

SUBSTANCES ET MELANGES AUTOREACTIFS

Fiche de Classification des dangers physiques selon le SGH – Règlement CLP

Les substances et mélanges auto-réactifs constituent désormais une des 16 classes liées aux dangers physiques du règlement CLP.

Dans cette fiche, nous comparons les méthodes et critères d'évaluation introduits par le règlement CLP avec ceux utilisés jusqu'alors pour les lieux de travail et la consommation, en mettant en évidence l'impact du nouveau système sur la classification.

Des exemples de passage du système de classification préexistant au règlement CLP sont ensuite présentés pour quelques substances chimiques très utilisées ou dont la classification est modifiée.

Synthèse pratique

Le règlement CLP introduit une classe de danger relative aux substances et mélanges « auto-réactifs » inexistante dans le système de classification préexistant. Il permet de les différencier en fonction du niveau de danger, en introduisant 7 catégories de dangers allant du type A à G.

La procédure de classification du règlement CLP est identique à celle de la réglementation du transport des marchandises dangereuses et est strictement identique à celle des peroxydes organiques.

Les substances et mélanges considérées comme auto-réactifs dans le règlement CLP pouvaient, soit relever de différentes catégories de dangers physiques dans l'annexe I de l'arrêté du 20 avril 1994 modifié (explosibles ou inflammables), soit ne pas être classés. Le danger spécifique à ces substances, thermiquement instables et capables de dégager une grande quantité d'énergie lors de leur décomposition (même en l'absence d'oxygène), est donc mieux identifié avec le règlement CLP.

Les méthodes d'évaluation du danger d'explosibilité changent avec le passage de la réglementation CE au règlement CLP (cf. Fiche des substances, mélanges et objets explosibles). La substance est testée dans son emballage de transport : aussi des substances et mélanges classés explosibles (E ; R2) dans le système préexistant sont susceptibles d'être étiquetés comme substances et mélanges auto-réactifs de type C avec seulement l'étiquette inflammable (sans étiquette d'explosivité).

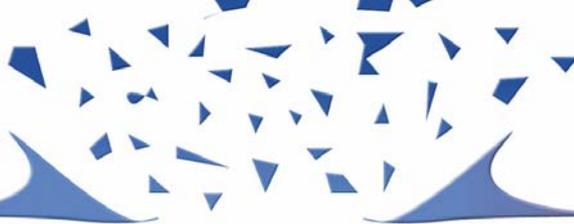
Le changement de méthode va dans le sens d'une classification moins sévère avec le règlement CLP et d'une perte de l'information (de l'explosibilité) pour l'utilisateur.

Rédacteurs : Patricia ROTUREAU, Agnès JANES (CARE/SUPP/DRA/INERIS) - EAT DRA 83

Validation externe : Canadian Explosives Research Laboratory, Ottawa, Canada

Date de mise en ligne PRIMARISK : 10/2009

Ressources, données / Substances chimiques / Classification des dangers physiques selon le SGH – Règlement CLP http://www.ineris.fr/primarisk/outils/fiches_sgh/fiches_sgh_list.php



I. Classification des substances et préparations auto-réactives selon les directives 67/548/CEE et 1999/45/CE modifiées

L'arrêté du 20 avril 1994¹ ne prévoit pas de catégorie de danger spécifique pour les substances et préparations auto-réactives. Ces substances sont classées en fonction de leurs propriétés d'explosivité ou d'inflammabilité.

L'affectation du symbole de danger « E », de l'indication de danger « explosif » et des phrases de risque R2 : « Risque d'explosion par le choc, la friction, le feu ou d'autres sources d'ignition » ou R3 : « Grand risque d'explosion par le choc, la friction, le feu ou d'autres sources d'ignition », s'effectue au regard de la méthode d'essai A.14 décrite dans le règlement (CE) n°440/2008 de la Commission du 30 mai 2008², qui détermine les dangers intrinsèques d'explosion de la substance à partir de trois essais :

- essai de sensibilité thermique (au chauffage sous confinement) ;
- essai de sensibilité mécanique (au choc) ;
- essai de sensibilité mécanique (à la friction).



E - Explosif

Ces substances peuvent également être classées comme liquides inflammables avec les phrases de risque R12, R11, R10 (respectivement « extrêmement inflammable », « facilement inflammable » et « inflammable ») sur la base des essais définis dans les fiches relatives aux liquides et solides inflammables. Les symboles de danger « F+ » ou « F » et les indications de danger « extrêmement inflammable », « facilement inflammable » ou « inflammables » sont alors associés.



