



INSTITUT NATIONAL DE L'ENVIRONNEMENT INDUSTRIEL ET DES RISQUES

Rubrique 1158 :

MDI

Di-isocyanate de diphényl méthane

Rapport [final](#)

17 janvier 2002

G. MARLAIR

Unité PHEN

Direction des Risques Accidentels

Ce document comporte 21 pages.

	Rédaction	Vérification	Approbation
NOM	G. Marlair	C. Cwiklinski	B. Faucher
Qualité	Ingénieur à la Direction des Risques Accidentels	Ingénieur à la Direction des Risques Accicentels	Directeur de la Direction des Risques Accidentels
Visa	<i>Signé</i>	<i>Signé</i>	<i>Signé</i>

1. INTRODUCTION

Ce rapport concerne la demande globale du Ministère référencée DPPR/SEI/GV-13 et datée du 29 octobre 2001 (confirmation de commande en date du 19 décembre 2001 par lettre référencée DPPR/SEI/GV-33).

Il consigne les renseignements techniques demandés spécifiquement sur les produits désignés sous l'appellation « MDI », objet de la rubrique 1158, en vue de la préparation d'un arrêté-type.

2. MDI : APPELLATIONS COURANTES / IDENTIFICATIONS FORMELLES

2.1 DE QUOI S'AGIT-IL ?

2.1.1 Les principales appellations courantes

« MDI » (généralement pour *4,4' diphenyl-diisocyanate*) est le nom donné à une gamme de produits industriels qui comporte :

- trois «substances pures» comportant deux groupements fonctionnels isocyanates ($-N=C=O$), d'où le nom de di-isocyanates : il s'agit du 4,4' di-isocyanate de diphenylméthane et de ses deux isomères (Les 2,4'- et 2,2'- MDI)
- des produits techniques associés :
 - MDI « brut » encore appelé MDI polymère, désigné par l'acronyme anglosaxon PMDI (pour Polymeric Methylene bis(phenyl Diisocyanate) ,
 - et des MDI « modifiés »,

Les présentations commerciales courantes sont :

- MDI monomère pur (teneur en MDI > 95% , complément constitué principalement de l'isomère 2.4' MDI + traces de 2.2' MDI),
- MDI « modifié » pur, qui est un MDI liquide (= solution¹ d'urétonimine et de diuréthane dans du MDI pur)
- Le PMDI (polymère de MDI ou MDI brut), qui contient du MDI pur, en proportion variable (environ 50%) et des oligomères (n= 2 à 6 principalement).

La fabrication de tous ces produits passe par le stade intermédiaire « PMDI »

¹ Les produits urétonimine et diuréthane sont des dérivés de MDI obtenus par réarrangement des groupements fonctionnels isocyanates ; en dehors du MDI modifié « pur », une grande variété de MDI modifiés sont commercialisés par divers transformateurs revendant différentes valeurs ajoutées...

La plupart des données physicochimiques connues sur le MDI concernent le 4,4' MDI et le PMDI, les deux autres isomères du MDI étant extrêmement difficiles à isoler.

2.1.2 Appellations commerciales (4,4' MDI et PMDI)

Les Principales appellations commerciales, spécifiques à chaque fabricant, sont récapitulées au tableau suivant :

BASF	Lupranate
Bayer	Desmodur
Dow Chemicals	Voranate
EniChem	Tedimon
ICI	Suprasec
Shell	Caradate

Figure 1 : nom des produits commerciaux

2.2 IDENTIFICATIONS / FORMULES DES MDI

2.2.1 MDI polymérique ou PMDI

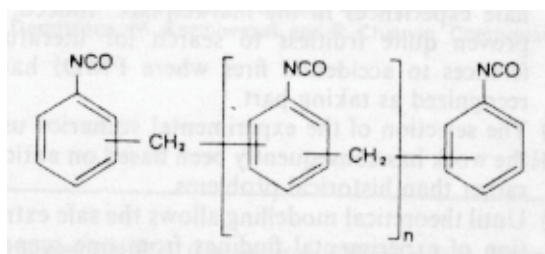


Figure 2 : structure moléculaire du PMDI

CAS n°	9016-87-9
EINECS n°	pas de numéro spécifique au PMDI
Index CE n°	pas d'entrée spécifique
ONU :	2489 ²

² Le produit n'est plus classé actuellement comme marchandise dangereuse au sens du transport.

2.2.2 MDI « pur »

2.2.2.1 Substance principale (4,4' >MDI)

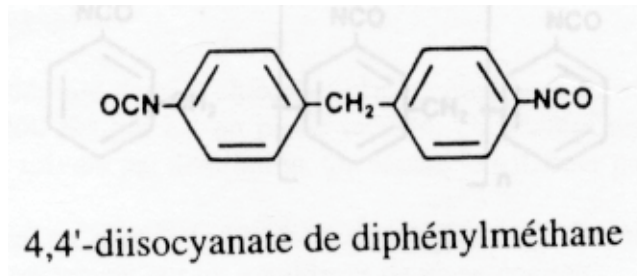


Figure 3 : structure moléculaire du MDI pur

CAS n°	101-68-8
EINECS n°	202-966-0
n° index CE :	615-005-01-9
ONU :	2489

2.2.2.2 isomères du MDI pur

2.2.2.2.1 2,4' diisocyanate de diphenylméthane

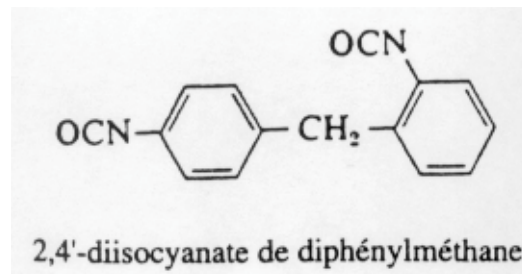


Figure 4 : structure moléculaire de l'isomère 2,4' diisocyanate de diphenylméthane

