

Fabrication de pièces en polyuréthane à base de résine TDI (diisocyanate de toluylène) et du durcisseur MOCA (4,4'-méthylène-bis-(2-chloroaniline))

Mots Clefs (Activité - Métier - Poste de travail - Nuisance)

FABRICATION DE PIÈCES EN RESINES POLYURETHANNES CONTENANT DE LA MOCA (JOINTS, BANDE DE ROULEMENT DE ROUE) - OUVRIER DE LA MISE EN ŒUVRE - PESEE - MELANGE DE LA MOCA - CHAUFFAGE - CHAUFFAGE DU TDI - MOCA - TDI - PREVENTION - CANCER PROFESSIONNEL

Description de l'activité, du métier, du poste

■ Description de l'activité :

- Plusieurs variétés de prépolymères de polyuréthane à base de diisocyanate de toluylène (TDI) sont utilisées.
- La MOCA sert de durcisseur dans la fabrication d'élastomères ou mousses en polyuréthane à haute performance. Cette utilisation est devenue rare.

■ Repérage du risque :

Prépolymère TDI : Un prépolymère est une molécule capable de subir une polymérisation ultérieure grâce à des réactifs.

- Si la teneur en monomère libre dans le prépolymère est supérieure à 1 %, l'étiquetage doit indiquer « Isocyanate TDI » cancérogène catégorie 2.
- Si la teneur en monomère libre TDI est inférieure à 1 %, sa présence figurera dans la fiche de données de sécurité.

*Cette fiche ne concerne que les risques cancérogènes liés à cette activité. Les autres risques (chimiques, physiques...) doivent faire l'objet d'une évaluation.
Les photos ci-dessus illustrent des situations de travail sans préjuger de la pertinence des mesures de prévention présentées.*

Durcisseur avec MOCA :

- Lecture de l'étiquette : H350 (« peut causer le cancer »)
- Analyse des Fiches de Données de Sécurité (FDS)

- **Procédé de fabrication de pièces de la résine polyuréthane à base de MOCA :**

- Pesée du prépolymère TDI, qui est sous forme d'un liquide incolore fluide.
- Transfert de la quantité dans un ballon en verre qui est chauffé sous agitation sous vide dans un réacteur.
- Pesée de la MOCA : la MOCA cristalline est prélevée dans un bidon, pesée sur une balance, versée dans un Becher métallique. La MOCA est fondue (plaque chauffante 140° C) puis maintenue en fusion sur une plaque de 105 à 110° C.
- La MOCA fondue est introduite dans le réacteur, mélangée avec le prépolymère sous vide sous agitation.
- Le mélange prépolymère TDI/MOCA est coulé dans des moules métalliques placés dans une étuve chauffée à 100° C.
- Démoulage manuel ou à l'aide de l'air comprimé et ébavurage à la main.
- Etuvage pendant plusieurs heures pour durcissement à cœur de la pièce.
- Nettoyage des ballons de prépolymères/MOCA : utilisation de solvant.
- Nettoyage des moules métalliques : par solvant.

Nuisances cancérigènes

- **Substance TDI :**

TDI ou diisocyanate de toluylène (mélange de deux isomères)

MOCA [4,4'-méthylène-bis-(2-chloroaniline) ou 3,3'-dichloro-4,4'-diaminodiphénylméthane]

- **Classification CLP :**

TDI	CAS n° 26471-62-5	Catégorie 2	« Substance préoccupante en raison d'effet cancérigène » (suspecté)
MOCA	CAS n° 101-14-4	Catégorie 1B	« Substance devant être assimilée à des substances cancérigènes » (avéré)

- **Classification Centre International de Recherche sur le Cancer (CIRC) :**

TDI	CAS n° 26471-62-5	Groupe 2B	« L'agent peut être cancérigène »
MOCA	CAS n° 101-14-4	Groupe 1	« L'agent est cancérigène »

- **Organes « cibles » des cancers :**

TDI : Chez l'animal, site variable selon les espèces (foie, pancréas...).

MOCA : Vessie (fortement suspecté).

- **Autres maladies possibles en cas d'exposition à ces substances :**

TDI : eczéma, conjonctivite, rhinite, asthme.

MOCA : Très peu de données disponibles.

