



Les isocyanates en milieu de travail : évaluation et prévention

Brigitte Roberge, IRSST
Hygiéniste du travail, ROH

Simon Aubin, IRSST
Chimiste, hygiéniste du travail, ROH, CIH

Webinaire
2 octobre 2013

Objectifs du webinaire

- Connaître les principaux isocyanates, leurs propriétés, leurs utilisations en milieu de travail, leurs effets sur la santé ainsi que leur valeur limite d'exposition dans l'air;
- Comprendre les méthodes d'évaluation de l'exposition aux isocyanates;
- Se familiariser avec les moyens de prévention et de maîtrise de l'exposition liés à l'utilisation des isocyanates.

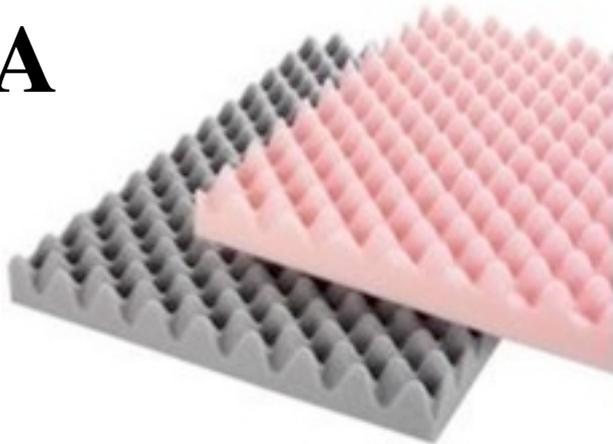
Plan du webinaire

1. Anticipation et identification
2. Évaluation environnementale
3. Maîtrise des facteurs de risque

Sondage

- Quel matériau suivant n'est PAS à base d'isocyanates ?

A



B



C



D



E



1. Anticipation et identification

1.1 Introduction des isocyanates

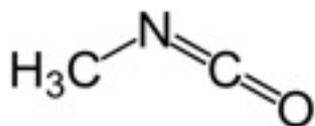
1.2 Effets sur la santé

1.3 Exposition selon le milieu de travail

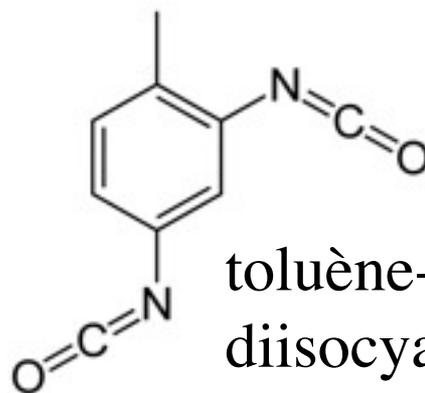
1.4 Valeurs de référence

1.1 Introduction des isocyanates

- Composé avec un groupement chimique isocyanate : azote-carbone-oxygène (NCO)