CAS n°	5873-54-1
EINECS n°	227-534-9
n° index CE :	615-005-01-9

2.2.2.2.2 2,2' diisocyanate de diphenylméthane

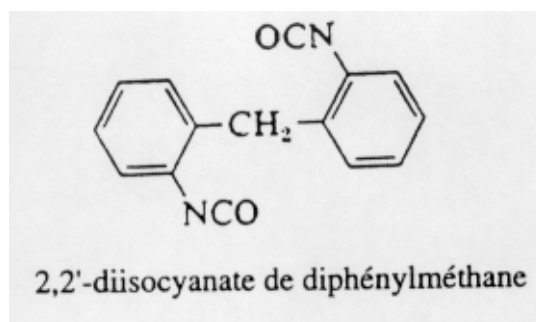


Figure 5 : 2^e isomère du MDI (2,2' MDI)

CAS n°	2536-05-2
EINECS n°	219-799-4
n° index CE :	615-005-01-9

2.2.2.3 Remarques importantes

2.2.2.3.1 A propos des substances pures

Pour mémoire, les isomères 2.4' et 2.2' sont des produits pratiquement impossibles à isoler de la substance principale (4.4'-MDI).

2.2.2.3.2 Notion de MDI « générique »

Devant la pluralité des produits désignés sous le vocable MDI, une notion de MDI générique a été récemment définie par souci de commodité vis-à-vis des contraintes réglementaires (nationales, européennes, internationales) concernant le contrôle des produits chimiques (Directives dites « substances » et « préparations » au niveau UE en particulier).

Le **MDI « générique »** désigne ainsi de manière non spécifique tout isomère de MDI isolé ou en mélanges d'isomères en proportions quelconques, à l'état monomère ou d'oligomère.

Ce MDI générique a été identifié par des numéros spécifiques par les bases de données CAS et EINECS, qui sont les suivants :

CAS n°	26447-40-5
EINECS n°	247-714-0
(n° index CE :	pas d'entrée spécifique)

Autres n° d'identification du MDI ou PMDI (dans des référentiels sécurité/toxicité)

Ces autres numéros d'identification recensés ci-après donnent accès aux informations dans différents ouvrages « usuels toxicité » de référence :

4,4' MDI

n° RTECS : NQ9350000

n° ICSC³ : 0298

fiche toxicologique INRS n°129

Guide Hommel : 874

« Guide Sax » 819

2.2.2.4 Degrés de pureté des produits, impûretés et additifs

Le produit MDI pur commercialisé (4,4' –MDI) présente un degré de pûreté > 97%, le complément étant principalement les deux autres isomères et surtout le 2.4' –MDI.

De rares impuretés (telles que le monochlorobenzène : max 80 ppm) et un produit stabilisant (par exemple le TBP -tributyl phosphate) peuvent se trouver présents dans les qualités techniques du MDI dit « pur ».

2.2.3 Synonymes en usage pour le MDI (diverses langues)

SYNS: BIS(p-ISOCYANATOPHENYL)METHANE □ BIS(1,4-ISOCYANATOPHENYL)METHANE □ BIS(4-ISOCYANATOPHENYL)METHANE □ CARADATE 30 □ DESMODUR 44 □ DIFENIL-METAN-DIISOCIANATO (ITALIAN) □ DIFENYLMETHAAN-DIISOCYANAAT (DUTCH) □ 4,4'-DIISOCYANATE de DIPHENYLMETHANE (FRENCH) □ 4,4'-DIISOCYANATODIPHENYLMETHANE □ DIPHENYLMETHAN-4,4'-DIISOCYANAT (GERMAN) □ DIPHENYL METHANE DIISOCYANATE □ p,p'-DIPHENYLMETHANE DIISOCYANATE □ 4,4'-DIPHENYLMETHANE DIISOCYANATE □ DIPHENYLMETHANE 4,4'-DIISOCYANATE (DOT) □ HYLENE M50 □ ISONATE □ MDI □ METHYLENEBIS(4-ISOCYANATOBENZENE) □ 1,1-METHYLENEBIS(4-ISOCYANATOBENZENE) □ METHYLENEBIS(p-PHENYLENE ISOCYANATE) □ METHYLENEBIS(4-PHENYLENE ISOCYANATE) □ p,p'-METHYLENEBIS(PHENYL ISOCYANATE) □ METHYLENEBIS(p-PHENYL ISOCYANATE) □ METHYLENEBIS(4-PHENYL ISOCYANATE) □ 4,4'-METHYLENEBIS(PHENYL ISOCYANATE) □ 4,4'-METHYLENEDIPHENYL DIISOCYANATE □ METHYLENEDI-p-PHENYLENE DIISOCYANATE □ METHYLENEDI-p-PHENYLENE ISOCYANATE □ 4,4'-METHYLENEDIPHENYLENE ISOCYANATE □ METHYLENE DI(PHENYLENE ISOCYANATE) (DOT) □ 4,4'-METHYLENEDIPHENYL ISOCYANATE □ NACCONATE 300 □ NCI-C50668 □ RUBINATE 44

