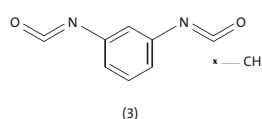
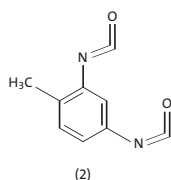
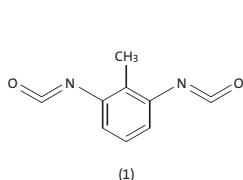


FICHE TOXICOLOGIQUE

FT 46

Diisocyanate de toluylène

Note établie par les services techniques et médicaux de l'INRS
(N. Bonnard, M. Falcy, S. Miraval, V. Niot, J.-C. Protois)



(1) : 2,6-diisocyanate de toluylène

(2) : 2,4-diisocyanate de toluylène

(3) : diisocyanate de toluylène

Numéros CAS

91-08-7 (1)

584-84-9 (2)

26471-62-5 (3)

Numéros CE (EINECS)

202-039-0 (1)

209-544-5 (2)

247-722-4 (3)

Numéro Index

615-006-00-4 (1 à 3)

Synonymes

2,6-TDI (1)

diisocyanate de 2-méthyl-m-phénylène (1)

2,4-TDI (2)

diisocyanate de 4-méthyl-m-phénylène (2)

TDI (3)

diisocyanate de m-tolyldène (3)

CARACTÉRISTIQUES

Le diisocyanate de toluylène ou TDI se présente généralement sous forme d'un mélange renfermant 80% de 2,4-diisocyanate de toluylène et 20% de 2,6-diisocyanate de toluylène.

Cette fiche traite essentiellement de ce mélange 80/20 de 2,4-TDI/2,6-TDI.

UTILISATIONS [3, 4]

Le TDI est une matière première principalement utilisée dans la fabrication de mousses polyuréthanes rigides ou flexibles. Il s'utilise également pour la fabrication d'autres produits polyuréthanes tels les adhésifs, les élastomères et matières plastiques, les peintures et les enduits.

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES [1, 3, 4]

Le TDI (ainsi que chaque isomère) se présente sous la forme d'un liquide incolore ou jaune pâle d'odeur piquante et pénétrante détectable à de faibles concentrations (de l'ordre de 1 ppm).

Il est pratiquement insoluble dans l'eau qui le décompose mais est soluble dans de nombreux solvants organiques : acétone, hydrocarbures benzéniques et chlorés.

Les principales caractéristiques physiques du TDI, du 2,4-TDI et du 2,6-TDI sont les suivantes.



T+ - Très toxique

DIISOCYANATE DE TOLUYLÈNE (mélange d'isomères)

R 26 - Très toxique par inhalation.

R 36/37/38 - Irritant pour les yeux, les voies respiratoires et la peau.

R 40 - Effet cancérigène suspecté - preuves insuffisantes.

R 42/43 - Peut entraîner une sensibilisation par inhalation et par contact avec la peau.

R 52/53 - Nocif pour les organismes aquatiques, peut entraîner des effets néfastes à long terme pour l'environnement aquatique.

S 23 - Ne pas respirer les gaz/fumées/vapeurs/aérosols.

S 36/37 - Porter un vêtement de protection et des gants appropriés.

S 45 - En cas d'accident ou de malaise, consulter immédiatement un médecin (si possible lui montrer l'étiquette).

S 61 - Éviter le rejet dans l'environnement. Consulter les instructions spéciales/la fiche de données de sécurité.

247-722-4 - Étiquetage CE.

Masse molaire	174,16
Points de solidification	TDI : 10 à 14 °C 2,4-TDI : 19,5 à 21,5 °C 2,6-TDI : 18,3 °C
Point d'ébullition	250 °C (TDI et 2,6-TDI)
Densité (D ₄ ²⁰)	1,22 (TDI et isomères)
Densité de vapeur (air = 1)	6 (TDI et isomères)
Tensions de vapeur	TDI : 1,3 à 2 Pa à 20 °C 2,4-TDI : 1,3 Pa à 20 °C 2,6-TDI : 2 Pa à 20 °C
Point d'éclair	127 °C en coupelle fermée (TDI et isomères)
Température d'auto-inflammation	> 600 °C (TDI et isomères)
Limites d'explosivité (% en volume dans l'air)	
limite inférieure	0,9 (2,4-TDI)
limite supérieure	9,5 (2,4-TDI)

À 25 °C et 101,3 kPa, 1 ppm = 7,12 mg/m³.

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES [1, 3, 4]

Le TDI se décompose rapidement vers 275 °C avec émission de vapeurs toxiques d'oxyde d'azote.

Il s'hydrolyse au contact de l'eau avec formation de polyurées solides et insolubles, et de dioxyde de carbone gazeux pouvant conduire à une surpression dans les récipients fermés.

Les acides, alcools, amines et les bases (soude par exemple) réagissent facilement avec le TDI ; cette réaction s'accompagne d'une augmentation de température. Elle peut être violente à des températures élevées.

Le TDI liquide peut attaquer certains types de plastique et de caoutchouc.

Récipients de stockage [1]

Le stockage du TDI doit s'effectuer dans des récipients en acier inoxydable ou doux avec un revêtement approprié.

Le contact avec le cuivre et ses alliages ou avec des surfaces galvanisées doit être évité.