méthylisocyanate

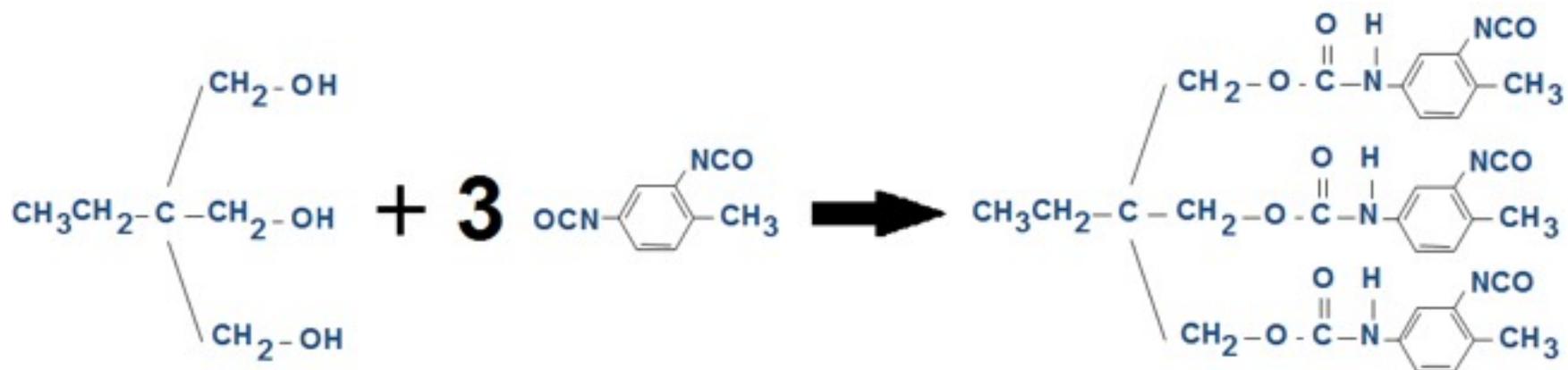


toluène-2,4-diisocyanate

- Monoisocyanate : une fonction NCO
- Diisocyanate : deux fonctions NCO
- Polyisocyanates : 3 et + fonctions NCO

Formation de polyuréthane

- Exemple avec monomère 2,4-TDI



polyol

2,4-TDI

uréthane

3 fonctions NCO sont encore disponibles; la polymérisation peut continuer.

Dénomination isocyanates

■ Monomère :

- **Définition** : unité chimique de base, un **diisocyanate** dans ce contexte-ci, constituant une chaîne appelée polymère
- **Exemples** : HDI, TDI, MDI, etc.

■ Oligomères :

- **Définition** : diisocyanates condensés et/ou partiellement réagis avec un copolymère, sur lequel on retrouve des fonctions NCO libres pour polymérisation ultérieure.
- **Synonymes** : polyisocyanates, prépolymère, homopolymère
- **Exemples** : isocyanurate de HDI, polyisocyanate de MDI, etc.

■ Copolymère :

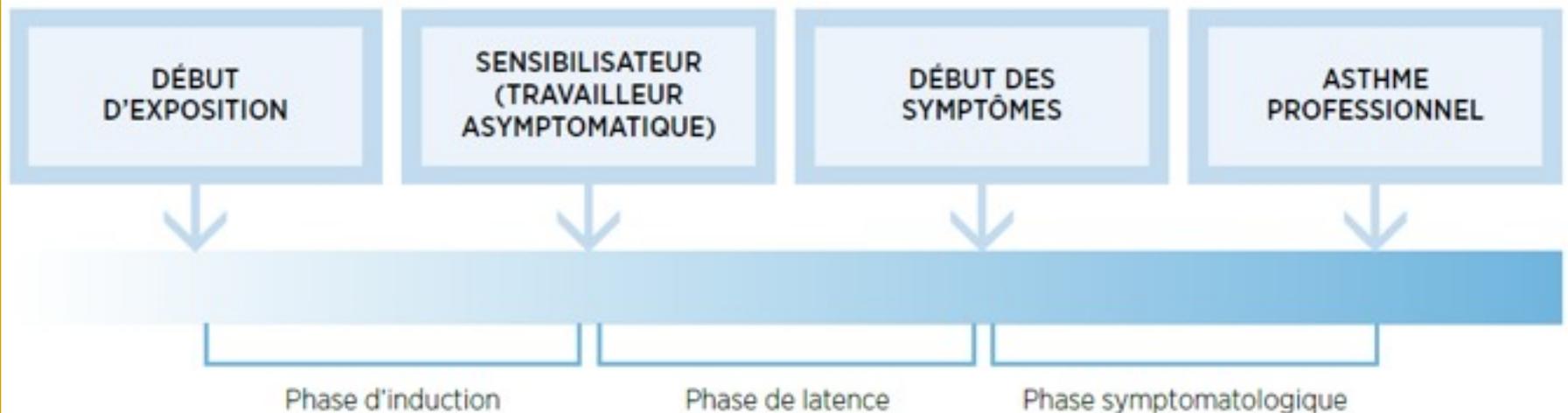
- **Définition** : composé chimique qui réagit avec les fonctions isocyanates pour former le polyuréthane.
- **Exemples** : polyols, polyamines, etc.