Tableau 1 : différentes appellations en usage pour le MDI (générique)

³ de l'International Chemical Safety Card publié par UNEP/ILO/WHO

3. DESCRIPTION SOMMAIRE DES PRODUITS

3.1 PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES

Les tableaux suivant résume les principales caractéristiques connues relatives aux deux principales qualités de MDI.

	4,4' MDI (monomère)	MDI polymère
Etat physique	Solide à T ambiant	Liquide huileux
Viscosité (mPa.s)	4.7 (50°C)	100-800
Point de fusion	40	5
Point d'ébullition ⁴	> 300 °C = 196°C (à 07 kPa)	> 300
Densité	1.182 (50°C)	1.23 (25°C)
Masse moléculaire	250.3	Non défini (variable) (290-400 [Dow(1986)])
Couleur	Blanc à jaune pâle	Brun foncé
Odeur	Sans	Odeur terreuse, de moisi
Point d'éclair	211	208
Point de feu	232	> 200
Température d'autoinflammation	> 601 °C	> 600°C
Tension de vapeur (Pa)	6,2 x 10 ⁻⁴ (à 20°C)	3,1 x 10 ⁻⁴ (à 20°C)
Densité des vapeurs (air = 1)	8.5	nd
LIE/LSE ⁵	Données non disponibles	Données non disponibles

Tableau 2 : données générales sur les propriétés du MDI

Voir également fiche technique du MATE réf. TOX 010-06-1998

3.2 DANGERS

3.2.1 Généralités

- Liquide (solide) très difficilement inflammable mais qui reste néanmoins combustible :
 - Point d'éclair de l'ordre de 200°C

⁴ à pression ambiante, le produit se décompose en fait avant l'ébullition, dans le cas du PMDI, une polymérisation avec libération de CO₂ intervient vers 260°C selon des données Shell.

⁵ l'absence de données sur les limites d'inflammabilité s'explique par la très faible volatilité à froid du produit

- Des scénarios d'incendies (MDI pur, PMDI) de type feux de nappe dégénérant en feux couvants du fait de la génération d'un résidu charbonneux qui croûte en surface restent possibles, plutôt en événement secondaire qu'en événement initiateur dans un scénario d'incendie majeur.
- Volatilité très faible (bien plus faible que celle du TDI) :
 - tension de vapeur du MDI (monomère) :
 - $6,2 \times 10^{-4}$ Pa (à 20°C)
 - 3×10^{-2} Pa (à 55°C)
 - 1,73 Pa (à 100°C)
- Risque de formation d'atmosphères explosibles réputé nul, du fait de la très faible volatilité et de l'absence de valeurs de limites d'inflammabilités connues.
- Stabilité thermique : une décomposition partielle du produit, voire un début de polymérisation (dans un premier temps dimérisation, trimérisation...) peut se déclencher à température élevée (au dessus de 204°C)
- Chauffé fortement ou en cas de combustion, des fumées et gaz toxiques (Oxydes de carbone, oxydes d'azote, acide cyanhydrique, traces d'isocyanates...) sont susceptibles d'être émises en proportions variables
- Au même titre que le TDI, les vapeurs sont très irritantes pour les yeux et les voies respiratoires. La toxicité par ingestion et par contact avec la peau est également reconnue
 - Valeurs limites d'exposition professionnelles connues :
 - VLE = 0.02 ppm soit 0.2 mg/m³ ; VME = 0.01 ppm soit 0.1 mg/m³ (France-1998)
 - TLV = 0.005 ppm ; 0.05 mg/m³ (TWA (ACGIH 1993 – USA))
 - Seuils toxicité aigue
 - IDLH (NIOSH 1994) : 75 mg/m³ (soit une valeur nettement plus élevée que la tension de vapeur saturante à température ambiante) : seules des expositions accidentelles à des phases « aérosols » sont donc possibles
 - Selon fiche TOX 010-06-1998 éditée par le MATE
 - SEL (MDI) = 1500 mg/m³ pour t = 30 min
 - SEI (MDI) = 70 mg/m³ pour t = 60 min
- Ecotoxicité : le problème lié au rejet accidentel dans le milieu aquatique est peu important en raison d'une durée de vie très limitée du produit dans ce milieu (formation de polyuréés insolubles et relativement inertes).⁶

⁶ A noter que ce n'est pas le cas du produit voisin « MDA » (dérivé di-aminé du MDI), classé N -R51/53 (toxique pour l'environnement aquatique). Le rendement de conversion très faible de MDI en MDA dans l'eau agitée (environ 1/10000) montre en réalité que le risque d'écotoxicité indirecte du produit MDI n'existe pas en situation accidentelle.