VALEURS LIMITES D'EXPOSITION PROFESSIONNELLE

Des valeurs limites indicatives de moyenne d'exposition pondérée (8 h/j, 40 h/sem.) et des valeurs limites indicatives d'exposition à court terme (15 min au maximum) dans l'air des locaux de travail ont été établies pour le TDI et ses isomères :

- France :
Pour le TDI : • 0,08 mg/m³ soit 0,01 ppm (VME) ;
• 0,16 mg/m³ soit 0,02 ppm (pour une durée de 5 minutes) (VLE).
- États-Unis (ACGIH) :
Pour les 2,4-TDI, 2,6-TDI et TDI : 0,005 ppm (TLV-TWA) ;
0,02 ppm (TLV-STEL).

MÉTHODES DE DÉTECTION ET DE DÉTERMINATION DANS L'AIR [25 à 29]

Prélèvement par barbotage de l'air à analyser dans une solution solvantée de 1-(2-méthoxyphényl)pipérazine) ou

pompage de l'atmosphère sur filtre de quartz en cassette imprégné du même réactif.

Analyse par chromatographie liquide de partage ou en phase inverse, détection UV ou électrochimique.

RISQUES

RISQUES D'INCENDIE [1, 2]

Le TDI est un produit peu inflammable (point éclair en coupelle fermée de 127 °C).

En cas d'incendie, les agents d'extinction préconisés sont le dioxyde de carbone, les poudres chimiques et les mousses spéciales. L'eau ne peut être utilisée que si elle est pulvérisée en quantité importante.

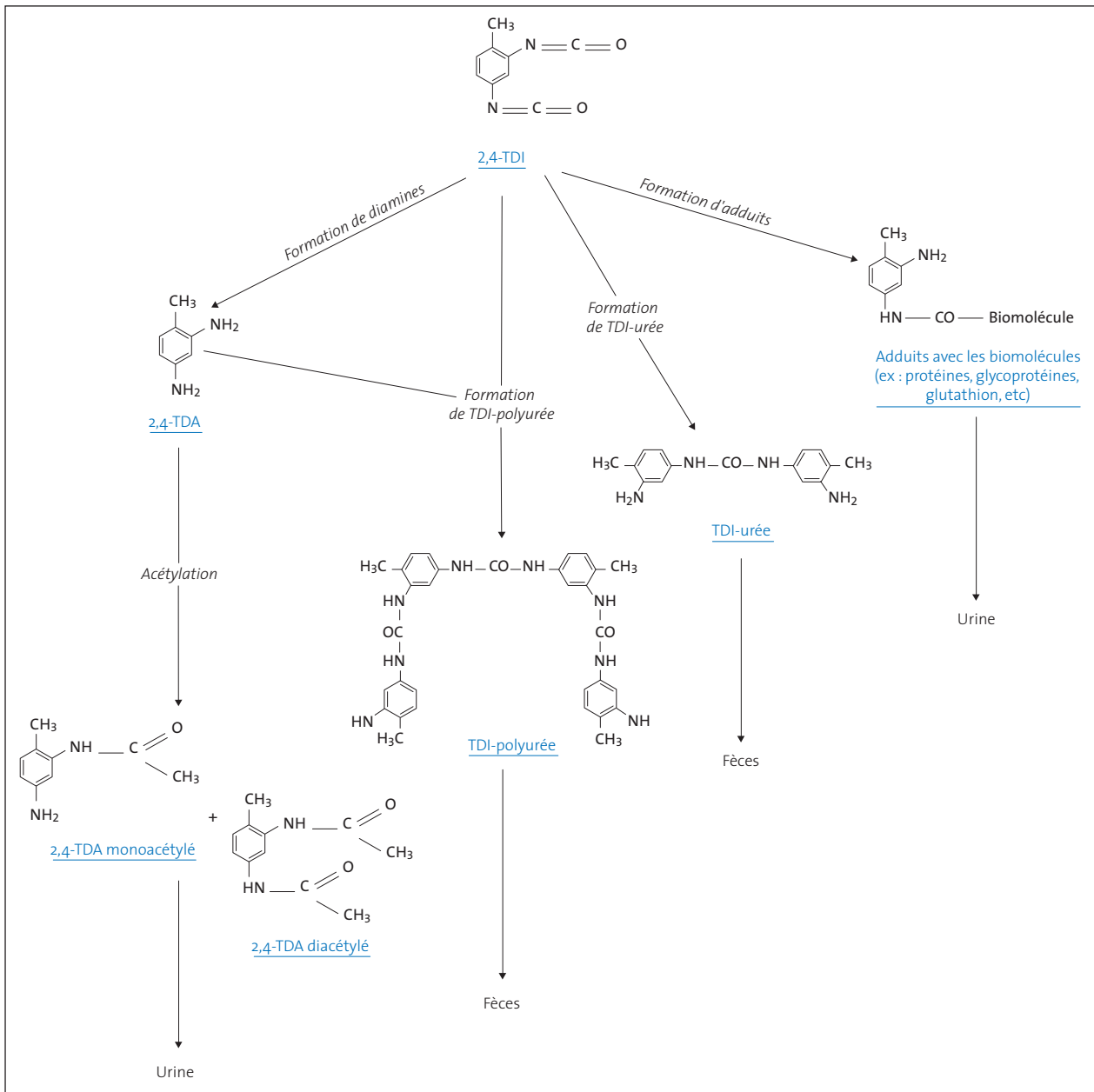
En raison de la toxicité des fumées émises lors de la combustion du TDI (oxydes d'azote et de carbone, traces d'acide cyanhydrique,...), les intervenants, qualifiés et informés, seront équipés d'appareils de protection respiratoire autonomes isolants et de combinaisons de protection spéciales.