F - Facilement inflammable



F+ - Extrêmement inflammable

¹ L'arrêté du 20 avril 1994 modifié relatif à la classification, l'emballage et l'étiquetage des substances résulte de la transposition en droit français de la directive 67/548/CEE dite directive « substances ». Quant à la directive 1999/45/CE dite directive « préparations », celle-ci renvoie à la directive 67/548/CEE pour les critères de classification et d'étiquetage

² Règlement (CE) n°440/2008 de la Commission du 30 mai 2008 établissant des méthodes d'essai conformément au règlement (CE) n°1907/2006 du Parlement européen et du Conseil concernant l'enregistrement, l'évaluation et l'autorisation des substances chimiques, ainsi que les restrictions applicables à ces substances (REACH), modifié par le règlement (CE) n° 761/2009 de la Commission du 23 juillet 2009

II. Classification des substances et mélanges auto-réactifs selon le règlement CLP

II.1 Définition

Par « substances et mélanges auto-réactifs », on entend des substances ou mélanges liquides ou solides thermiquement instables, susceptibles de subir une décomposition fortement exothermique, même en l'absence d'oxygène (air). Cette définition exclut les substances et mélanges classés comme explosibles, peroxydes organiques ou comburants.

On considère qu'une substance auto-réactive ou un mélange auto-réactif sont caractérisés par des propriétés explosives si, lors d'épreuves en laboratoire, ils se révèlent capables de détoner, de déflagrer rapidement ou de réagir violemment à un chauffage sous confinement (cf. résumé du paragraphe III pour les essais).

Référence : Règlement CE n°1272/2008 du Parlement européen et du Conseil du 16 décembre 2008 relatif à la classification, à l'étiquetage et à l'emballage des substances et des mélanges, modifiant et abrogeant les directives 67/548/CEE et 1999/45/CE et modifiant le règlement (CE) n° 1907/2006, Annexe I : Prescriptions relatives à la classification et à l'étiquetage des substances et mélanges dangereux, Partie 2 : Dangers physiques, Paragraphe 2.8 : Substances et mélanges auto-réactifs.

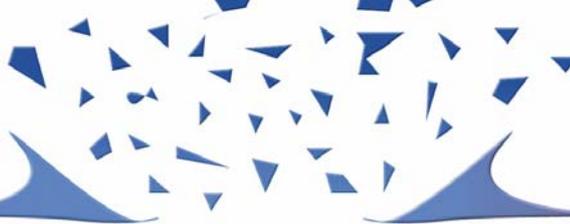
Il s'agit d'une nouvelle classe issue intégralement de la réglementation liée au transport des marchandises dangereuses pour laquelle ce danger était bien identifié³.

La décomposition des matières auto-réactives peut être déclenchée par la chaleur, le contact avec des impuretés catalytiques, le frottement ou le choc. Elle peut entraîner le dégagement de gaz ou de vapeurs toxiques (particulièrement en l'absence d'inflammation), produire une explosion surtout sous confinement ou encore entraîner un incendie (certaines matières auto-réactives brûlent vigoureusement). Ainsi, la température de certaines matières auto-réactives doit être régulée.

Des exemples de matières auto-réactives sont indiqués ci-dessous :

- azoïques aliphatiques (-C-N=N-C-) ;
- azides organiques (-C-N₃) ;
- sels de diazonium (-CN₂⁺ Z⁻) ;
- composés N-nitrosés (-N-N=O) ;
- sulfohydrazides aromatiques (-SO₂-NH-NH₂).

³ Accord européen relatif au transport international des marchandises dangereuses par route (ADR 2009), partie 2, paragraphe 2.2.41.1.10



II.2 Critères de classification

Toute substance auto-réactive ou mélange auto-réactif est soumis à la procédure de classification dans cette classe, sauf si l'une ou l'autre des conditions suivantes est satisfaite :

- a) il s'agit d'un explosif conformément aux critères énoncés au chapitre 2.1 du Règlement CE n°1272/2008,
- b) il s'agit d'un liquide comburant ou d'une matière solide comburante selon les critères énoncés aux chapitres 2.13 ou 2.14 du Règlement CE n°1272/2008, à l'exception des mélanges de substances comburantes contenant au moins 5 % de matières organiques combustibles, qui doivent être soumis à la procédure de classification des substances auto-réactives, définie au point 2.8.2.2 du Règlement CE n°1272/2008,
- c) il s'agit d'un peroxyde organique conformément aux critères énoncés au chapitre 2.15 du Règlement CE n°1272/2008,
- d) leur chaleur de décomposition est inférieure à 300 J/g, ou
- e) leur température de décomposition auto-accélérée (TDAA) est supérieure à 75°C pour un emballage de 50 kg.