- Réactivité :
 - D'une manière générale, le produit est assez réactif (réactivité exploitée industriellement, et liée aux groupements fonctionnels isocyanates (comme pour le TDI) :
 - Réaction lente avec l'eau à froid
 - Réaction à l'eau qui peut devenir violente dès 50°C
 - Violente polymérisation avec les acides
 - Réagit fortement (avec libération de chaleur) d'une manière générale avec les produits possédant un hydrogène actif, tels que les alcools, les amines primaires et secondaires, les bases, les substances oxydantes, d'où de nombreuses incompatibilités au co-stockage volontaire ou involontaire de tels produits avec les MDI.

3.2.2 Evènements redoutés

En dehors d'un événement accidentel significatif, le risque d'inhalation de vapeurs de MDI à des teneurs supérieures aux limites d'expositions professionnelles est très limité par évaporation à température ambiante, eu égard à la volatilité très basse du MDI. La formation d'aérosols respirables en concentrations supérieures aux seuils critiques reste possible cependant eu égard aux procédés applicatifs du MDI (pulvérisations de phases liquides).

Les événements ayant des retombées environnementales potentielles sont regroupés au tableau suivant.

Type d'évènements	Effets	Prévention	Premières Actions
Incendie Résultant de l'inflammation d'une nappe ou d'une fuite	Effets thermiques limités (feu de nappe non auto-entretenu) Effets toxiques	Pas de flammes nues Pas de contact avec l'eau Pas de contact avec les produits chimiques actifs	Pour l'extinction pas d'eau (ou en très grande quantité)
Explosion mécanique (montée en pression réservoir fermé sous effet chaleur ou contamination avec eau ou produits chimiques)	Ouvertures possibles - incendie avec fumées toxiques	Stockage en réservoir sous atmosphère inerte ou à point de rosée abaissé à au moins -40°C Enlèvement régulier des fûts vides	En cas de fûts pris dans un incendie refroidir les fûts en les arrosant d'eau, mais éviter tout contact de la substance avec l'eau.
Déversements et fuites	Effets toxiques par contact	Dispositions pour récupérer les épandages éventuels. Pompages et récupération	Neutralisation « lente » avec solution de décontamination appropriée
Réactions violentes	Effets thermiques Effets toxiques	Respect des règles d'incompatibilité entre isocyanates et produits avec hydrogène actif notamment (voir figure 6)	S'éloigner, appeler les services d'intervention, lutter contre le feu (le cas échéants) avec des moyens de protection individuels adaptés

Tableau 3 : tableau des événements redoutés

3.2.3 Solutions de décontamination

Compte-tenu des propriétés chimiques du MDI et en particulier de la formation de polyurées insolubles par réaction à l'eau, qui sont des produits quasi-inoffensifs et faciles à traiter en tant que déchets, la profession a préconisé diverses solutions liquides de décontamination pour usage lors de fuites accidentelles, contenant toutes de fortes concentrations en eau et des proportions variables d'ammoniaque, de carbonates de sodium, d'alcool (éthanol, isopropanol) ou de détergents

On peut citer en particulier :

Solution A	Solution B	Solution C ⁷
85% eau	90-95% eau	Alcool ⁸ : 50%
5 % ammoniaque concentrée	5-10% carbonate de sodium	Eau : 45%
10% isopropanol	0.2-0.5% détergent	Solution d'ammoniaque concentrée : 5%

Tableau 4 : exemples de solutions décontaminantes

3.2.4 Classements « conventionnels » risques

3.2.4.1 Directives européennes et législation du travail⁹

Xn, nocif (R20) ;

Xi irritant (R36/37/38)

3.2.4.2 Système des Assureurs

CEA¹⁰ : F4s PN3, solide de combustibilité moyenne, faible de danger de pollution des eaux

3.2.4.3 Transport

ONU : ancien classement ONU classe 6.1 : toxique (produit déclassé)

Non réglementé pour les transports maritimes et aériens actuellement

DOT (USA) : classe 9 (matières dangereuses diverses)

--: --: --: --: --:

3.2.4.4 NFPA (National Fire protection Association)

NFPA 704 : santé : 3 (nota : échelle maxi 4)
 Inflammabilité : 1
 Stabilité thermique 1

⁷ recommandée uniquement pour le nettoyage de routine de moyens de protection individuelle

⁸ éthanol, isopropanol ou butanol

⁹ Directive européenne 67/548/CEE modifiée par 25^e APT (Directive 98/98/CE Déc 1998)

¹⁰ classement « CEA » du TDI, pour comparaison : F4s, Fu T PN2

3.2.4.5 Guide SP genevois :

santé :	2
Inflammabilité :	1
Stabilité thermique	1
Réactivité à l'eau	2
Atmosphères explosives	0

3.2.5 Phrases de risques (phrases « R ») et conseils de prudences (phrases « S »)

L'étiquetage officiel européen des produits réputés dangereux au sens des réglementations européennes impose en sus des logos de dangers (produit nocif, logo croix de St André), l'apposition de phrases conventionnelles explicitant de manière claire et concise les risques et les conseils de prudence associés.

