

Diisocyanates : êtes-vous concerné par la nouvelle obligation réglementaire ?

Webinaire du 25 février 2025 – 45 mn de présentation + 15 mn pour vos questions

Webinaire du réseau Présanse Paca-Corse



Ce webinaire vous est proposé par le réseau Présanse Paca-Corse, qui regroupe 16 services de prévention et de santé au travail interentreprises de Paca et Corse, œuvrant pour 150 000 entreprises et plus d'1 million de salariés du secteur privé.

Retrouvez leurs coordonnées sur www.presanse-pacacorse.org (rubrique « Le Réseau »).

Le contenu de ce webinaire a été réalisé par les services de prévention et de santé au travail :

AISMT13, AIST84 et AMETRA06

Les intervenants

- Laurent MARZIALE

- Ingénieur/Chimiste
(AISMT 13)



- Cosmin PATRASCU

- Ingénieur/Chimiste
(AMETRA06)



- Malika GIRARD

- Toxicologue (AIST 84)



Objectifs de ce webinaire

- Vous informer sur la nouvelle réglementation liée à la manipulation de produits chimiques contenant des **DIISOCYANATES**
- Vous expliquer l'accompagnement proposé par votre SPSTI*

**SPSTI: Service de Prévention en Santé au Travail Interentreprises*

Au programme

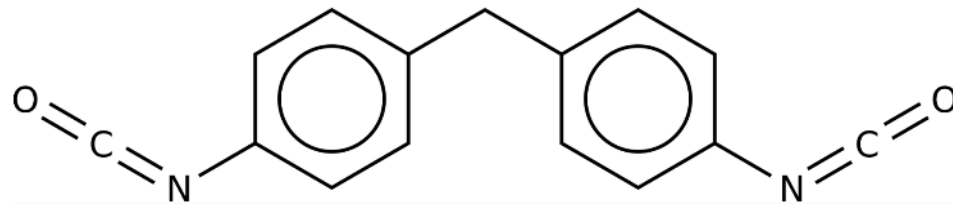
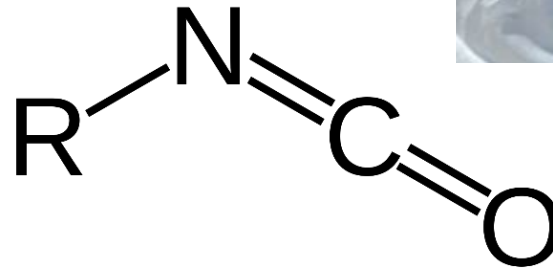
1. Qu'est-ce que les diisocyanates ?
2. Rappels réglementaires
3. Les effets sur la santé
4. Où les trouve-t-on ?
5. Comment les identifier ?
6. Cas pratiques : Quels sont les moyens/mesures de prévention ?
7. Comment votre SPSTI peut-il vous accompagner ?

Qu'est-ce que les diisocyanates ?

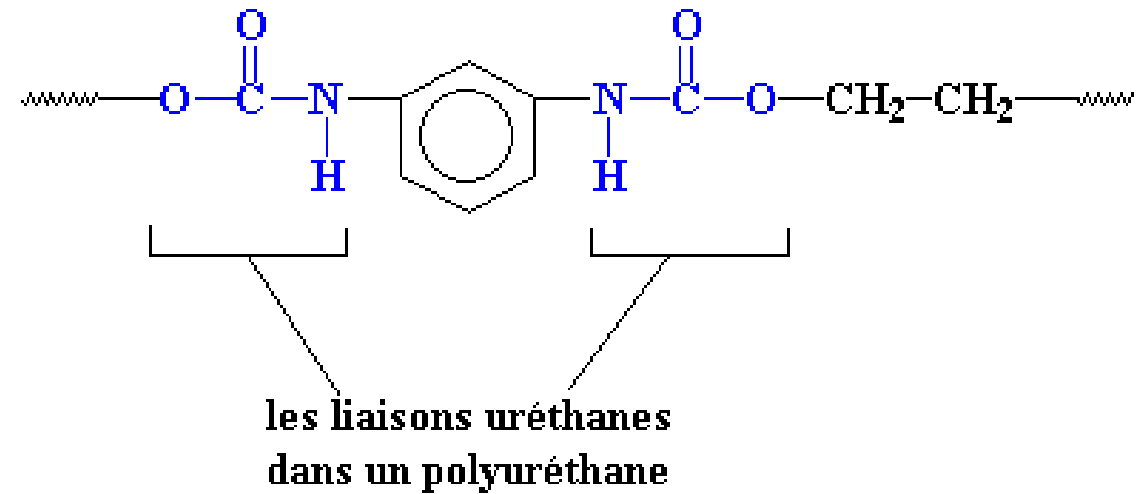
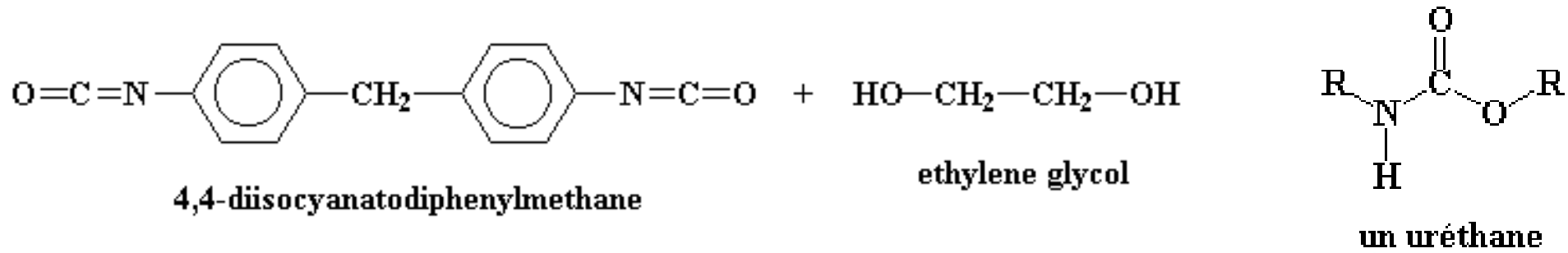
Diisocyanates