PATHOLOGIE – TOXICOLOGIE

Toxicocinétique – Métabolisme [5, 8, 10]

Le TDI est principalement absorbé par la voie respiratoire. La majorité du TDI est conjuguée aux biomolécules de l'organisme tandis que le TDI resté libre est métabolisé en toluène diamine (TDA). Les TDI conjugués, les TDA et leurs produits acétylés sont excrétés dans les urines et les fèces.

Dans le milieu professionnel, les travailleurs sont exposés au TDI principalement par la voie respiratoire ; l'exposition par voie cutanée reste possible bien que le TDI soit peu absorbé par la peau. Après absorption, la grande majorité du TDI se combine facilement avec différentes macromolécules de l'organisme (dont les protéines), produisant ainsi des adduits qui vont rejoindre la circulation sanguine. Le TDI restant peut subir une hydrolyse acide et former les métabolites suivants : 2,4-toluène diamine (2,4-TDA) dans le cas de l'isomère 2,4-TDI, et 2,6-toluène



Métabolisme du 2,4-TDI (modifié d'après [5])

diamine (2,6-TDA) dans le cas de l'isomère 2,6-TDI. Ceux-ci peuvent ensuite être acétylés ou bien réagir avec des molécules de TDI libres et former ainsi des polyuréas.

La voie fécale est la principale voie d'excrétion chez des rats exposés au 2,4-TDI marqué au carbone 14 par la voie orale ou par inhalation. Les TDI et les TDA sous forme de conjugués sont détectés dans l'urine qui constitue la seconde voie d'élimination.

Surveillance biologique de l'exposition [24]

Le dosage des TDA (après hydrolyse) dans le plasma en fin de poste de travail reflète l'exposition cumulée des semaines précédentes. Pour une exposition à 5 ppb de TDI (lors de l'utilisation de TDI), les concentrations plasmatiques de 2,4-TDA (dans les 4 dernières heures du poste) sont de 79 µg/l et de 104 µg/l pour le 2,6-TDA.

Le dosage des TDA dans les urines recueillies pendant les 4 heures suivant la fin du poste serait le meilleur reflet de l'exposition du jour même. Dans une usine de production de mousse de polyuréthane, pour une exposition

moyenne au TDI de l'ordre de la VME (10 ppb = 70 µg/m³) et une médiane à 21 µg/m³, des concentrations urinaires de TDA totale en fin de poste de travail avoisinent les 20 µg/g de créatinine (6,5 à 31 µg/g de créatinine). Pour une exposition moyenne à 5 ppb (35 µg/m³) de TDI et une médiane à 6 µg/m³, chez des travailleurs d'usine utilisant du TDI, les concentrations de 2,4-TDA urinaires sont de l'ordre de 65 µg/l et de 97 µg/l pour le 2,6-TDA, sur les urines des 4 dernières heures du poste.

Chez les sujets non professionnellement exposés, la médiane du 2,4-TDA et du 2,6-TDA urinaire et plasmatique est en dessous de la limite de détection de 0,1 µg/l.

Toxicité expérimentale

Aiguë [5 à 8, 10, 14]

Le TDI est très toxique par inhalation. Il est irritant pour les voies respiratoires, la peau et les yeux, et peut entraîner une sensibilisation par inhalation et par contact avec la peau.

La toxicité aiguë du TDI est résumée dans le tableau suivant. La mortalité est causée par des œdèmes pulmonaires et des hémorragies.

Voie	Espèce	DL50 ou CL50 (4 h)
Orale	Rat	4 000-6 000 mg/kg
	Souris	4 000-6 000 mg/kg
Cutanée	Lapin	10 000 mg/kg
Respiratoire (aérosol)	Rat	0,1 mg/l (14 ppm)
	Souris	0,07 mg/l (10 ppm)
	Lapin	0,08 mg/l (11 ppm)
	Cochon d'Inde	0,09 mg/l (13 ppm)

Le TDI administré par la voie orale chez des rats produit des lésions au niveau du tractus gastro-intestinal et du foie, léthargies et diarrhées. Des cristaux blancs dans l'estomac et une coloration rouge foncé des poumons sont observés à la nécropsie.

Une exposition au TDI par la voie respiratoire chez des rats et des souris produit salivation, larmolement, atteinte de l'état général et létalité.

Chez le lapin, une seule application cutanée de TDI (de 2,5 à 9,4 g/kg) provoque des symptômes d'irritation (érythème, œdème, puis nécrose) réversibles dans les 14 jours suivant l'exposition.

Des tests d'irritation oculaire effectués chez le lapin démontrent des effets modérés à forts pour le TDI (opacité cornéenne réversible en 7 jours ou 30 jours chez quelques animaux, injection de l'iris réversible en 7-8 jours et conjonctivite avec écoulement purulent persistant pendant 18-20 jours chez quelques animaux).

De même, le test de maximalisation de Magnusson et Kligman effectué chez le cochon d'Inde, révèle pour l'isomère 2,4-TDI des effets sensibilisants cutanés modérés à forts.

Des tests de sensibilisation respiratoire réalisés chez le cochon d'Inde montrent une production d'anticorps à partir de 0,25 ppm de TDI inhalé pendant 5 jours. À partir de 3 ppm, on observe une hyperréactivité bronchique à l'histamine ainsi qu'une obstruction bronchique persistante.

Subchronique et chronique [6, 8, 9, 11, 14]

Une exposition répétée au TDI provoque des effets sévères au niveau des voies respiratoires.