Dans le cas du MDI (produit pur), les phrases de risques et combinaisons de phrases de risque en vigueur en vigueur aujourd'hui sont les suivantes (version française) :

R 20	:	Nocif par inhalation
R36/37/38	:	Irritant pour les yeux, les voies respiratoires et la peau
R42/43	:	Peut entraîner une sensibilisation par inhalation et par contact avec la peau

Et les conseils de prudence associés sont :

S(1/2)	:	Conserver sous clé et hors de portée des enfants (<i>Usage grand public ?</i>)
S26	:	En cas de contact avec les yeux, laver immédiatement et abondamment avec l'eau et consulter un spécialiste
S28	:	Après contact avec la peau, se laver immédiatement et abondamment avec... (<i>produits appropriés indiqués par les fabricant</i>)
S38	:	En cas de ventilation insuffisante, porter un appareil respiratoire approprié
S45	:	En cas d'accident ou de malaise, consulter immédiatement un médecin (<i>si possible lui montrer l'étiquette</i>)

Nota : Dans le cas de préparations (mélanges de plusieurs substances dangereuses) contenant du MDI, l'étiquetage officiel est fonction de la concentration en MDI :

Concentrations MDI	Classement	phrases de Risques
$C \geq 25\%$,	Xn (Nocif)	R20-36/37/38- 42/43
$5\% \leq C < 25\%$	Xn (Nocif)	R36/37/38-42/43
$1\% \leq C < 5\%$	Xn (Nocif)	R42/R43
$0.1\% \leq C < 1\%$	Xn (Nocif)	R42

Tableau 5 : Données étiquetage UE des préparations à base de MDI

3.2.6 Incompatibilités chimiques

De nombreuses incompatibilités chimiques au co-stockage d'isocyanates (dont les TDI et MDI) avec d'autres produits chimiques ont pour mémoire été identifiés.

La figure suivante dresse les principales incompatibilités entre isocyanates et autres familles chimiques de produits et indique également la nature du risque engendré (dégagement de chaleur, polymérisation, feu, risque toxique...)

Incompatibility table of Hatayama et al. [23]

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	
1 Acids, Mineral, Nonoxidising																																		
2 Acids, Mineral, Oxidising																																		
3 Acids, Organic	H																																	
4 Alcohols and Glycols	H, F	H, F																																
5 Aldehydes	H, P	H, F	H, P																															
6 Amides	H	H, OT																																
7 Amines, Aliphatic and Aromatic	H	H, OT	H																															
8 Azo and Diazo Compounds, and Hydrazines	H, O	H, OT	H, O	H, O	H																													
10 Cautics	H	H	H	H	H																													
11 Cyanides	H, OT, OF, OT, OF																																	
13 Esters	H	H, F																																
14 Ethers	H	H, F																																
15 Fluorides, Inorganic																																		
16 Hydrocarbons, Aromatic	H, OT	H, F																																
17 Halogenated Organics	H, OT	H, F																																
18 Isocyanates	H, O	H, F	H, O	H, P																														
19 Ketones	H	H, F																																
20 Mercaptans and Other Organic Sulphides	H, OT, OF	H, F																																
26 Nitriles	H, OT, OF	H, F	H																															
27 Nitro Compounds, Organic	H, F	H, OT																																
29 Hydrocarbons, Aliphatic, Saturated	H, O	H, E																																
30 Peroxides and Hydroperoxides, Organic	H, O	H, F	H, O																															
31 Phenols and Cresols	H	H, F																																
33 Sulphides, Inorganic	H, OT, OF	H, F	H, OT																															
34 Oxidising Agents, Strong	H, OT	H, F	H, F	H, F	H, F	H, F	H, F	H, F	H, F	H, F	H, F	H, F	H, F	H, F	H, F	H, F	H, F	H, F	H, F	H, F	H, F	H, F	H, F	H, F	H, F	H, F	H, F	H, F	H, F	H, F	H, F	H, F	H, F	

Notes:

H Represents heat generation.

F Represents fire.

G Represents innocuous and non-flammable gas generation.

GT Represents toxic gas generation.

GF Represents flammable gas generation.

E Represents explosion.

P Represents solvent polymerization.

S Represents solubilization of toxic substances.

U Means may be hazardous but unknown.

Example: H, OT Represents heat generation, fire, and toxic gas generation.

Figure 6 : tableau d'incompatibilités entre produits chimiques, par familles, dont les isocyanates et nature des dangers engendrés

4. FABRICATION

4.1 FABRICATION DU PMDI

Un schéma de procédé en deux étapes quasi-universel s'est imposé qui comporte :

- La condensation du formaldéhyde avec l'aniline qui conduit à la formation d'un mélange de polymères de polyphénylamine (PMDA), produit réputé plus écotoxique que le MDI lui-même
- Puis la phosgénation du mélange précédent qui donne le produit technique PMDI