Principaux isocyanates

Abrév.	Nom complet	Poids mol. (g/mol)	Tension vapeur mm Hg	Principales utilisations	Vitesse réaction relative
HDI	1,6 hexaméthylène diisocyanate	168	0,01	Revêtement (peinture)	+
TDI	(2,4 et 2,6) toluène diisocyanate	174	0,02	Mousse flexible	++++
IPDI	isophorone diisocyanate	222	0,0005	Revêtement (peinture)	+
MDI	Méthylène diphényl diisocyanate	250	<0,00001	Mousse rigide, liant (colle)	+++
pMDI	Polyisocyanate de MDI (oligomères)	≈ 350	<0,00001	Mousse rigide, liant (colle)	+++
pHDI	Polyisocyanate de HDI (oligomères)	≈ 500	0,000075	Revêtement (peinture)	+

1.2 Effets sur la santé

- Irritant respiratoire et cutané (dermatite)
- Sensibilisant : réponse allergique de l'organisme
- Peuvent conduire à l'asthme professionnel, en fonction de :
 - Fréquence et intensité de l'exposition
 - Site de contact de l'organisme
 - Susceptibilité de l'individu
- Travailleur sensibilisé :
 - Réaction violente à de très faibles concentrations (< 1 % de la VEMP)



Effets sur la santé

- Selon les études toxicologiques, le développement de pathologies serait lié à la fonction isocyanate;
- Le monomère et les oligomères sont donc à considérer avec autant d'importance;
- Selon les connaissances actuelles, la sensibilisation respiratoire aux isocyanates pourrait aussi être induite à la suite de l'exposition cutanée aux isocyanates.

L'évaluation du risque pour la santé tiendra compte :

- du monomère ET des oligomères
- de l'exposition par inhalation et cutanée

1.3 Exposition selon le milieu de travail

Pour les 5 exemples présentés aux diapositives suivantes :

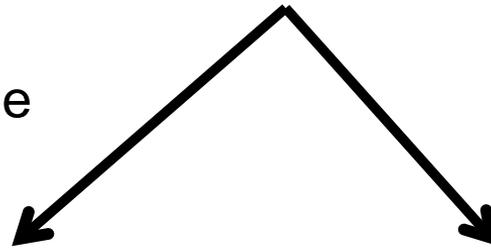
- Quel(s) isocyanate(s) sont en cause ?
- Quelle(s) forme(s) chimique(s) ?
- Quelle(s) forme(s) physique(s) ?
- Réactivité rapide ?
- Exposition par inhalation et/ou cutanée ?

Car IMPACT DIRECT sur :

- **Évaluation**
- **Maîtrise**

A) Application de revêtement

- Isocyanates : HDI et IPDI
- Formes chimiques : monomère (1 %) et oligomères (75 %)
- Formes physiques : fonction du procédé
- Réaction “lente”
- Par inhalation et cutanée



