrenzter Umweltgefährlichkeit der Lackkomponenten geeignet zur Auswahl von 2 Leitkomponenten (fest / flüchtig)
- Fokussierung auf Eintrag aus Punktquellen in Oberflächenwasser
- Beschränkung der Umweltbewertung auf Anwendungsfälle, bei denen ein Stofftransfer ins betriebliche Abwasser zu erwarten ist
- Realistische Angaben über Stofftransfer ins Abwasser bei Lackanwendungen sind nur in spezifischen spERCs enthalten
- Anwendung der Freisetzungs- bzw. Transferdaten aus spERCs wird in der Regel als Scaling betrachtet
- Ableitung von M(safe)-Werten ermöglicht leichten Abgleich

ACEA / AIRC - Vorschläge für spERCs

	Safe usage M(sperc)	SB or WB/ Water solubility	Transfer to process waste water	Release after on- site WWTP	Release after municipal STP
Spray coating including purge loss	ACEA 4.1.a.v4	SB/>10 mg/l	0.005	1.00	0.25
	ACEA 4.1.b.v4	SB/≤10 mg/l	0.0005	1.00	0.25
	ACEA 4.1.c.v4	WB/>10 mg/l	0.05	1.00	0.25
	ACEA 5.1.a.v4	≤100 mg/l	0.0001	0.10	1.00
	ACEA 5.1.b.v4	≤10 mg/l	0.0005	0.10	1.00
Electrodeposition coating: loss via ultrafiltrate	ACEA 4.2.a.v4	>10 mg/l	0.05	1.00	0.25
dumping, anolyte dumping and rinsing	ACEA 4.2.b.v4	≤10 mg/l	0.05	1.00	0.25
	ACEA 5.2.b.v4	≤10 mg/l	0.00001	0.10	1.00
Wet dust collection in serial production	ACEA 12a.1.b.v4	≤10 mg/l	0.00002	0.10	1.00
Wet dust collection/wet sanding in refinishing	AIRC 12a.1.a.v4	≤100 mg/l	0.001	1.00	0.10
process	AIRC 12a.1.b.v4	≤10 mg/l	0.00002	1.00	0.10
Equipment cleaning when using waterborne	AIRC 4.3.a.v4	>10 mg/l	0.05	1.00	0.25
coatings: sludge treatment with water release	AIRC 5.3.a.v4	≤100 mg/l	0.001	1.00	0.10

Ergänzende Informationen



Microsoft Excel
97-2003 Worksheet



Adobe
Acrobat-Dokument

Probleme mit kritischen DNELs 1

- **> 30 ppm (medium vol.)/7.5 ppm (low vol.)/6.86 mg/kg.d**
 - Alle Stoffe mit höheren DNELs führen zu RCR < 1 für handwerkliche Verwendung in Anlagen
 - Kein Problem mit der Kumulierungsregel, da diese Schwelle für Stoffkonzentrationen > 25 % im Gemisch gilt
 - Keine Probleme bekannt für kombinierte Wirkungen (RCR inhalativ + RCR dermal, z.B. n-Butanol, Butoxyethanol, Cyclohexan , Toluol)

- **30 ppm Kohlenwasserstoff** (UVCB, DNEL inhalativ 150 mg/m³)
 - Ppm-Wert hängt von der molekularen Masse ab (120 g oder 125 g)
 - Keine Zuordnung dermaler R-Sätze/H-Statement
 - Kein Kumulierungsproblem, da die Bewertung bis zu 100 % abdeckt
 - Grenzfall für handwerklichen Gebrauch

Probleme mit kritischen DNELs 2

- **20 ppm Styrol**
 - Freisetzung unter 10 % aus Spritzspachtel mit 32 % Anteil und unter 3 % aus Ziehspachtel mit 16 % Anteil
 - DNEL dermal relativ hoch, kein Problem mit kombinierter Wirkung

- **20 ppm Methyisoamylketon, Methylisobutylketon**
 - Begrenzung von DOA oder LEV oder RPE bei Konzentration > 25 %
 - Überprüfung der Kumulierungsregel bei Konzentration < 25 %

- **17.5 ppm Techn. Xylol** (multiconstituent substance oder UVCB)
 - DNEL bezieht sich auf Ethylbenzol (15-25 % Anteil), Xylol hat 50 ppm
 - Diskussion mit Lieferanten zur Vermeidung von Begrenzungen

- **3 ppm Hexylglykol** Grenzfall für industrielle Verwendung

Probleme mit kritischen DNELs 3

- **2 ppm Amine**
 - Begrenzter Anteil in Fertigprodukten (< 1 % or 1 - 5 %)
 - Bei Bedarf Überprüfung der Kumulierungsregel

- **2 ppm / 1.23 mg/kg.d Phenol**
 - Begrenzter Anteil in Produkten (< 1 %) oder besondere OCs / RMMs

- **0.8 ppm Kresol**
 - Ersatz des Hauptanteils in Drahtlacken durch Phenol

- **0.006 mg/m³Lead Chromate**
 - Keine „sichere Verwendung“ aus Berechnungen darstellbar; vollständige Beendigung des Einsatzes

Vereinfachte Kommunikation

All raw materials for this formulation are (pre)registered under REACH and cover following activities:					
Preparing, transferring/loading, application by spraying, drying and curing of coating material					
	PROC	DOA	LEV/TRV	RPE	DPE
Mixing	5 (covering 3)	> 4 h	TRV 5-10 ac/h	no	yes level 2
Transferring	8a (covering 8b)	> 4 h	TRV 5-10 ac/h	no	yes level 2
Non-industrial spraying	11	> 4 h	LEV equivalent	yes due to aerosol	yes level 2
Curing	4 (covering 2)	> 4 h	TRV 5-10 ac/h	no	yes level 2
Use of the mixture is considered safe when conditions for safe use of the lead or priority substances are respected (all risk characterization ratios below 1).					
This formulation does not contain substances with identified hazards which may require untypical conditions of use and unusual risk management measures.					
The additional assessment beyond REACH (residual monomer content, impurities) does not lead to diverging conclusions.					
Exposure assessment is performed for coating material as supplied. Assessment may require adaptation to ready for use mixture (review hardener and/or diluant). However, no diverging conclusions are expected as long as state of the art hardeners and diluants are added.					
Exposure assessment is performed for application of coating material at ambient temperature. Adaptation may be required for application at elevated temperature (e.g. hot spraying).					
By variation of operational conditions and risk management measures (scaling), a downstream user can check whether he works inside the exposure scenario boundaries. In case of a need for scaling, a downstream user may refer to					