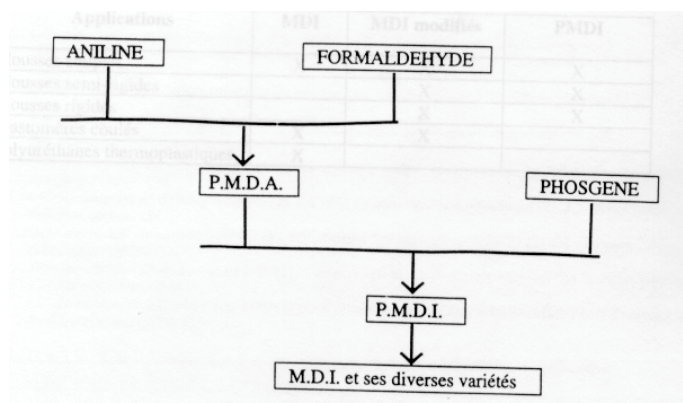


Figure 7 : schéma de procédé de fabrication du PMDI

Ce schéma fait clairement apparaître que la fabrication des diverses qualités de MDI passe par le produit technique PMDI. Il fait par ailleurs apparaître des similitudes (étape de phosgénation notamment) avec la fabrication du TDI.

Diverses variantes de mises en œuvre industrielles de ce procédé coexistent, mais ils ne le sont pas (plus ?) à l'heure actuelle sur le territoire français.

La totalité du PMDI utilisé en l'état ou transformé en France est donc importée.

4.2 FABRICATION DU MDI PUR

Le MDI pur (principalement isomère 4,4') est obtenu par distillation sous vide du PMDI.

5. TYPOLOGIE DE L'INDUSTRIE FRANÇAISE CONCERNÉE PAR LE MDI

5.1 FABRICATION / INDUSTRIES DE TRANSFORMATION

Pour mémoire, nous rappelons qu'il n'y a pas de fabricant de MDI sur le territoire français aujourd'hui.

Par ailleurs, de nombreux transformateurs élaborent, à partir des principaux produits techniques de base MDI, PMDI, de nombreux produits intermédiaires (prépolymères...) à base de di-isocyanates de diphenylméthane : à notre connaissance, cette activité de transformation secondaire des produits de base n'est pas développée sur le territoire français. L'industrie française concernée est constituée d'applicateurs.

5.2 UTILISATIONS

On dénombre 8 grands secteurs d'activités industrielles utilisant le MDI et le PMDI, qui sont, par ordre d'importance décroissante :

1. La fabrication des matériaux plastiques cellulaires rigides (mousses polyuréthanes et polyisocyanurates)
2. La fabrication des matériaux plastiques cellulaires semi-rigides (polyuréthanes)
3. La fabrication d'adhésifs spéciaux (industrie du bois...)
4. Les élastomères (semelles de chaussures, rouleaux d'impression...)
5. La fabrication de produits de protection de surface (peintures, vernis, enduits façades)
6. Produits de jointoiment (connexions électriques)
7. Polyuréthanes thermoplastiques (chaussures de ski, gainage de câbles électriques, tuyaux...)
8. Fibres (Spandex)

Une source BASF indique une répartition des utilisations selon la forme de MDI produite (cf. *Tableau 6*).

Applications	MDI	MDI modifiés	PMDI
Mousses souples	X	X	X
Mousses semi-rigides		X	X
Mousses rigides		X	X
Elastomères coulés	X	X	
Polyuréthanes thermoplastiques	X		

Tableau 6 : Applications des MDI selon la forme commerciale

Gilbert a fait une estimation (1996) du nombre d'utilisateur par classes de quantités annuelles transformées pour l'Europe (sur la base d'une analyse des flux correspondant à environ 10% de la production européenne).

Gros utilisateurs de MDI : (> 100 t/a)	environ 800
Utilisateurs moyens de MDI (de 50 à 100 t/a)	environ 1600
Petits utilisateurs (< 50 t/a)	environ 1200

Tableau 7 : typologie des utilisateurs européens de MDI

Cette répartition n'est pas disponible à l'échelle de la France. Nous n'avons traité que très peu de dossiers ICPE de sites classés au titre de la rubrique 1158 à l'INERIS...

6. RETOUR D'EXPERIENCE EN MATIERE D'ACCIDENTOLOGIE

Deux sources d'information ont été examinées. Ces deux sources proviennent :

- D'une part d'un syndicat professionnel américain (International Isocyanate Institute)
- Du BARPI d'autre part

6.1 ANALYSE DES DONNES I.I.I.

(extrait du projet de livre sur les aspects HSE des isocyanates aromatiques en cours d'édition chez John Wiley & Son) :

Les données de l'I.I.I. concernent les « accidents » majeurs, qui correspondent tous à des fuites accidentelles de produits de plus d'1 tonne. Le tableau 8 récapitule les informations disponibles :

<i>Référence</i>	<i>incident</i>	<i>Quantité libérée (t)</i>	<i>Mesures prises</i>
Allemagne (1979)	Fuite en provenance d'un réservoir dans un tunnel et sur le sol	30	Pompage, enlèvement neutralisation
Italie (1984)	Fuite de réservoir	4	Non connu
USA (Ohio) (1986)	Camion remorque renversé dans une rivière	6	Enlèvement du PMDI solide en morceaux
USA (Kentucky) (1991) ¹¹	Déversement accidentel de MDI en provenance d'un citerne ferro-viaire, principalement dans une rivière. Incident combiné avec un incendie à cause du contenu des autres voitures du convoi	50	Actions reportée de 2 jours à cause de l'incendie. Produit solidifié dragué en dehors de la rivière, grattage du sol sur 15 mm de profondeur et traitement en centre d'incinération

Tableau 8 : incidents MDI significatifs répertoriés par l'I.I.I.