Voie respiratoire

Une exposition subaiguë de 3 semaines (6 h/j, 5 j/sem.) produit chez des rats une légère irritation des voies nasales à 0,24 ppm et une perte de poids, des changements progressifs de la fonction pulmonaire et quelques morts à 2,83 ppm. L'examen histopathologique montre des lésions de l'épithélium du tractus respiratoire. À partir de 5 ppm et pendant 1 mois, 6 heures par jour, le TDI provoque la mort de tous les rats exposés, due à un blocage de la respiration par du tissu muqueux détaché des bronches et de la trachée. Une exposition plus longue au TDI (0,1 ppm, 6 h/j, une fois par sem., 38 sem.) produit la survenue de pneumopathie, trachéite et bronchite. Une exposition chronique de 2 ans (6 h/j, 5 j/sem., 0,05 et 0,15 ppm) entraîne une augmentation dépendante de la dose des

rhinites nécrotiques ou chroniques et des effets sur le tractus respiratoire inférieur (pneumonie interstitielle, bronchite catarrhale) chez les souris, ainsi qu'une augmentation du taux de mortalité à toutes les doses chez les souris femelles. Les rats exposés présentent des effets mineurs: diminution du gain de poids et rhinite chronique.

Les effets sont également sévères chez le cochon d'Inde exposé pendant un mois à plus de 35 ppm de TDI (réactions asthmatiques au cours des premières inhalations, puis dyspnée continue jusqu'à la fin de l'étude, survenue de bronchiolite oblitérante, pneumonie et emphysème avec peu de guérison) et chez le chien (1,5 ppm, 30-120 min/j, 4 mois): larmolement, toux, agitation, inflammation de la trachée et des grosses bronches, et hypersécrétion de mucus épais dans les bronches et les bronchioles.

Voie orale

L'administration de TDI par gavage pendant 14 jours entraîne chez le rat une diminution du gain de poids à partir de 60 mg/kg/j. Des bronchopneumonies sont observées chez des rats exposés pendant 13 semaines à partir de 240 mg/kg/j de TDI, avec une plus forte incidence chez les mâles, mais également lors d'une étude chronique de 2 ans (voir la partie *Cancérogenèse*).

Génotoxicité [6, 8, 9, 10, 14]

Différents essais in vitro montrent des résultats positifs, tandis que des tests menés in vivo sont négatifs. Des auteurs expliquent cette différence par la formation probable de TDA dans le milieu d'incubation des cellules.

Deux études (dont une du NTP) ont montré que le TDI produit une augmentation des mutations dépendante de la dose chez plusieurs souches de *Salmonella typhimurium* (TA 98, TA 100 et TA 1538) en présence d'un système d'activation métabolique. De plus, les deux isomères 2,4-TDI et 2,6-TDI testés isolément montrent des effets mutagènes in vitro dans le test de mutation ponctuelle au locus tk sur cellules L5178Y (cellules de lymphome de souris). Le TDI provoque également des effets mutagènes dans le test de mutation létale récessive liée au sexe chez *Drosophila melanogaster*.

Le TDI produit des cassures de l'ADN in vitro et des aberrations chromosomiques dans des cellules humaines, mais ni échange de chromatides sœurs (SCE) ni transformation cellulaire. Ces tests se révèlent tous négatifs dans des cellules de rongeurs.

In vivo, l'administration de TDI par la voie respiratoire chez des rats et des souris pendant 4 semaines n'induit pas une augmentation significative des micronoyaux. Elle ne provoque pas non plus de synthèse non programmée de l'ADN chez le rat après 4 heures d'exposition au TDI.

Cancérogenèse [9, 11]

Le TDI montre des effets cancérigènes chez les rongeurs lorsqu'il est administré par la voie orale. Il est classé cancérigène catégorie 3, R 40 par l'Union européenne et dans le groupe 2B par le CIRC (IARC).

Des études de toxicité chronique sur deux ans ont été effectuées chez des rongeurs recevant du TDI par voie orale aux doses quotidiennes théoriques de 30, 60, 120 et 240 mg/kg (doses estimées correspondantes: 23, 49, 108 et 202 mg/kg). Une incidence significative de fibromes sous-cutanés et/ou de fibrosarcomes et d'adénomes des

cellules acineuses pancréatiques est observée chez les rats mâles pour la dose de 49 mg/kg tandis que les femelles (49-108 mg/kg de TDI) présentent une augmentation de l'incidence de fibroadénomes de la glande mammaire et d'adénomes des cellules des îlots de Langerhans pancréatiques. Le TDA, produit d'hydrolyse du TDI, induit les mêmes types de tumeurs. Chez les souris femelles traitées avec 49 et 108 mg/kg de TDI, une augmentation des incidences d'hémangiomes (de la rate et des tissus sous-cutanés) et d'hémangiosarcomes (du foie, des ovaires et du péritoine) (combinés) ainsi que d'adénomes hépatocellulaires est notée. Aucune augmentation d'incidence de tumeurs n'est observée chez les mâles aux plus fortes concentrations, probablement en raison du faible nombre de survivants.

Aucun effet cancérigène n'est observé chez le rat et la souris exposés par inhalation au TDI (0-0,05-0,15 ppm), 6 h/j, 5 fois par semaine, pendant 2 ans.

Effets sur la reproduction [12, 13]

Le TDI ne provoque pas d'effets sur la fertilité et le développement chez le rat.