- **Exposition aiguë** : douleurs abdominales, conjonctivites, irritations cutanées.
- **Exposition chronique** : envie fréquente d'uriner, traces de sang dans les urines, allergies cutanées.

Voies de contamination habituelle

- **Inhalation** : Oui (vapeurs ou aérosols pour le TDI)

- **Passage à travers la peau** : Oui. La MOCA passe facilement à travers la peau.

- **Ingestion** : Négligeable

- **Diffusion du risque hors du poste de travail :**

- possible par la diffusion des vapeurs (TDI),
- par dépôts de MOCA sur les mains et les vêtements de travail puis exportation hors de l'atelier vers les locaux sanitaires, le réfectoire, et éventuellement hors de l'entreprise (au domicile).

Outils d'évaluation

Prélèvements atmosphériques :

La valeur limite moyenne d'exposition professionnelle sur 8 h (VME) et la valeur limite d'exposition professionnelle à court terme sur 15 minutes (VLCT) sont fixés selon le tableau suivant :

Substances	VME	VLCT	USA (ACGIH) TLV-TWA	
TDI	0,08 mg/m ³ (0,01 ppm)	0,16 mg/m ³ (0,02 ppm)	0,04 mg/m ³	Valeur indicative
MOCA	0,22 mg/m ³ (0,02 ppm)	-	0,11 mg/m ³	Valeur indicative

Attention !

- Les valeurs limites ne constituent pas un seuil de protection pour le risque cancer et ne prennent pas en compte la contamination cutanée et/ou digestive.
- Pour les cancérigènes, même lorsque les valeurs limites existent, il convient de maintenir une concentration dans l'air la plus faible techniquement possible.

- **Frottis de surface** : Pour la MOCA, ils sont nécessaires pour évaluer la pollution des locaux, des mains et du visage, en ne tenant compte que de la voie principale de contamination : la voie cutanée.
Il s'agit d'une méthode d'estimation semi qualitative comparée à une lingette témoin.
- **Dosages sanguins ou urinaires** (pour prendre en compte toutes les voies de contamination) :
 - Dosage des TDA en fin de poste (2,4 et 2,6 toluène diamine) dans les urines en fin de poste : 5 µg/g de créatinine (ACGIH).
 - Dosage de la MOCA urinaire : Valeur cible : 12 µg/g de créatinine (Finlande)
Prélèvement fait en fin de poste et en fin de semaine.

▪ Substitution :

MOCA : Plusieurs durcisseurs de remplacement sont présents sur le marché : tous sont des amines aromatiques.

Les substituts de la MOCA n'ont pas été beaucoup étudiés du point de vue toxicologique : chez l'animal, on sait que certains ont des effets mutagènes démontrés expérimentalement, mais aucun effet cancérigène n'a été retrouvé, contrairement à la MOCA.

Si la substitution permet d'utiliser un procédé sans effet cancérigène chez l'animal, l'existence d'effets mutagènes impose de maintenir un niveau de prévention élevé.

▪ Conception du poste :

- Utilisation de la MOCA ou de son substitut, si cela est possible techniquement, sous forme liquide ou pâteuse plutôt que cristalline.
- Utiliser des prépolymères TDI à très faible teneur résiduelle en monomère.
- Automatisation des opérations de pesage et de chargement de la MOCA ou de ses substituts en circuit fermé. De la même façon, automatiser les opérations de pesage et de chargement des prépolymères TDI dans les réacteurs pour être chauffés.

ou opération à effectuer dans un système de type boîte à gants

ou utilisation de système Pouyes (système de ventilation)

sinon, pesée et chauffage de la MOCA ou des substituts et du TDI avec captage enveloppant à aspiration frontale, la vitesse d'air au point d'émission devant être de 0,5 m/s.

- Transport de la MOCA fondue ou des substituts et des prépolymères TDI et des mélanges MOCA/prépolymère dans des containers fermés.
- Poste de remplissage des moules sous aspiration avec captage enveloppant à aspiration frontale.
- Automatisation du nettoyage de ballons réacteurs ou sous hotte aspirante.