¹¹ on a mesuré lors de l'incident 2 à 4 ppb de MDI dans l'air à 6 m de la fuite sous le vent. Le MDI n'a pas brûlé dans l'incendie. La plus grande part a réagi avec l'eau pour former des polyuréées. Les actions de contrôle de l'état de la rivière ont été achevées par l'EPA au bout de 3 jours et les résidus en rivière déclarés non dangereux

6.2 BASE ARIA (BARPI)

Les problèmes recensés dans la base ARIA par le BARPI (7 accidents entre 1989 et 2001, voir annexe A) concernent principalement de petites fuites lors de déversements accidentels de fûts lors d'opérations de transport (terrestre, maritime), et des problèmes de mise en décharge sauvage de produits délaissés par leurs propriétaires (contamination des sols).

6.3 AUTRE INFORMATION

Par ailleurs, en 1989, aucun accident de type incendie n'a été recensé au fond, dans les exploitations minières françaises où le MDI était utilisé abondamment, en tant que composant d'une résine polyuréthane pour boucher des voies ou des accès à des chantiers (Maléchaux, 1989).

6.4 CONCLUSIONS SUR LE RETOUR D'EXPERIENCE

On dénombre essentiellement des accidents de type déversement accidentel lors de manipulations, ou liés aux opérations de transports, et des problèmes de gestion de déchets. Les incidences environnementales des incidents recensés sont restées globalement très faibles et aisément maîtrisables.

7. RECOMMANDATION POUR LA MAITRISE DES RISQUES INDUSTRIELS

7.1 MANIPULATION DU PRODUIT

- Les prescriptions relatives aux locaux de stockage sont applicables aux ateliers où est manipulé le MDI.
- En outre l'utilisation du MDI devrait toujours s'effectuer en circuit fermé
- Les endroits où sont opérés des pulvérisations doivent être protégés contre les envols accidentels d'aérosols (systèmes d'aspiration et de neutralisation)
- Pour la manipulation des fûts, on se conformera aux indications du fabricant. En cas de cristallisation les récipients ne doivent pas être chauffés directement avant utilisation ; il est recommandé de les placer durant le temps nécessaire dans une atmosphère chaude.
- Une politique adéquate de gestion des fûts vides (contaminés) sera mise en place et appliquée et contrôlée : les quantités restantes dans les fûts vont de quelques grammes à plusieurs kilos : il peut s'agir d'une préoccupation quotidienne.

7.2 STOCKAGE

Les prescriptions générales relatives au stockage de toute matière combustible sont de rigueur (nettoyer régulièrement les locaux, éviter toute source d'inflammation, réglementer les travaux par points chauds...).

Les principales recommandations spécifiques faites par JC Guichard en 1998 restent valables (voir bibliographie) et extraits de rapport joints en annexe.

Pour mémoire, différents types de capacités de stockage mobiles ou fixes sont rencontrées en pratique :

- Des fûts de 250 kg (ou de plus petits conditionnements)
- Pour le vrac, des unités de taille variable (plusieurs dizaines de m³)
- Des containers mobiles autour de 1 m³

Les fûts peuvent être en acier doux ou en plastique.

Les fûts de PMDI sont stockés par ailleurs en fûts étanches sous légère pression d'azote ou d'air sec (point de rosée de l'atmosphère inférieure à -40°C)

Il est recommandé, eu égard à la forte réactivité du produit avec de nombreux produits, de stocker ces produits dans un local spécifique, bien aéré et ventilé, et séparé (mur coupe-feu ou local physiquement séparé) des ateliers de fabrication. L'étanchéité des fûts doit être régulièrement vérifiée (risque de gonflement et d'éclatement des fûts par réaction avec l'humidité de l'air.

Des mesures de précautions sont à prendre également au niveau du dépotage des produits, lorsque les produits sont acheminés par camion-citerne.

Les grosses unités de stockage sont généralement conditionnées en température (20 à 30 °C), pour maintenir le produit suffisamment liquide. Le chauffage par circulation d'eau est déconseillé à cause de la réaction du produit à l'eau (dégazage de CO₂).

Les citernes fixes de stockage doivent être équipées de moyen de contrôle et de mise en sécurité :

- Vis-à-vis des risques liés à une élévation accidentelle de température (maxi 30 à 40°C) (décomposition, polymérisation...)
- Vis-à-vis des risques liés à une élévation de pression ou une mise en dépression de la citerne

Il convient aussi d'éviter les interconnexions des systèmes de ventilation des locaux de stockage avec ceux dédiés aux ateliers où se trouve du personnel.