Les effets du TDI sur la fertilité ont été évalués lors d'une étude effectuée sur deux générations de rats exposés par inhalation (6 h/j, 5 j/sem., 10 sem. puis 7 j/sem. après accouplement) à des vapeurs de TDI (0,02-0,08-0,3 ppm). Des diminutions du poids corporel ainsi que le développement de rhinites sont décrits chez les parents des deux générations. Cependant, aucun effet sur la fertilité, ni de pathologie au niveau des organes reproducteurs, ni d'effets sur la gestation ou sur la lactation, ne sont observés. Seule une diminution du poids corporel et du gain de poids apparaît au cours de la lactation dans la génération F2 pour des concentrations de TDI de 0,08 et de 0,3 ppm.

Lors d'une étude de développement chez des rats femelles gravides exposées à des vapeurs de TDI (0,02-0,1-0,5 ppm, 6 h/j, jours 6-15 de la gestation), une diminution du poids corporel et de la consommation alimentaire, ainsi qu'une respiration difficile et des sécrétions nasales sont observées à la plus forte concentration. Cependant, l'exposition au TDI ne provoque pas de perte pré- ou post-implantatoires ni de changement du sex ratio et du poids fœtal, ni d'augmentation de malformations et de variations.

Toxicité sur l'homme

Le TDI est le diisocyanate le plus dangereux rencontré en milieu professionnel en raison de sa grande volatilité. Il peut pénétrer dans les voies respiratoires sous forme de vapeurs (à température ambiante ou quand il est chauffé) ou d'aérosols (quand il est pulvérisé).

Aiguë [3, 7, 15 à 17]

L'exposition brève et massive aux vapeurs ou aérosols de TDI provoque des manifestations toxiques, qui peuvent être collectives, susceptibles de n'apparaître qu'après un délai de quelques heures, et dont la gravité est fonction de la concentration atmosphérique du produit; il peut s'agir de:

- signes d'irritation parfois sévères des muqueuses oculaires (conjonctivite, kératite), des voies aériennes supérieures (rhinite, pharyngite), parfois digestive (brûlures oesophagiennes, nausées, vomissements); le contact avec la peau peut également provoquer une irritation locale;

- signes pulmonaires à type d'irritation bronchique (douleurs thoraciques, toux, dyspnée asthmatiforme);
- signes neurologiques (vertiges, troubles de l'équilibre, céphalées et troubles de conscience);
- œdème pulmonaire lésionnel d'apparition retardée dans les cas les plus graves.

Les effets irritants du TDI se manifestent pour des concentrations supérieures ou égales à 0,5 ppm. Ils peuvent conduire à la survenue d'un syndrome d'hyperréactivité bronchique non spécifique. L'exposition pendant 1 heure de volontaires asthmatiques à des concentrations de TDI de 0,01 et 0,02 ppm ne produit pas d'effet significatif sur les fonctions respiratoires en dehors d'une obstruction bronchique non pathologique chez certains sujets [17].

Chronique [3, 7, 15, 16, 18 à 20]

L'exposition répétée à des concentrations plus faibles peut être à l'origine d'une sensibilisation chez un certain nombre de sujets, provoquant ainsi des maladies allergiques cutanées et respiratoires qui apparaissent après un délai de quelques semaines à plusieurs années:

- eczéma de contact;
- asthme allergique ou de mécanisme complexe: allergique et pharmacologique (inhibition des récepteurs β -adrénergiques et des cholinestérases bronchiques), caractérisé par la survenue de crises dyspnéiques vespérales, nocturnes ou survenant sur les lieux de travail. Des sensibilisations croisées avec d'autres isocyanates (HDI, MDI) ont été mises en évidence.

Les crises d'asthme peuvent survenir lors d'exposition à des concentrations de TDI très faibles, inférieures à 0,05 ppm; et chez des sujets déjà sensibilisés au TDI, on observe des réactions asthmatiques pour des concentrations comprises entre 0,001 et 0,02 ppm;

- pneumopathie d'hypersensibilité, caractérisée par la survenue d'une dyspnée et d'un syndrome pseudo-grippal 6 à 8 heures après l'exposition à l'isocyanate, avec des opacités micronodulaires ou réticulomicronodulaires sur la radiographie pulmonaire, et une altération des épreuves fonctionnelles respiratoires (diminution de la perméabilité alvéolo-capillaire, syndrome restrictif); si l'exposition est poursuivie, les lésions pulmonaires évoluent vers une fibrose interstitielle diffuse.

Des blépharoconjunctivites, vraisemblablement de mécanisme allergique, sont également signalées.

Plusieurs études épidémiologiques montrent que l'exposition chronique au TDI est susceptible de provoquer des broncho-pneumopathies chroniques obstructives fixées chez des sujets non asthmatiques et pour de faibles niveaux d'exposition. Elles sont caractérisées par l'apparition progressive d'une dyspnée d'effort, associée ou non à une toux et une expectoration, et marquées par la survenue fréquente de surinfections bronchiques. Le diagnostic doit être confirmé par explorations fonctionnelles respiratoires, après avoir éliminé d'autres affections susceptibles de produire les mêmes symptômes.

Malgré la difficulté de connaître avec précision les niveaux d'exposition (en particulier les pics de courte durée) dans les diverses situations professionnelles, il semble qu'aucun effet broncho-pulmonaire n'ait été relevé chez des sujets exposés à des concentrations moyennes inférieures ou égales à 0,001 ppm.

Effet mutagène [21]

Une étude réalisée sur un nombre limité de travailleurs exposés au TDI retrouve un effet mutagène au niveau des cellules sanguines dans des tests d'aberration chromosomique, d'échange de chromatides sœurs et de micronoyaux. Le petit nombre de sujets étudiés et la prise en compte imparfaite de facteurs de confusion tel que le tabagisme ne permettent cependant pas de conclure sur ce risque.