- Diisocyanates (isocyanates)

- Substances chimiques
- Polymères
- Résines (PU)
- Fonction



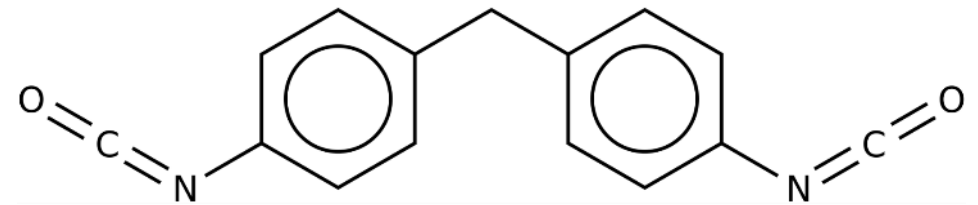
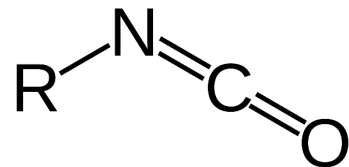
Chimie des PU



Diisocyanates : quoi et où ?

■ Diisocyanates (isocyanates)

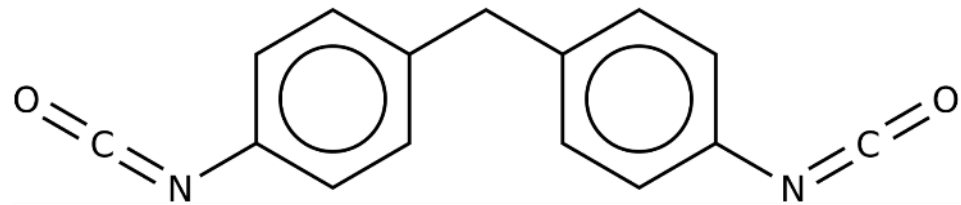
- MDI: 4,4'-methylenediphenyl diisocyanate
- TDI: m-tolyldiene diisocyanate
- HDI: Hexamethylene diisocyanate
- HMDI: 4,4'-methylenedicyclohexyl diisocyanate
- IPDI: 3-isocyanatomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexyl isocyanate



Diisocyanates

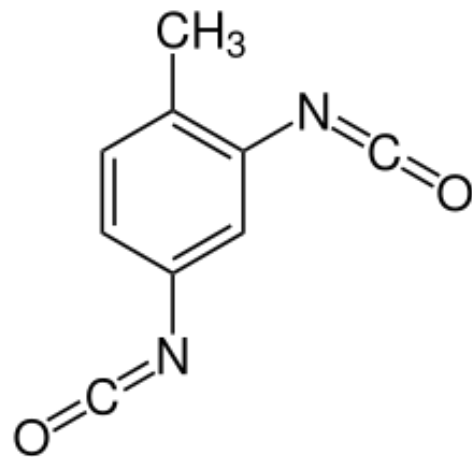
T° Ebullition

Poids moléculaire



MDI 314°C

250 g/mol



TDI 250°C

176g/mol

Rappels réglementaires



- REACH (règlement européen sur l'évaluation et l'autorisation des substances chimiques)
- Annexe XVII – décrit les restrictions d'emploi des substances
- UE 2020/1149 modifie l'Annexe XVII – emploi des diisocyanates

A partir du 24 août 2023

- **Formation obligatoire (tous les 5 ans) pour tout salarié manipulant des produits contenant plus de 0,1% de diisocyanates**
- Par un expert qui doit justifier de compétences en santé et sécurité au travail
- Professionnels et industriels (l'exigence de formation aux diisocyanates préalable à l'utilisation professionnelle sera imprimée sur l'emballage)