Pulvérisation



Vapeur et particules

Webinaire isocyanates octobre 2013

Pinceau / rouleau



Vapeur

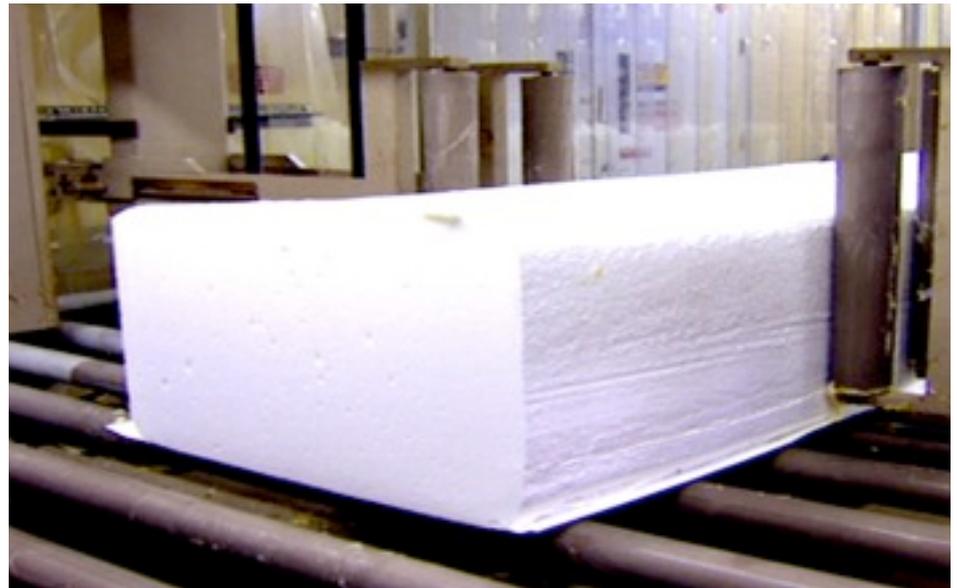
B) Production mousse flexible

- Isocyanates : 2,4 TDI / 2,6 TDI (80/20)
- Forme chimique : monomère
- Forme physique : vapeur
- Réaction “rapide”
- Par inhalation et cutanée

Au moment de la fabrication

Dégazage du produit fini

Coupage fil chaud (vapeur)



C) Application mousse isolante

- Isocyanate : MDI
- Forme chimique : monomère/oligomères 50/50
- Forme physique : aérosols, traces de vapeur
- Réaction rapide
- Par inhalation et cutanée

Pulvérisation isolation



Pulvérisation consolidation paroi de mines souterraines



D) Utilisation de colle

- Isocyanate : MDI
- Forme chimique: monomère/oligomères 50/50
- Forme physique : fonction du procédé
- Réaction lente
- Par inhalation et cutanée (fonction du procédé)

Application au pistolet à piston



Traces vapeur, fonction de la température

Dispersion particules enrobées, panneaux copeaux orientés (OSB)



Vapeur (faible) et particules

E) Dégradation thermique

- Isocyanates : multiples (dépend du matériau travaillé)
- Forme chimique : mono/diisocyanates et oligomères
- Forme physique : vapeur et particules
 - fonction du matériau
 - du procédé
 - distance de la source
- Vitesse réaction : dépend du matériau
- Par inhalation et cutanée

Coupage



Meulage



Soudage



1.4 Valeurs de référence

■ Au Québec (RSST) :

Monomères :

- HDI, IPDI, et MDI : 5 ppb (VEMP)
- TDI : 5 ppb (VEMP) 20 ppb (VECD)
- Sensibilisants (S)
- Exposition minimum (EM)

Oligomères :

- S
- EM (via article 42 du RSST)

Valeurs limites d'exposition (VLE)

Pays/ Organisme	VLE 8h (ppb)	VLE (courte durée) (ppb)	oligomères	notations
Québec	5	20 (TDI)	Réglementés, aucune VEA	S, EM
ACGIH®	5	-	-	S resp, URT irr
États-Unis (NIOSH)	5 (HDI, IPDI, MDI)	20 (HDI, IPDI, MDI)	-	Peau (IPDI)
États-Unis (OSHA)	-	20 (TDI, MDI)	-	
Allemagne	5	5	-	S, Peau (MDI)
France	10	20	-	Risque d'allergie respiratoire
Suède	2	5	-	S
Royaume-Uni	20 µg NCO/m ³	70 µg NCO/m ³	Inclus dans VLE	S

Le cas des oligomères...

- L'exemple du Royaume-Uni :
 - La VLE est exprimée en masse de fonction NCO/m³
 - “Comptabilise” toute fonction NCO présente dans l'air
- Approche de l'IRSST :
 - Les oligomères sont toujours évalués lorsqu'anticipés
 - Résultats émis en masse d'équivalent monomère/m³
 - Confirme la présence et l'importance relative de fonctions isocyanate libre dans l'air.

Approches très pertinentes puisque ce sont les fonctions NCO qui sont liées aux problèmes de santé !

Et la notation EM... ?

- Exposition minimum (article 42 RSST) :
 - S'applique à toute fonction NCO (monomère et oligomères).
- Consiste en une approche « **cas par cas** » :
 - Revoir les différents moyens de prévention pouvant s'adapter à la situation (type de procédé, d'entreprise, etc.);
 - La hiérarchie des moyens de prévention est passée en revue.