▪ Equipement de protection individuel (= EPI) :

- **Cutané** :
 - gants polyéthylène et éthylènevinylalcool (gants PE/EVAL/PE multicouches), seuls testés pour leur étanchéité à la MOCA,
 - combinaison jetable (à changer deux fois par jour).
- **Respiratoire** : - filtres de protection contre les vapeurs et aérosols de type A₂B₂P₃ : Protection contre les vapeurs MOCA/TDI

▪ Mesures d'hygiène :

- Nettoyage régulier des surfaces de travail et de l'atelier : soit par décontamination à l'humide (solution aqueuse à 1 % d'acide sulfonique et 0,5 % de surfactant) ou soit par aspiration des poussières (filtre très haute efficacité).
- Circuit de vestiaires propres/vestiaires sales, douche entre les deux si possible.
- Nettoyer le visage et les mains.

- Ne pas manger, boire, fumer, mâcher du chewing-gum dans l'atelier.
 - Manger dans des locaux propres après avoir quitté les vêtements sales.
 - Ne pas emporter les vêtements de travail à l'extérieur ; le nettoyage doit être organisé par l'entreprise.
- **Indicateurs de contrôle de l'efficacité des mesures prises :**
 - Contrôle atmosphérique TDI, MOCA
 - Frottis de surface de la MOCA (propreté des locaux, efficacité des gants)
 - Dosage de la MOCA urinaire (indicateur de l'exposition actuelle)
 - Contrôle de débit et des vitesses d'air

Réparation

- **Tableau de maladie professionnelle (MP) :**
 - MOCA** : Réparation du cancer de la vessie dans le **Tableau 15ter** (affections dues aux amines aromatiques).
 - TDI** : **Tableau 62** (affections dues aux isocyanates organiques) : Ce tableau ne prend pas en compte les cancers.
- **CRRMP (Comité Régional de Reconnaissance des Maladies Professionnelles) :** Lorsque le cancer ne figure pas dans un tableau de maladie professionnelle ou lorsqu'au moins une des conditions décrites dans ce tableau n'est pas remplie, ce comité peut être saisi pour traiter la demande de reconnaissance.
- **Droit au suivi post exposition :** Oui pour la MOCA
- **Droit au suivi cancérigène post professionnel :** Oui pour la MOCA

Autres activités pouvant être concernées par l'exposition à la MOCA

- Fabrication et conditionnement de la MOCA.
- Fabrication de résines époxydiques, d'élastomères ou de mousse polyuréthane de haute performance, dont le durcisseur est à base de MOCA.
- Production de microcircuits dans l'électronique, en très faible quantité.
- Produit d'imperméabilisation du bois et des toiles dans certains pays de l'Asie de l'Est.

Pour en savoir plus

- Diisocyanate de toluylène. INRS. Fiche toxicologique n° 46.
- 4,4'-méthylènebis(2-chloroaniline). INRS. Fiche toxicologique n° 292.
- Surveillance biologique des salariés exposés à la 4,4'-méthylène-bis-(2-chloroaniline) (MOCA). Un nouvel outil analytique pour les préventeurs industriels. État de la situation actuelle en France. INRS. Note documentaire ND 2155-184-01.
- Consulter les bases de données sur le site INRS ([Bases de données - Publications et outils - INRS](#)) :
 - [MetroPol](#) : Recueil de méthodes de prélèvement et d'analyse de l'air pour l'évaluation de l'exposition professionnelle aux agents chimiques.
 - [Biotox](#) : Guide biotoxicologique pour le médecin du travail. Inventaire des dosages biologiques disponibles pour la surveillance des sujets exposés à des produits chimiques.
- Consulter le site www.substitution-cmr.fr pour avoir, notamment, des exemples de substitution.

Evolution de la fiche

Cette fiche est appelée à être modifiée en fonction des connaissances toxicologiques et des techniques utilisées dans les entreprises.

Vos remarques nous intéressent et vous pouvez nous les faire parvenir à l'adresse suivante : preventiondst.cramif@assurance-maladie.fr

Autres outils disponibles

Le réseau prévention CNAMTS-CRAM/CARSAT-CGSS-INRS met à votre disposition, sur le site INRS (www.inrs.fr), [le dossier Agents chimiques CMR](#) dans lequel vous trouverez :

- les fiches FAR (Fiches d'Aide au Repérage par activité),
- les fiches FAS (Fiches d'Aide à la Substitution par activité).