VLEP (valeur limite d'exposition professionnelle)

- Concentration des substances dans l'air
- Valeurs réglementaires
- Valeurs à ne surtout pas dépasser

TDI

VLEP 8h = $80 \mu\text{g} / \text{m}^3$

VLEP CT(15 minutes) = $160 \mu\text{g} / \text{m}^3$

Proposition CE 2028– f(isocyanate)

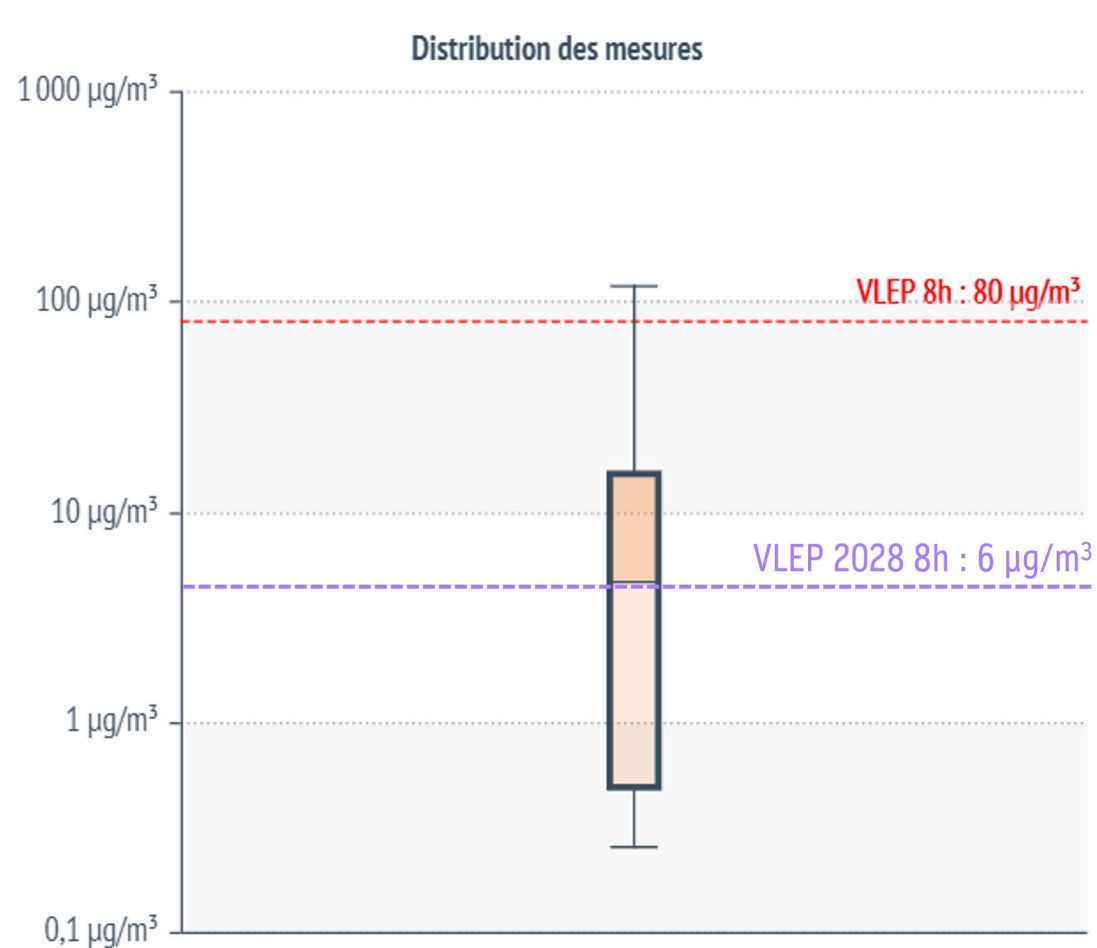
VLEP 8h = $6 \mu\text{g} / \text{m}^3$

VLEP CT(15 minutes) = $12 \mu\text{g} / \text{m}^3$



Exposition professionnelle

- Distribution des concentrations atmosphériques du TDI sur 20 ans



Dangers – Diisocyanates : Exemple MDI



4,4'-DIISOCYANATE DE DIPHÉNYLMÉTHANE

Danger

~~H315 - Provoque une irritation cutanée~~

H317 - Peut provoquer une allergie cutanée

~~H319 - Provoque une sévère irritation des yeux~~

~~H332 - Nocif par inhalation~~

H334 - Peut provoquer des symptômes allergiques ou d'asthme ou des difficultés respiratoires par inhalation