2. Évaluation environnementale

2.1 Principes de prélèvement et d'analyse

2.2 Méthodes d'évaluation

- Dans l'air
- Sélection des méthodes dans l'air
- Sur les surfaces
- Surveillance biologique

2.1 Principes de prélèvement et d'analyse

3 éléments clés à retenir :

- Isocyanate = très réactif (devient autre chose rapidement !)
- Si réagi en polyuréthane = analyse impossible
 - Sous-estimation systématique.
- Stabilisation nécessaire dès le prélèvement
 - Se transforme en un composé plus facilement analysable.

Méthodes dans l'air :

Méthode double-filtre IRSST 376

- Cassette 37 mm contenant 2 filtres
- 2 réactifs: MAMA* et MOPIP*
- 1 L.min⁻¹ pendant 15 min max.
- Analyse HPLC-UV
- Avantages :
 - Pratique pour prélèvement personnel
 - Monomère ET oligomères
 - Spéciation de la forme physique (vapeur ou aérosols)
- Limitations :
 - Temps de prélèvement court si aérosols
 - Sous-estime les isocyanates à réaction rapide (mousse MDI)



*MAMA: 9-(N-méthylaminométhyl)anthracène MOPIP: 1-(2-méthoxyphényl)pipérazine

Méthode barboteur IRSST 376

- Barboteur et cassette 37 mm (optionnelle)
- 1 L.min⁻¹
- Réactif : MOPIP
- Analyse HPLC-UV
- Avantages :
 - Temps de prélèvement jusqu'à 8h
 - Monomère ET oligomères
 - Stabilisation *in situ* des isocyanates à réaction rapide (mousse MDI)
- Limitations :
 - Inconvenable pour prélèvement personnel
 - Ajout de solution si trop d'évaporation



MOPIP: 1-(2-méthoxyphényl)pipérazine

Méthode haute sensibilité IRSST 366

- Cassette 37 mm
- 1 L.min⁻¹
- Vapeur seulement
- Réactif : MAMA
- Analyse HPLC-MS
- Avantages :
 - Très sensible (limite de détection très basse)
 - Temps de prélèvement jusqu'à 8h
- Limitations :
 - **Utilisation restreinte pour contexte précis**
 - Monomère forme vapeur seulement