II.3 Procédure de classification et d'étiquetage

Les propriétés des substances et mélanges auto-réactifs nécessaires pour leur classification sont déterminées par les essais des séries A à H décrites dans les Recommandations relatives au transport des marchandises dangereuses, Manuel d'épreuves et de critères des Nations Unies. Notons que la classification dépend de l'emballage de la substance.

La procédure de classification est strictement identique à celle des peroxydes organiques et figure en annexe I (diagramme de décision). Les essais sont réalisés de manière à tester :

- si la substance peut engendrer une détonation,
- si la substance peut engendrer une déflagration,
- quelle est l'intensité de la réaction de la substance au chauffage sous confinement.

Si le résultat d'un des 3 essais précédents est positif, l'essai est répété avec la substance ou le mélange auto-réactif dans son emballage de transport. Si ces trois derniers essais sont négatifs, la puissance explosive est testée.

Dans cette procédure, on teste les propriétés explosives (hors sensibilités au choc et à la friction), et non les propriétés d'inflammabilité.

La procédure de classification permet de classer les substances et mélanges auto-réactifs dans l'une des 7 catégories de dangers de cette classe allant du type A à G (par gravité de danger décroissant). Ainsi, on distingue :

- les substances et mélanges auto-réactifs les plus dangereux ayant des propriétés explosives (type A avec le pictogramme SGH de danger d'explosion) :



- les substances et mélanges auto-réactifs dangereux également ayant des propriétés explosives et inflammables (type B avec les pictogrammes SGH de danger d'explosion et d'incendie) :



- les substances et mélanges auto-réactifs moins dangereux sans propriétés explosives (types C à F avec le pictogramme SGH de danger d'incendie) :



- les substances et mélanges auto-réactifs encore moins dangereux (type G, sans pictogramme SGH de danger). Ils doivent être testés vis-à-vis des autres classes de danger.

Présélection

Le règlement CLP prévoit qu'il n'y a pas lieu d'appliquer la procédure de classification pour les substances et mélanges auto-réactifs :

- s'il n'y a pas, dans la molécule, de groupes chimiques associés à des propriétés explosives ou auto-réactives ; des exemples de tels groupes sont donnés dans les 2 tableaux suivants⁴,

⁴ Tableaux A6.1 et A6.2 de l'appendice 6 des Recommandations relatives au transport des marchandises dangereuses, Manuel d'épreuves et de critères des Nations unies

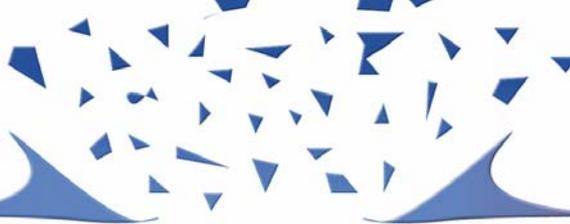


Tableau A.6.1 : Exemple de groupes chimiques dont la présence indique des propriétés explosives dans les matières organiques

Structure	Exemples
C-C insaturés	Acétylènes, acétylides, diènes-1,2
C-métal, N-métal	Réactifs de Grignard et composés organiques du lithium
Atomes d'azote contigus	Azides, composés azo-aliphatiques, sels de diazonium, hydrazines et sulfonylhydrazides
Atomes d'oxygène contigus	Peroxydes et ozonides
N-O	Hydroxylamines, nitrates, composés nitrés, composés nitreux, N-oxydes et oxazoles-1,2
N-halogène	Chloramines et fluoramines
O-halogène	Chlorates, perchlorates et composés iodés

Tableau A.6.2 : Exemple de groupes chimiques dont la présence indique des propriétés réactives dans les matières organiques

Structure	Exemples
Groupes mutuellement réactifs	Aminonitriles, haloanilines, sels organiques d'acides oxydants
S=O	Sulfonylhalogénures, sulfonylcyanures, sulfonylhydrazides
P-O	Phosphites
Cycles tendus	Epoxydes et aziridines
Insaturés	Oléfines et cyanates

- si, pour une substance organique ou un mélange homogène de substances organiques, la TDAA estimée pour un emballage de 50 kg est supérieure à 75 °C ou si l'énergie de décomposition exothermique est inférieure à 300 J/g. La température initiale de décomposition et l'énergie de décomposition peuvent être évaluées par une méthode d'analyse calorimétrique appropriée (voir les Recommandations relatives au transport des marchandises dangereuses, Manuel d'épreuves et de critères des Nations Unies), deuxième partie, sous-section 20.3.3.3.