~~H335 - Peut irriter les voies respiratoires~~

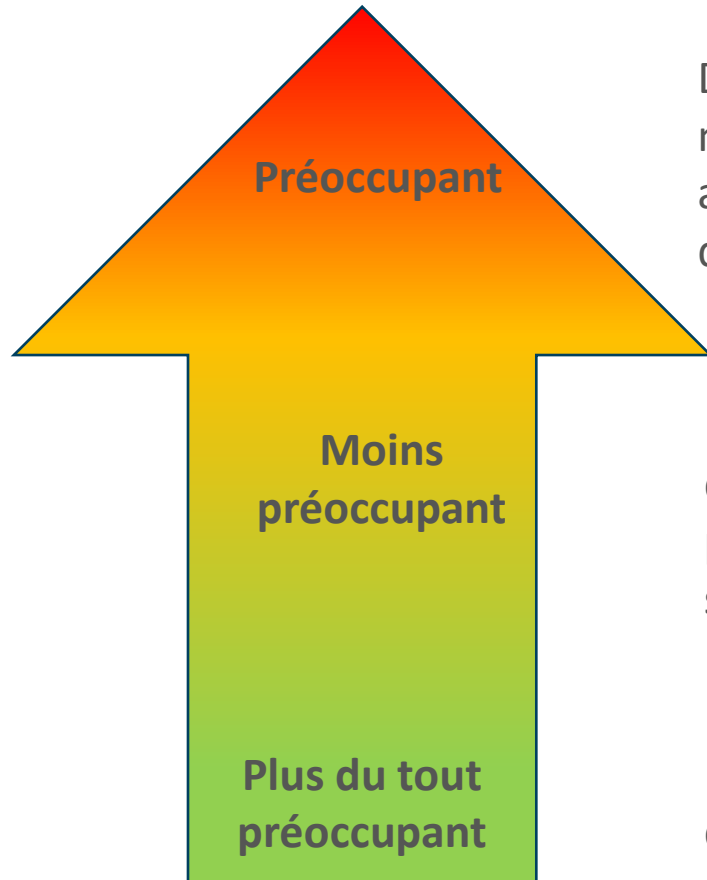
H351 - Susceptible de provoquer le cancer

~~H373 - Risque présumé d'effets graves pour les organes à la suite d'expositions répétées ou d'une exposition prolongée~~

Nota : Les conseils de prudence P sont sélectionnés selon les critères de l'annexe 1 du règlement CE n° 1272/2008.

202-966-0

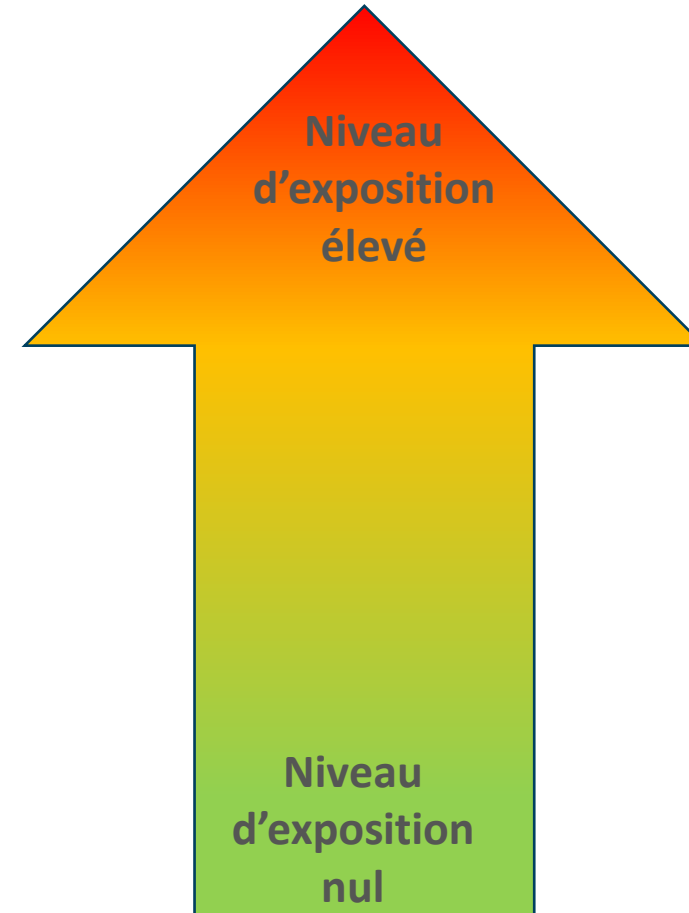
Dangerosité et Expositions



Diisocyanate monomère, non combiné avec une autre molécule (phase d'application)

Produit contenant des diisocyanates en cours de polymérisation (phase de séchage)

Produit contenant des diisocyanates complètement polymérisés (ex: PU sec)



Application par pulvérisation

Application manuelle

Nettoyage et déchets

Mélange de produits

Bidon ouvert

Bidon fermé

Les effets sur la santé

- Irritants puissants de la peau et des muqueuses
- Les diisocyanates sont également de puissants
 - Sensibilisants cutanés (dermatites) - H317
 - Sensibilisants respiratoires (asthme) - H334
- Ils constituent une des principales causes d'asthme professionnel en France.