Effet cancérigène [10, 22, 23]

Lors de sa dernière évaluation en 1999, le CIRC concluait que les trois études épidémiologiques de cohorte réalisées ne retrouvaient pas d'association forte entre l'exposition au TDI et la survenue de cancers. La mise à jour de ces études indique une augmentation du nombre de cancers du poumon uniquement chez les femmes dans les industries concernées sans qu'une liaison puisse être faite avec l'exposition au TDI.

Effets sur la reproduction

Il n'y a pas de donnée spécifique permettant d'évaluer ces effets chez l'homme.

RÉGLEMENTATION

HYGIÈNE ET SÉCURITÉ DU TRAVAIL

1. Règles générales de prévention des risques chimiques

– Articles R. 231-54 à R. 231-54-17 du Code du travail.

2. Aération et assainissement des locaux

– Articles R. 232-5 à R. 232-5-14 du Code du travail.
– Circulaire du ministère du Travail du 9 mai 1985 (non parue au JO).
– Arrêtés des 8 et 9 octobre 1987 (JO du 22 octobre 1987) et du 24 décembre 1993 (JO du 29 décembre 1993) relatifs aux contrôles des installations.

3. Valeurs limites d'exposition professionnelle

– Circulaire du ministère du Travail du 5 mai 1986 complétant et modifiant la circulaire du ministère du Travail du 19 juillet 1982 (non parues au JO).

4. Maladies de caractère professionnel

– Articles L. 461-6 et D. 461-1 et annexe du Code de la sécurité sociale : déclaration médicale de ces affections.

5. Maladies professionnelles

– Article L. 461-4 du Code de la sécurité sociale : déclaration obligatoire d'emploi à la Caisse primaire d'assurance maladie et à l'inspection du travail ; tableau n° 62.

6. Classification et étiquetage

a) du TDI *pur* (ainsi que du 2,4-TDI et du 2,6-TDI) :
– Arrêté du 4 août 2005 (JO du 11 août 2005) modifiant l'arrêté du 20 avril 1994 (JO du 8 mai 1994) qui prévoit la classification suivante :
Cancérogène catégorie 3, R 40
Très toxique, R 26
Irritant, R 36/37/38
Sensibilisant, R 42/43

Dangereux pour l'environnement, R 52-53

b) des **préparations** contenant du TDI (ou du 2,4-TDI ou du 2,6-TDI) :

– Arrêté du 9 novembre 2004 (JO du 18 novembre 2004) ; des limites de concentration sont fixées à l'annexe I de l'arrêté du 20 avril 1994 modifié.

7. Entreprises extérieures

– Arrêté du 19 mars 1993 (JO du 27 mars 1993) fixant en application de l'article R. 237-8 du Code du travail, la liste des travaux dangereux pour lesquels il est établi par écrit un plan de prévention.

PROTECTION DE L'ENVIRONNEMENT

Installations classées pour la protection de l'environnement, Paris, imprimerie des Journaux officiels, brochure n° 1001 :

– n° 1110 : très toxiques (fabrication industrielle de substances et préparations).
– n° 1111 : très toxiques (emploi ou stockage de substances et préparations).

PROTECTION DE LA POPULATION

– Articles L. 5132.2, articles R. 5132-43 à R. 5132-73, articles R. 1342-1 à R. 1342-12 du Code de la santé publique, notamment :

- détention dans des conditions déterminées (art. R. 5132-66) ;
- étiquetage (cf. 6) ;
- cession réglementée (art. R. 5132-58 et R. 5132-59).

TRANSPORT

Se reporter éventuellement aux règlements suivants.

1. Transport terrestre national et international (route, chemin de fer, voie de navigation intérieure)

– ADR, RID, ADN : toluène diisocyanate
N° ONU : 2078
Classe : 6.1
Groupe d'emballage : II

2. Transport par air

– IATA

3. Transport par mer

– IMDG

RECOMMANDATIONS

I. AU POINT DE VUE TECHNIQUE

En raison de la toxicité très importante et de la grande volatilité du TDI, des mesures sévères de prévention et de protection s'imposent lors du stockage et de la manipulation de ce produit.

Si cela est techniquement possible, il est souhaitable de le remplacer par un autre isocyanate moins volatil ou par un adduct ou prépolymère.

Stockage

■ Stocker le TDI dans des locaux frais (température de stockage recommandée : 18 à 24 °C) et bien ventilés, à l'abri des rayonnements solaires et de toute source de chaleur ou d'ignition (flammes, étincelles) et à l'écart des produits incompatibles (acides, alcools, bases, amines).

Le sol des locaux sera incombustible, imperméable et formera cuvette de rétention, afin qu'en cas de déversement accidentel, le liquide ne puisse se répandre au-dehors.

- Interdire de fumer.
- Fermer soigneusement les récipients et les étiqueter correctement. Reproduire l'étiquetage en cas de fractionnement des emballages.
- Prendre toute précaution pour éviter la rentrée d'humidité pendant le chargement, le stockage et le déchargement.
- Des appareils de protection respiratoire isolants autonomes seront prévus à proximité des locaux pour les interventions d'urgence.