Les éléments d'étiquetage des substances et mélanges auto-réactifs sont résumés dans le tableau de la page suivante.

Tableau 2.8.1

Éléments d'étiquetage pour les substances et mélanges autoréactifs

Classification	Type A	Type B	Types C et D	Types E et F	Type G
Pictogrammes SGH		 			Aucun élément d'étiquetage n'est attribué à cette catégorie de danger.
Mention d'avertissement	Danger	Danger	Danger	Attention	
Mention de danger	H240: Peut exploser en cas d'échauffement	H241: Peut s'enflammer ou exploser en cas d'échauffement	H242: Peut s'enflammer en cas d'échauffement	H242: Peut s'enflammer en cas d'échauffement	
Conseil de prudence Prévention	P210 P220 P234 P280	P210 P220 P234 P280	P210 P220 P234 P280	P210 P220 P234 P280	
Conseil de prudence Intervention	P370 + P378 P370 + P380 + P375	P370 + P378 P370 + P380 + P375	P370 + P378	P370 + P378	
Conseil de prudence Stockage	P403 + P235 P411 P420	P403 + P235 P411 P420	P403 + P235 P411 P420	P403 + P235 P411 P420	
Conseil de prudence Élimination	P501	P501	P501	P501	

P210 : Tenir à l'écart de la chaleur/ des étincelles/des flammes nues/des surfaces chaudes. –Ne pas fumer.

P220 : Tenir/stocker à l'écart des vêtements/.../matières combustibles

P234 : Conserver uniquement dans le récipient d'origine

P280 : Porter des gants de protection/des vêtements de protection/un équipement de protection des yeux/du visage

P370 + P378 : En cas d'incendie: utiliser ... pour l'extinction

P370 + P380 + P375 : En cas d'incendie: évacuer la zone. Combattre l'incendie à distance à cause du risque d'explosion.

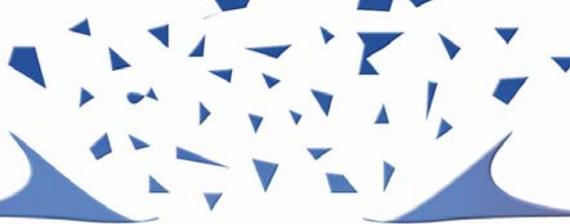
P403 + P235 : Stocker dans un endroit bien ventilé. Tenir au frais.

P411 : Stocker à une température ne dépassant pas ... °C/... °F.

P420 : Stocker à l'écart des autres matières

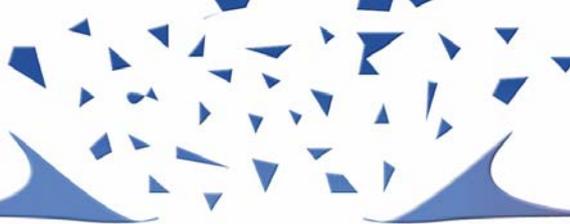
P501 : Éliminer le contenu/récipient dans ...

Source : Règlement CE n°1272/2008 du Parlement européen et du Conseil du 16 décembre 2008 relatif à la classification, à l'étiquetage et à l'emballage des substances et des mélanges, modifiant et abrogeant les directives 67/548/CEE et 1999/45/CE et modifiant le règlement (CE) n° 1907/2006, Annexe I : Prescriptions relatives à la classification et à l'étiquetage des substances et mélanges dangereux, Partie 2 : Dangers physiques, Paragraphe 2.8 : Substances et mélanges autoréactifs.