Les effets sur la santé

Inflammation des yeux et des paupières

- Larmolement, picotements, conjonctivites...

Inflammation du nez et de la gorge

- Toux, brûlures de la gorge, picotement du nez

Syndrome bronchique et pneumopathies

- Toux persistante, glaires, essoufflement

Crises d'asthme +++

- Immédiatement au contact du produit et/ou différées jusque 12h après exposition

Eczéma des mains, et des avant-bras

- Surtout avec des résines bicomposants, rarement avec les mousses PU (sauf si présence de TDI ou MDI)

Maladies Professionnelles reconnues – TMP RG62

TMP= Tableau des Maladies Professionnelles

TMP RG 62 : Affections professionnelles provoquées par les isocyanates organiques

(Affections professionnelles provoquées par les isocyanates organiques : blépharo-conjonctivites, rhinites, syndrome bronchique, eczémas, asthme, pneumopathie interstitielle et pneumopathie d'hypersensibilité)

Travaux exposant à l'inhalation ou à la manipulation d'isocyanates organiques, notamment :

- Fabrication et application de vernis et laques de polyuréthanes, fabrication de fibres synthétiques
- Préparation des mousses polyuréthanes et application de ces mousses à l'état liquide
- Fabrication et utilisation des colles à base de polyuréthanes
- Fabrication et manipulation de peintures contenant des isocyanates organiques

Maladies Professionnelles reconnues – TMP RG62

TMP= Tableau des Maladies Professionnelles

Affections professionnelles provoquées par les isocyanates organiques



- Délai de prise en charge à partir de 3 jours (infections oculaires graves)
- Asthmes : 3000 nouveaux cas annuels en Europe
- Eczémas
- Pneumopathie (30 jours)



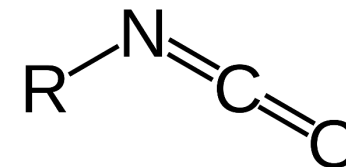
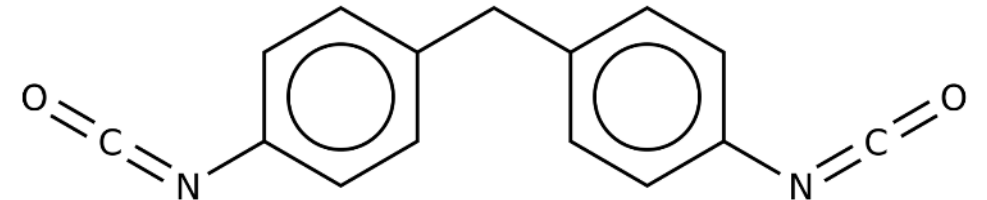
Crédit photo : Malika Girard

Où les trouve-t-on ?

Diisocyanates : où ?

■ Où les trouve-t-on?

- Mastics/Peintures/Vernis
- Mousses/Joint/Revêtements d'étanchéité
- Colles/Adhésifs
- Encres



Diisocyanates : où ?

■ Liste non exhaustive:

- Secteur de l'imprimerie
- Fabrication de peintures, vernis, encres et mastics
- Agence de publicité
- Enseignement
- Travaux vitrerie, maçonnerie (BTP)
- Fabrication de chaussures
- Nautisme
- Automobile
- ...



Quels sont les 3 « principaux » diisocyanates rencontrés ?

Diisocyanate-4,4' de diphénylméthane (MDI):

Le MDI est commercialisé sous la forme d'un liquide.

Le MDI est utilisé dans la fabrication de mousses de polyuréthane de structure rigide, d'élastomères, d'agents liants pour le bois, peintures, enduits, de moules dans les fonderies et de certaines colles.

Diisocyanate de toluène (mélange d'isomères) (TDI):

Un mélange d'isomères de 2,4-TDI et de 2,6-TDI le plus souvent utilisé pour la production de la mousse de polyuréthane flexible. Il entre également, mais de façon moins courante, dans la composition de vernis.

Diisocyanate d'hexaméthylène (HDI):

Le mélange commercial, fréquemment utilisé comme réactif dans de nombreuses formulations de revêtements et de peintures.