Manipulation

Les prescriptions relatives aux zones de stockage sont applicables aux ateliers où est utilisé le TDI. En outre :

- Instruire le personnel des risques présentés par le produit, des précautions à observer et des mesures à prendre en cas d'accident. Les procédures spéciales en cas d'urgence feront l'objet d'exercices d'entraînement.
- Entreposer dans les ateliers des quantités de produit relativement faibles et de toute manière ne dépassant pas celles nécessaires au travail d'une journée.
- Prévenir toute inhalation de vapeurs, poussières ou aérosols. Effectuer en appareil clos toute opération industrielle qui s'y prête. Prévoir une aspiration des vapeurs, poussières ou aérosols à leur source d'émission ainsi qu'une ventilation générale des locaux. Prévoir également des appareils de protection respiratoire pour certains travaux de courte durée, à caractère exceptionnel (appareil respiratoire filtrant pour vapeurs organiques et particules de type AP2 [1]) ou pour des interventions d'urgence (appareil de protection respiratoire autonome en surpression [1]).
- Contrôler régulièrement la teneur de l'atmosphère en TDI. Il ne faut en aucun cas se fier à l'odeur car le seuil olfactif du TDI est nettement supérieur à la valeur limite d'exposition.
- Éviter tout contact du produit avec la peau et les yeux. Mettre à la disposition du personnel des équipements de protection individuelle : vêtements de travail (combinaison, bottes, tablier en caoutchouc butyle ou nitrile/butadiène, néoprène [1]), gants imperméables (caoutchouc butyle, éthylvinylalcool laminé, polyéthylène chloré [1, 30]) et lunettes de sécurité. Ces effets seront maintenus en bon état et nettoyés après chaque usage.
- Ne pas fumer, boire ou manger dans les ateliers. Observer une hygiène corporelle et vestimentaire très stricte : passage à la douche, lavage soigneux des mains après manipulation et changement de vêtements après le travail, rangement séparé des vêtements de ville et des vêtements de travail. L'employeur assurera l'entretien et le lavage fréquent des vêtements de travail qui devront rester dans l'entreprise.

■ Prévoir l'installation de douches de sécurité et de fontaines oculaires dans les ateliers où le produit est manipulé de façon constante.

■ Ne jamais procéder à des travaux sur ou dans des cuves et réservoirs contenant ou ayant contenu du TDI sans prendre les précautions d'usage [31].

■ Ne pas rejeter le TDI à l'égoût ou dans le milieu naturel.

■ Des stocks d'un décontaminant approprié doivent toujours être disponibles (carbonate de sodium/détergent/eau (5-10 %)/(0,2-2 %)/qsp 100 % ou ammoniacque concentrée/détergent/eau (3-8 %)/(0,2-2 %)/qsp 100 % [1]).

En cas de fuite ou de déversement accidentel important de TDI liquide, faire évacuer le personnel et ne faire intervenir que des opérateurs entraînés munis d'un équipement de protection approprié. Recouvrir immédiatement le produit de matériau absorbant inerte (sable, terre). Verser ensuite le décontaminant et laisser agir au moins 30 minutes en ayant pris soin d'assurer une bonne ventilation.

■ Conserver les déchets dans des récipients spécialement prévus à cet effet et les éliminer dans les conditions autorisées par la réglementation (incinération contrôlée, par exemple). Les déchets en petites quantités peuvent être neutralisés avant évacuation, par exemple avec du polyol.

II. AU POINT DE VUE MÉDICAL

■ Éviter d'exposer au TDI les personnes atteintes d'affection respiratoire chronique (notamment les asthmatiques et les bronchitiques) et celles qui ont déjà présenté une allergie au produit ou à tout autre isocyanate.

■ La surveillance médicale devrait comprendre, outre l'examen clinique, une radiographie pulmonaire et des épreuves fonctionnelles respiratoires de base (courbe débits-volumes au minimum, et étude de la diffusion de l'oxyde de carbone si nécessaire); ces examens seront réalisés à l'embauchage et renouvelés à intervalles réguliers ou en cas d'apparition de troubles respiratoires.

■ Si l'exploration d'un asthme ou d'une pneumopathie d'hypersensibilité nécessite un test de provocation, celui-ci ne doit être réalisé qu'en milieu spécialisé, car il peut être à l'origine de manifestations sévères. En cas d'asthme, la réponse au test peut être précoce et/ou tardive et les malades doivent être surveillés pendant au moins 24 heures en milieu médicalisé.

■ En cas de projections cutanées, laver immédiatement et abondamment à l'eau pendant 10 à 15 minutes, après avoir retiré les vêtements souillés. S'il apparaît des brûlures cutanées, faire appeler un médecin pour qu'il débute un traitement symptomatique.

■ En cas de projections oculaires, laver immédiatement à l'eau pendant au moins 15 minutes. Le recours à un ophtalmologiste est, dans tous les cas, souhaitable après le lavage.

■ En cas d'inhalation massive de vapeurs ou d'aérosols, retirer le sujet de la zone polluée après avoir pris toutes les précautions nécessaires. Faire transférer la victime en milieu hospitalier (réanimation si nécessaire) par ambulance médicalisée, même si l'état clinique du blessé semble s'améliorer. En attendant l'arrivée des secours, mettre en œuvre s'il y a lieu une assistance respiratoire.

Une surveillance clinique et radiologique prolongée sera nécessaire, en raison de la possibilité de survenue retardée d'un œdème pulmonaire.

■ En cas d'ingestion, ne pas faire boire et ne pas tenter de faire vomir ; faire hospitaliser la victime dans les plus brefs délais par ambulance médicalisée si possible.