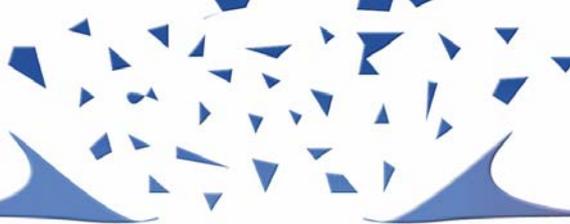


III. Résumé et comparaison des méthodes d'évaluation

	Arrêté du 20 avril 1994 modifié	Règlement CLP
Pictogrammes, phrases de risque, mention d'avertissement et mention de danger	<p><i>Pas de catégorie de danger correspondant aux auto-réactifs</i></p>  <p>E - Explosif</p> <p>R2 ou R3</p>	 <p>Type A : Danger (H240) ou</p>  <p>Type B : Danger (H241)</p>
Critères et méthodes	<p>Règlement (CE) n°440/2008, méthode A.14</p> <p>Classification sur la base d'essais (idem classe des explosibles) relatifs à la propriété intrinsèque d'explosivité</p> <ul style="list-style-type: none"> - sensibilité thermique (chauffage sous confinement) - sensibilité au choc - sensibilité à la friction 	<p>Règlement CLP (idem TMD), tests des séries A et B du Manuel d'épreuves et de critères ONU</p> <p>Tests du diagramme de décision TMD (annexe I de cette fiche)</p> <ul style="list-style-type: none"> - Type A : détonation ou déflagration rapide d'une substance auto-réactive emballée - Type B : propriété explosive sous l'effet de la chaleur (chauffage sous confinement) d'une substance auto-réactive emballée mais pas de détonation ni déflagration
	<p>Classification sur la base des résultats d'essais Méthodes d'évaluation identiques</p>	



	Arrêté du 20 avril 1994 modifié	Règlement CLP
Pictogrammes, phrase de risque, mention d'avertissement et mention de danger	<p><i>Pas de catégorie de danger correspondant aux auto-réactifs</i></p>   <p>F - Facilement inflammable F+ - Extrêmement inflammable</p> <p>R10, R11, R12</p>	 <p>Types C et D : Danger (H242) Ou Types E et F : Attention (H242)</p> <p>(Type G sans pictogramme et sans mention de danger)</p>
Critères et méthodes	<p>Règlement (CE) n°440/2008, épreuves d'inflammabilité Méthodes A.9 et A.10</p> <p>Méthode A.9 :</p> <p>a) R12 : $PE \leq 0^\circ\text{C}$ et $T_{eb} \leq 35^\circ\text{C}$ b) R11 : $PE \leq 21^\circ\text{C}$ c) R10 : $21^\circ\text{C} \leq PE \leq 55^\circ\text{C}$</p> <p>Méthode A.10 :</p> <p>a) R11 :</p> <p><u>Substances et préparation non métalliques</u> Vitesse de combustion < 45 s</p> <p><u>Substances et préparation métalliques ou alliages métalliques</u> Vitesse de combustion < 10 min</p>	<p>Règlement CLP (idem TMD), tests des séries C à H du Manuel d'épreuves et de critères ONU</p> <p>Tests du diagramme de décision TMD (annexe I de cette fiche)</p>
	<p>Classification sur la base des résultats d'essais Méthodes d'évaluation différentes</p>	



IV. Classement selon la réglementation des IC

Référence réglementaire : décret 53-578 du 20 mai 1953

Les substances et mélanges auto-réactifs sont pris en compte dans plusieurs rubriques : 1320, 1321⁵ et les rubriques 143X.

1320	Fabrication de substances et préparations explosibles
1321	Emploi et stockage de substances et préparations explosibles
143X	Liquides inflammables

V. Impact potentiel du changement de classification des substances et mélanges auto-réactifs

V.1 Impact des changements de définition des substances et mélanges auto-réactifs

La catégorie de danger physique des substances et mélanges auto-réactifs n'existait pas dans l'arrêté du 20 avril 1994 modifié. Il s'agit donc d'une nouvelle classe dans le règlement CLP avec 7 types de catégories (types A à G) et trois mentions de danger H240 – peut exploser en cas d'échauffement, H241 – peut s'enflammer ou exploser en cas d'échauffement et H242 – peut s'enflammer en cas d'échauffement.

Aussi, l'apparition de cette classe de danger dans le règlement CLP permet une meilleure identification de cette propriété dangereuse.

En effet, les substances et mélanges n'étaient pas identifiés comme « auto-réactifs » dans l'arrêté du 20 avril 1994 modifié, mais pouvaient être soit signalés par leurs dangers d'explosibilité et/ou inflammabilité, soit n'être classés dans aucune catégorie de danger.