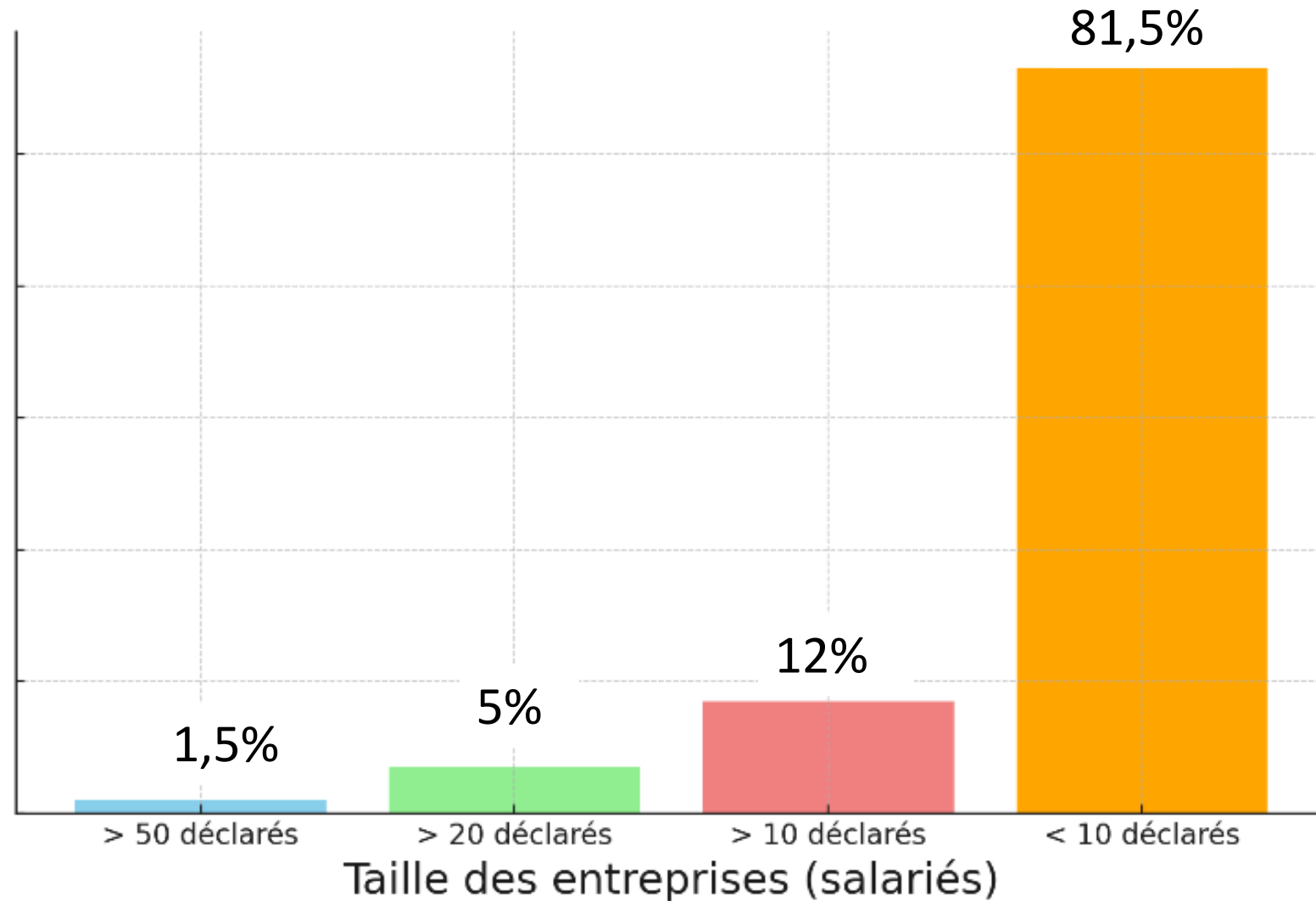
Le HDI entre essentiellement dans la composition de revêtements pour véhicules (apprêts, peintures, durcisseurs...), dans les vernis et les revêtements de type polyuréthane.

Procédé de mise en œuvre se fait fréquemment par pulvérisation.

Quelles sont les substances chimiques principales rencontrées ?

Substances CMR de cat.2 et Ss/Sr*	Substances Ss/Sr	Substances CMR de cat.1A/1B et Ss/Sr
2,2'-methylenediphenyl diisocyanate Numéro CAS : 2536-05-2 Numéro CE : 219-799-4 ok	Diisocyanate de 4,4'-dicyclohexylméthanedioyle Numéro CAS : 5124-30-1 Numéro CE : 225-863-2	4,4'-diaminodiphénylméthane Numéro CAS : 101-77-9 Numéro CE : 202-974-4
2,4-tdi, 2,4-diisocyanate de toluylène, diisocyanate de 4-méthyl-m-phénylène Numéro CAS : 584-84-9 Numéro CE : 209-544-5 ok	Diisocyanate d'hexaméthylène ou HDI Numéro CAS : 822-06-0 Numéro CE : 212-485-8 ok	
2,6-tdi, 2,6-diisocyanate de toluylène, diisocyanate de 2-méthyl-m-phénylène Numéro CAS : 91-08-7 Numéro CE : 202-039-0	Isocyanate de 3-isocyanatométhyl-3,5,5-triméthylcyclohexyle Numéro CAS : 4098-71-9 Numéro CE : 223-861-6 ok	
4,4'-methylenediphenyl diisocyanate Numéro CAS : 101-68-8 Numéro CE : 202-966-0 ok	En général : TDI (CAS 26471-62-5) est un mélange d'isomères suivants: (80% CAS 584-84-9) + (20% CAS 91-08-7)	
Methylenediphenyl diisocyanate ou MDI +++ Numéro CAS : 26447-40-5 Numéro CE : 247-714-0 ok	MDI (CAS 26447-40-5) est un mélange d'isomères suivants: (98% CAS 101-68-8) + (2% CAS 5873-54-1) + (0,5% CAS 2536-05-2)	
O-(p-isocyanatobenzyl)phenyl isocyanate Numéro CAS : 5873-54-1 Numéro CE : 227-534-9 ok	HDI (CAS 822-06-0) est principalement utilisé comme matière première.	
Tdi, diisocyanate de m-tolylidène, diisocyanate de toluylène ou TDI Numéro CAS : 26471-62-5 Numéro CE : 247-722-4 ok	(représentant environ 94% de la quantité totale d'isocyanates fabriquée ou importée en Europe!) *Ss : sensibilisant cutané / Sr : sensibilisant respiratoire	