BIBLIOGRAPHIE

1. VORANATE T-80 Type I TDI. Fiche de données de sécurité. Roissy CDG, DOW France, 2004.
2. 2,4-toluene diisocyanate, 2,6-toluene diisocyanate – International chemical safety card. IPCS, CEC, ICSC 0339 et 1301, 2004. Consultable sur le site <http://www.cdc.gov/niosh/ipcsneng/>.
3. Toluene diisocyanate, 2,4-toluene diisocyanate, 2,6-toluene diisocyanate – In : Base de données HSDB, 2002. Consultable sur le site <http://toxnet.nlm.nih.gov>.
4. IUCLID Dataset – m-Tolilydene diisocyanate CAS n° 26471-62-5. European Commission – European Chemicals Bureau, 2000. Consultable sur le site <http://ecb.jrc.it>.
5. ALLPORT D.C., GILBERT D.S., OUTTERSIDE S.M., eds. MDI and TDI – Safety, health and the environment. A source book and practical guide. John Wiley & Sons, LTD, New York, 2003, 438 p.
6. BAUR X. et coll. – Respiratory and other hazards of isocyanates. International archives of occupational and environmental health, 1994, 66 (3) : 141-152.
7. BINGHAM E., COHRSEN B., POWELL C.H., Eds. – Patty's toxicology, 5^e éd., vol. 4. John Wiley & Sons, INC. 1439-1443.
8. COLLINS M.A. – Toxicology of toluene diisocyanate. Applied occupational and environmental hygiene, 2002, 17 (12) : 846-855.
9. DIETER M.P. et coll. – The carcinogenic activity of commercial grade toluene diisocyanate in rats and mice in relation to the metabolism of the 2,4- and 2,6-TDI isomers. Toxicology and industrial health, 1990, 6 (6) : 599-621.
10. IARC – Toluene diisocyanates. In : Re-evaluation of some organic chemicals, hydrazine and hydrogen peroxide (part two). IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans, Lyon, vol. 71, 1999, 865-879.
11. National toxicology program. NTP Toxicology and carcinogenesis studies of commercial grade 2,4 (80%) and 2,6 (20%) toluene diisocyanate (CAS n° 26471-62-5) in F344/N rats and B6C3F1 mice (gavage studies). National toxicology program technical report series n° 251, 1986 Aug, 251 : 1-194.
12. TYL R.W. et coll. – Developmental toxicity evaluation of inhaled toluene diisocyanate vapor in CD rats. Toxicological sciences, 1999, 52 (2) : 248-257.
13. TYL R.W. et coll. – Two-generation reproductive toxicity study of inhaled toluene diisocyanate vapor in CD rats. Toxicological sciences, 1999, 52 (2) : 258-268.
14. WOOLRICH P.F. – Toxicology, industrial hygiene and medical control of TDI, MDI and PMPPI. American industrial hygiene association journal, 1982, 43 (2) : 89-97.
15. Toluene-2,4 or 2,6-diisocyanate (or as a mixture). ACGIH, 2004.
16. GRANT W.M. – Toxicology of the eye, 3^e éd. Springfield, Charles C. Thomas, 1986, pp. 928-929.3.
17. WOOD C.S. et coll. – Acute exposure guidelines levels (AEGs) for toluene diisocyanate. Toxicologist, 2004 Mar, 78 (1-5) : 149.
18. ROSENBERG N., GERVAIS P. – Affections respiratoires dues aux isocyanates organiques 1. La chimie des isocyanates et ses implications physiopathologiques. DMT 43 TR 18.
19. ROSENBERG N., GERVAIS P. – Affections respiratoires dues aux isocyanates organiques 2. Prévalence, diagnostic, évolution et prévention de l'allergie respiratoire. 1991, DMT 44 TR 19.
20. CREPY M. N. – Eczéma des paupières d'origine professionnelle. 2003, DMT 95 TA 68.
21. BILBAN M. – Mutagenic testing of workers exposed to toluene-diisocyanates during plastic production process. American journal of industrial medicine, 2004, 45 : 468-474.
22. SORAHAN T., NICHOLS L. – Mortality and cancer morbidity of production workers in the UK flexible polyurethane foam industry : updated findings, 1958-1998. Occup. environ. med., 2002, 59 : 751-758.
23. MICKOCZY Z. et coll. – Cancer incidence and mortality of isocyanate exposed workers from the swedish polyurethane foam industry : updated findings 1958-1998. Occup. environ. med., 2004, 61 : 432-437.
24. Base de données Biotox. INRS, Paris, mise à jour mai 2005. Consultable sur le site <http://www.inrs.fr>.
25. Base de données Metropol. Métrologie des polluants. Fiche n° 004. Isocyanates monomères, mise à jour 28/01/2003, INRS, Paris. Consultable sur le site <http://www.inrs.fr>.
26. NIOSH manual of analytical methods, méthode n° 5521, août 1994. Consultable sur le site <http://www.cdc.gov/niosh/nmam/pdfs/2549.pdf>.
27. Norme NF X 43-263 – Prélèvement et dosage des isocyanates monomères. Paris, AFNOR, oct. 1991.
28. Norme FDX 43-202 (ISO 16702 modifiée) – Détermination des groupes isocyanates totaux dans l'air par réaction avec la 1-(2-méthoxyphényl) pipérazine par chromatographie en phase liquide. Paris, AFNOR, 2005.
29. HSE – Methods for the determination of hazardous substances. MDHS 25/3, janvier 1999. Consultable sur le site <http://www.hse.gov.uk>. Cette méthode a été récemment réévaluée (Annals of occupational hygiene, août 2005, pp. 1-13).
30. FORSBERG K., MANSDORF S.Z. – Quick selection guide to chemical protective clothing. New York, John Wiley & Sons, 4^e éd., 2003.
31. Cuves et réservoirs. Recommandation CNAM R 276. INRS.