V.2 Impact des changements des méthodes d'évaluation des substances et mélanges auto-réactifs

Les changements de méthodes concernent exclusivement l'évaluation du danger d'explosibilité puisque l'inflammabilité des substances et mélanges auto-réactifs n'est pas testée dans le règlement CLP.

On notera deux changements majeurs (qui sont les mêmes que ceux concernant les peroxydes organiques) :

a) Les substances et mélanges auto-réactifs sont soumis à l'épreuve dans leur emballage de transport, puisque ce ne sont plus seulement les propriétés intrinsèques de la substance qui sont prises en compte avec le diagramme de décision du règlement CLP.

Ainsi, par définition, une substance auto-réactive de type C est une substance qui a des propriétés explosives (mais qui, telle qu'emballée, ne peut pas détoner, déflager rapidement, ni exploser sous l'effet de la chaleur). Il est donc raisonnable de penser que cette substance était classée explosible (E ; R2) dans le système préexistant.

⁵ Les rubriques 131X ne sont pas concernés car il s'agit des explosifs.

Le fait de tester la substance auto-réactive dans son emballage de transport avec le règlement CLP fait qu'elle ne présente pas la propriété d'explosibilité. La classification du règlement CLP est donc moins sévère pour ce type de substance auto-réactive et le danger est moins bien identifié notamment vis-à-vis du risque pour l'utilisateur.

Ainsi, des substances auto-réactives de type C, étiquetées (E ; R2) dans le système préexistant, et donc considérées comme des substances explosibles selon l'arrêté du 20 avril 1994 modifié, sont maintenant étiquetées inflammables selon le règlement CLP (voir exemple, paragraphe VI).

b) Les tests de sensibilité à l'impact et à la friction ne sont pas réalisés dans le diagramme de décision du règlement CLP, alors qu'ils l'étaient dans l'arrêté du 20 avril 1994 modifié. Pourtant, cette propriété est bien identifiée dans la définition des substances et mélanges auto-réactifs dans la réglementation TMD (cf. paragraphe II.1).

VI. Exemples

Les modifications introduites par le règlement CLP impliquent qu'il n'existe pas de correspondance entre les phrases de risque R3, R2, R12, R11, R10 de la réglementation CE et les types de danger A à G (et les mentions de danger H240, H241 et H242) du règlement CLP. Le tableau suivant rassemble quelques exemples de substances ou mélanges de la classe des auto-réactifs disponibles dans l'annexe VI du règlement CLP.

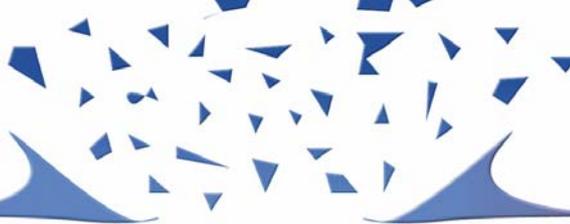
Notre analyse est basée sur le tableau 3.1 de l'annexe VI – Liste des classifications et étiquetages harmonisés des substances dangereuses – du Règlement CE n°1272/2008 du Parlement européen et du Conseil du 16 décembre 2008 relatif à la classification, à l'étiquetage et à l'emballage des substances et des mélanges, modifiant et abrogeant les directives 67/548/CEE et 1999/45/CE et modifiant le règlement (CE) n° 1907/2006.

Produit		Class. selon le règlement CLP, Annexe VI, Tab. 3.1			Class. selon l'annexe I de la directive 67/548/CEE – Règl. CLP, Annexe VI, Tab. 3.2
Nom	N° CAS	Classe de danger et catégorie	Mention de danger	Mention de danger additionnelle	
hydrazine-trinitromethane	-	Explosible div 1.1 (****) Auto-réactif type A	H201 H240	-	E ; R3 O ; R8
3-azidosulfonyl benzoic acid	15980-11-7	Auto-réactif type C (****)	H241	-	E ; R2
4-dimethylamino benzenediazonium 3-carboxy-4-hydroxybenzene sulfonate	-	Auto-réactif type C Note T	H242	-	E ; R2
2,2'-dimethyl-2,2'-azodipropionitrile(ADZN)	78-67-1	Auto-réactif type C Note T	H242	-	E ; R2 F ; R11
2,5-dibutoxy-4-(morpholin-4-yl) benzenediazonium 4-methylbenzene sulfonate	93672-52-7	Auto-réactif type C Note T	H242	-	F ; R11