Identifier les secteurs et les salariés concernés



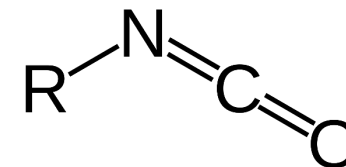
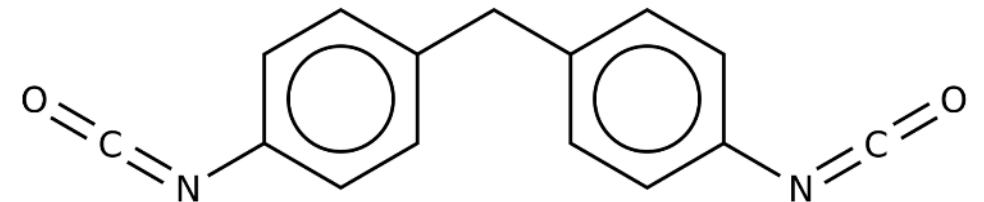
Diisocyanates : Numéro CAS

CAS= Chemical Abstract Substance



■ Diisocyanates (isocyanates)

- MDI: [101-68-8](#)
- TDI: [26471-62-5](#)
- HDI: [822-06-0](#)
- HMDI: [5124-30-1](#)
- IPDI: [4098-71-9](#)



Identification des diisocyanates

FDS

Nom du produit: KÉROSÈNE
Date de révision: 28 Juin 2015
Page 1 de 14

FICHES DE DONNÉES DE SÉCURITÉ

SECTION 1 IDENTIFICATION


PRODUIT
Nom du produit: (Voir la rubrique 16 pour les synonymes) KÉROSÈNE
Description du produit: Hydrocarbures et additifs
Numéro SDS: 4569
Code de produit: 101000
Emploi prévu: Carburant

IDENTIFICATION DE LA SOCIÉTÉ
Fournisseur: PÉTROLIÈRE IMPÉRIALE, Secteur Aval
P.O. Box 2481, Station M
Calgary, ALBERTA T2P 3M9 Canada
Numéro de téléphone 24 h/24: 1-866-232-9963
Téléphone d'urgence - Transports: 1-866-232-9963
Données techniques sur le produit: 1-800-388-3163
Personne à contacter chez le fournisseur: 1-800-567-3776

SECTION 2 IDENTIFICATION DES DANGERS

Cette matière est considérée dangereuse en vertu des directives réglementaires.
Ce produit a été classé en vertu des critères de danger du Règlement sur les produits contrôlés ESAO/2015-2017 et la FDS contient tous les renseignements requis par le Règlement sur les produits contrôlés ESAO/2015-2017.

CLASSIFICATION:
Liquides inflammables — catégorie 3
Irritation cutanée — catégorie 2
Toxicité pour certains organes cibles — exposition unique (système nerveux central) — catégorie 3
Danger par aspiration — catégorie 1

ÉTIQUETTE:
Pictogramme:


Section 3. Nr. CAS

- Terme « ...diisocyanate... »
- Nr. CAS
- Site Web ECHA
 - <https://echa.europa.eu/fr/information-on-chemicals>

- Votre SPSTI peut vous aider dans cette identification
 - FDS à jour (Recommandation date de révision moins de 3 ans !)
 - Identification des Diisocyanates
 - Interprétation du niveau des connaissances

Identifier ou repérer les diisocyanates

■ ANALYSE DE VOS FICHES DE DONNÉES SÉCURITÉ

■ Exemple:

MOUSSE MONTAGE PU 500ML - MANUELLE	Würth France	0892 500 100	9016-87-9 101-68-8 +5 substances	9016-87-9 85535-85-9	CMR GHS02 GHS07 GHS09
4,4'-methylenediphenyl diisocyanate; D... METHYLENE DIPHENYL DIISOCYANATE					10 % ≤ x < 20 %
101-68-8 Index CE REACH UE OMS VLEP STOT SE STOT RE C Sr Ss					
Diphénylméthane diisocyanate,					20 % ≤ x < 30 %
9016-87-9 STOT SE STOT RE C Sr Ss					

Resp. Sens. 1A

H334 - Peut provoquer des symptômes allergiques ou d'asthme ou des difficultés respiratoires par inhalation



STOT RE 2

H373 - Risque présumé d'effets graves pour les organes {1} à la suite d'expositions répétées ou d'une exposition prolongée {2}



Imprimerie XXX

- Technologie
 - Offset
 - Flexographie
- Encres:
 - Solvantés - acryliques
 - Photoréticulables - **polyurethane**
- Exposition:
 - Maintenance
 - Nettoyage
 - Alimentation
 - Déchets

- Pathologies
 - Eczéma sur la main
 - Test épicutané positif (MDA)
- Diisocyanates ?
 - Diisocyanate de diphényléméthane (MDI)



Dès que le vent soufflera....

- TPE – Code NAF 3012Z (Construction de bateaux de plaisance)
- Activité : Construction et réparation de bateau type « pointu »
- Produits utilisés:
 - Base durcisseur
 - Solvants (pour le nettoyage des outils)
 - Apprêt
 - Peintures, vernis
 - Colles, joints d'étanchéité
 - Aérosol
 - ...
- Évaluation a porté sur 55 produits chimiques
 - 8/55 produits chimiques contiennent des diisocyanates
 - HDI, MDI, TDI



Moyens et mesures de prévention

■ En général :

- Analyser la composition chimique des produits chimiques via les FDS
- Substitution (Recommandation)
- Adapter les procédés pour limiter l'émission de vapeurs et d'aérosols
- Réduire le temps d'exposition
- Signaler les zones où sont utilisées les diisocyanates
- Formation obligatoire sur la manipulation sécurisée des diisocyanates
- Port obligatoire EPI
 - Gants de protection (préférable butyle), lunette de sécurité ou écran facial, masque de protection respiratoire A2P2 a minima (ou masque à ventilation assistée)...
 - Se laver les mains

Comment votre SPSTI peut-il vous accompagner ?

Comment votre SPSTI peut-il vous accompagner ?

- Votre SPSTI peut :
 - Identifier les adhérents concernés via les bases de données propres à chaque SPSTI
 - Informer les adhérents concernés
- Adapter le suivi de santé des salariés en cas d'exposition aux diisocyanates
- Obligation des entreprises de nous transmettre les FDS pour :
 - Accompagner sur l'analyse des FDS et identification des diisocyanates
 - Accompagner à l'évaluation du risque chimique
 - Définir les actions de prévention à mettre en place
- **RAPPROCHEZ-VOUS DE VOTRE SPSTI POUR LES OUTILS MIS À VOTRE DISPOSITION**
- Formation par certains SPSTI via un « référent » sur les diisocyanates (voir site SPSTI pour formation des salariés concernés...)

Exemple de formation obligatoire aux diisocyanates

- Les 3 niveaux de formation proposés :

La restriction REACH sur les diisocyanates définit 3 niveaux de formation différents :

Formation avancée de niveau
III

Formation intermédiaire de
niveau II

Formation générale de niveau I

Conclusion

- Votre SPSTI peut ainsi :
 - Identifier les diisocyanates.
 - Accompagner à la prévention du risque chimique (les diisocyanates).
 - Certains SPSTI peuvent former vos salariés/encadrants sur la manipulation « en sécurité » des diisocyanates.

N'hésitez pas à vous rapprocher de votre SPSTI !

Retrouvez replay et support sur notre site web !

- www.presanse-pacacorse.org
- Rubrique « Ressources », filtre « Type de document/Webinaire »

The screenshot displays the website's navigation bar with the 'Ressources' menu item highlighted in blue and enclosed in a red box. Below the navigation bar, the breadcrumb trail reads 'Accueil > Ressources'. The main heading is 'Ressources' with '11 résultats' below it. A grid of 10 webinar replay cards is shown, each with a thumbnail, title, and date. On the right side, there is a search filter panel titled 'Filtres de recherche' with a 'Nouvelle recherche' button. The 'Type de document' filter is expanded and highlighted with a red box, showing 'Webinaire - Replay et support PDF' with a count of 11. Other filters include 'Recherche libre', 'Public' (Employeurs: 3, Employeurs et salariés: 8), and 'Date de publication'.

Posez vos questions !

15 minutes de questions/réponses

Retrouvez-nous sur



présanse

PRÉVENTION ET SANTÉ AU TRAVAIL

PROVENCE-ALPES-CÔTE D'AZUR-CORSE

www.presanse-pacacorse.org

Merci de votre attention !