7.3 TRAITEMENT DES FUITES ACCIDENTELLES

Des produits adsorbants ainsi que des solutions de décontamination doivent être disponibles sur les lieux de stockage et de manipulation. Pour mémoire, on rappellera que des solutions à base aqueuse de type :

- eau + détergent (1%)
- ou (plus réactif !) eau + ammoniacale concentrée et/ou alcools primaires
- conviennent d'une manière générale pour la décontamination des isocyanates aromatiques (TDI, MDI, HDI).

Des précautions sont à prendre néanmoins du fait de l'exothermicité de toutes les réactions provoquées par contact de ses solutions de décontamination et des produits concernés (traitement de grandes quantités de produits). Dans le cas de grandes quantités à traiter, l'utilisation d'une solution aqueuse dosée à 5/10% de carbonate de sodium peut être préférée à la base eau dans les solutions décontaminantes indiquées.

Se conformer aux prescriptions des fabricants ou aux règles édictées par les syndicats professionnels concernés ISOPA, pour la mise en œuvre et le traitement des déchets décontaminés (Incinération possible).

8. AUTRES DI-ISOCYANATES

D'autres di-isocyanates, aux propriétés chimiques voisines, connaissent des applications industrielles importantes. Le plus important d'entre eux, le TDI (Diisocyanate de toluylène) est produit industriellement en des quantités comparables et ses applications sont communes en grande partie, avec celles du MDI (fabrication des mousses de polyuréthane). Le TDI est visé par la rubrique 1150 ; Il existe également le HDI (hexaméthylène diisocyanate), exploité industriellement à une échelle beaucoup plus limitée.

9. REFERENCES

L. Maléchaux, « Sécurité des stockages lors de la manipulation des produits chimiques en exploitation minière » rapport final de recherche CECA (Convention n°7262/31/224/03) du 13 décembre 1989

JC. Guichard, « Le MDI et ses risques industriels », rapport INERIS DNO-Jgu/OD – n°1/98 31MP50 du 26 janvier 1998

G. Masson, « Rapport de stage sur le 4,4' –Diisocyanate de diphenylméthane et ses formes commercialisées », INERIS, Août 1995

W. Klebert, FH Prager, B. Muller, « Comportement au feu des matériaux bruts PUR – Rapport de recherche du 13/09/1988, Etude Bayer pour le compte de l'III, mai 1990 ;

Rhône-Poulenc Industries, « Projects D34-A and D34-B : Reports on Fire Hazard of Isocyanate Chemicals », 30 Dec 1982

X, « Guidance note : Controlling isocyanate hazards at work », site web www.safetyline.wa.gov.au

INRS, « 4,4' –Diisocyanate de diphenylméthane », fiche toxicologique n°129, édition 1988

G. Marlair et al, « The Behaviour of Commercially Important Diisocyanates in Fire Conditions. Part 2 : Polymeric Diphenyl methane –4,4' diisocyanate (PMDI) », Fire and Materials, vol 18, 1994, pp 17-30

D. Gilbert (III°), diverses données faxées le 19/11/2001 concernant l'évaluation des risques liés à l'utilisation du MDI

Shell Urethane Chemicals, « Recommendations for the handling of MDI-based compositions », technical bulletin, June 1989

T. Schupp, « Outdoor PMDI and TDI Fires : Emmissions, Extinguishing, Decontamination », Cellular Polymers, vol 18, n°4, 1999

International Chemical Safety Cards n°0298, « 4,4' -Diisocyanate de diphénylméthane », www.cdc.gov/niosh/ipcfrn/nfrn0298.html ;

Ministry of Social Affairs, Public Health and the Environment - Belgian Federal Department of the Environment, « RAR (Risk Assessment Report) Methylenediphenylmethane diisocyanate – CAS No 26447-40-5 EINECS No 247-714-0 Part Human Health », 2nd revision, draft of 16/08/2001

Ministry of Social Affairs, Public Health and the Environment - Belgian Federal Department of the Environment, « RAR (Risk Assessment Report) Methylenediphenylmethane diisocyanate – CAS No 26447-40-5 EINECS No 247-714-0 Part Environment : 2nd revision - Part Human Health 1st revision », draft of 12-11-1999

MATE/DPPR/SEI/BRTICP, Fiche technique Toxicité MDI, rf. TOX 010-06-1998, 1998

C. Winder, A. Zarei, « Incompatibilities of chemicals », Journal of Hazardous Materials A79 (2000) 19-30

10. REMARQUE

Le présent rapport a été établi au vu des informations fournies à l'INERIS et compte tenu des connaissances techniques et scientifiques connues à ce jour.

La responsabilité de l'INERIS ne pourra être engagée si les informations qui lui ont été communiquées sont incomplètes ou erronées.

L'INERIS ne peut être tenu pour responsable des décisions prises en application de ses propositions ou des conséquences engendrées par le non-respect ou l'interprétation erronée de ses recommandations.

Le destinataire utilisera les résultats inclus dans le présent document intégralement ou de manière objective. Son utilisation sous forme d'extraits ou de notes de synthèse sera faite sous la seule et entière responsabilité du destinataire. Il en est de même pour toute modification qui y serait apportée.

11. LISTE DES ANNEXES

Repère	Désignation précise	Nb/N° pages
A	Inventaire des accidents MDI recensés par le BARPI (non disponible sous forme informatique)	