- R2 : Risque d'explosion par le choc, la friction, le feu ou d'autres sources d'ignition
- R3 : Grand risque d'explosion par le choc, la friction, le feu ou d'autres sources d'ignition
- R8 : Favorise l'inflammation des matières combustibles
- R11 : Facilement inflammable
- H201 : Explosif ; danger d'explosion en masse
- H240 : Peut exploser en cas d'échauffement
- H241 : Peut s'enflammer ou exploser en cas d'échauffement
- H242 : Peut s'enflammer en cas d'échauffement

Notes :

- Cette analyse ne prend en compte que les dangers physico-chimiques, à l'exclusion des dangers pour la santé et/ou pour l'environnement.
- La mention « **** » signifie que la classification correcte selon le critère des dangers physiques n'a pas pu être établie en raison de l'insuffisance de données pour l'application des critères de classification énoncés dans le règlement SGH. L'entrée peut être rangée dans une catégorie différente (y compris supérieure) ou même dans une classe de danger différente de celles qui sont indiquées. La classification correcte est confirmée par des essais. Les entrées comportant des dangers physiques qui doivent être confirmées par des essais sont donc signalées par la référence **** au tableau 3.1.



- La note « T » signifie que la substance peut être commercialisée sous une forme qui ne présente pas les dangers physiques indiqués par la classification dans l'entrée figurant dans la troisième partie. Si les résultats obtenus selon la ou les méthodes prévues par l'annexe I, partie 2, du règlement CLP révèlent que la forme spécifique de la substance commercialisée ne présente pas ce ou ces dangers physiques, la substance est classée conformément au(x) résultat(s) de l'essai ou des essais effectués. Il y a lieu d'indiquer dans la fiche de données de sécurité les informations pertinentes, y compris une référence au(x) méthode(s) d'essai pertinentes.

Remarque :

On trouve également une liste de substances et mélanges auto-réactifs dans **la réglementation liée au transport des marchandises dangereuses⁶**, mais l'harmonisation avec le règlement CLP n'a pas été faite pour toutes les substances.

Par exemple, le 4-nitrosophénol (CAS : 104-91-6) est dans la liste avec le n° ONU 3236 (solide auto-réactif de type D avec régulation de température). Il est aussi dans le tableau 3.1 de l'annexe VI du règlement CLP mais aucun danger physique n'y est identifié.

VII. Synthèse pratique

- **Le règlement CLP introduit une classe de danger relative aux substances et mélanges « auto-réactifs » inexistante dans le système de classification préexistant.** Il permet de les différencier en fonction du niveau de danger, en introduisant 7 catégories de dangers allant du type A à G.
- La procédure de classification du règlement CLP est identique à celle de la réglementation du transport des marchandises dangereuses et est strictement identique à celle des peroxydes organiques.
- Les substances et mélanges considérées comme auto-réactifs dans le règlement CLP pouvaient, soit relever de différentes catégories de dangers physiques dans l'annexe I de l'arrêté du 20 avril 1994 modifié (explosibles ou inflammables), soit ne pas être classés. **Le danger spécifique à ces substances, thermiquement instables et capables de dégager une grande quantité d'énergie lors de leur décomposition (même en l'absence d'oxygène), est donc mieux identifié avec le règlement CLP.**
- **Les méthodes d'évaluation du danger d'explosibilité changent avec le passage de la réglementation CE au règlement CLP (cf. Fiche des substances, mélanges et objets explosibles).** La substance est testée dans son emballage de transport : aussi des substances et mélanges classés explosibles (E ; R2) dans le système préexistant sont susceptibles d'être étiquetés comme substances et mélanges auto-réactifs de type C avec seulement l'étiquette inflammable (sans étiquette d'explosivité).

Le changement de méthode va dans le sens d'une classification moins sévère avec le règlement CLP et d'une perte de l'information (de l'explosibilité) pour l'utilisateur.

⁶ Accord européen relatif au transport international des marchandises dangereuses par route (ADR 2009), partie 2, paragraphe 2.2.41.4

ANNEXE I : Procédure de classification des substances et mélanges auto-réactifs dans le Manuel d'épreuves et de critères relatif à la réglementation du Transport des Marchandises Dangereuses (4^{ème} édition révisée, 2003)

Substances et mélanges autoréactifs