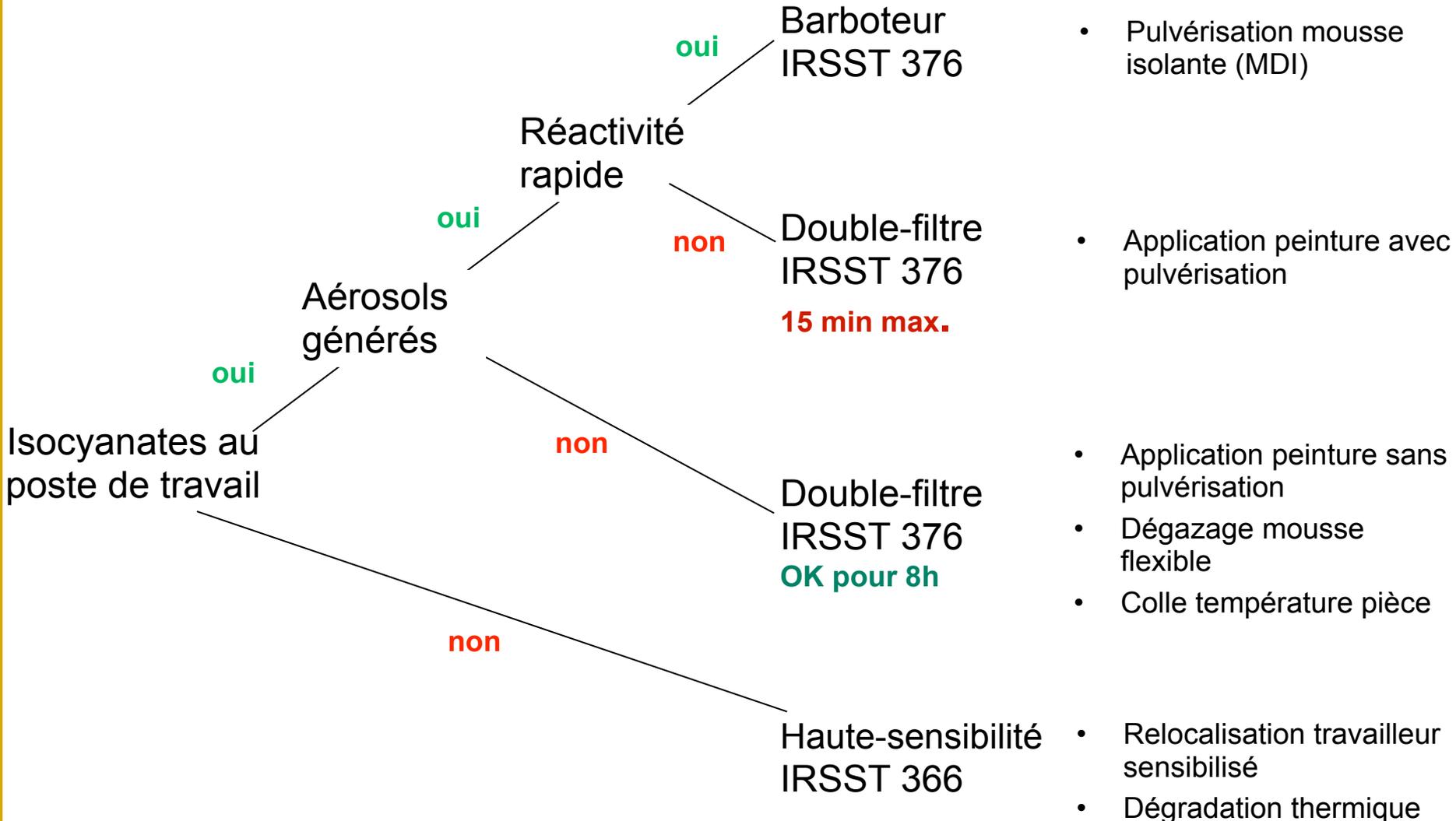
MAMA: 9-(N-méthylaminométhyl)anthracène

Laquelle ? Quand ? Pourquoi ?

Anticipation + identification

Méthodes

Exemples



Méthode pour surface :

Méthode qualitative Swype™

- Lingette et solution réactive
- Réponse positive = apparition de couleur
- Avantages :
 - Très simple à effectuer
 - Rapidité de la réponse
- Limitations :
 - Réponse qualitative
 - Interprétation de certains résultats



Méthode quantitative: OSHA W4002 et les limitations associées...

Surveillance biologique (SB) et biomarqueurs

- Des biomarqueurs d'exposition existent en tant qu'indicateur d'exposition
 - Travailleur exposé ou non;
 - Ne permettent pas d'être liés au niveau d'exposition.
- Deux types généraux :
 - Métabolite : l'amine correspondant (MDA, TDA, etc)
 - Réponse immunitaire : IgE, IgG, etc... (au stade de recherche)
- Aucune analyse liée à la SB des isocyanates n'est offerte à l'IRSST

3. Maîtrise des facteurs de risque

3.1 Élimination et substitution

3.2 Techniques d'ingénierie

3.3 Moyens administratifs

3.4 Protection individuelle

3.1 Élimination et substitution

- Propriétés des matériaux polyuréthane très recherchées, difficiles à éliminer ou à remplacer.
- Difficile de trouver des équivalents
 - Exemple : colle MDI remplacée par colle formaldéhyde... ?
 - Peinture électrostatique...

3.2 Techniques d'ingénierie

- Conception du procédé
 - Exemple : type de pistolet
- Encoffrement du procédé
 - Circuit fermé (ligne de production)
 - Rideaux
- Isolement du travailleur
- Ventilation
 - Générale
 - À la source



3.3 Moyens administratifs

- Formation et information :
 - Conscientisation sur le risque relié aux isocyanates
 - Produit utilisé
 - Types d'exposition : cutanée et par inhalation
 - Effets néfastes potentiels
 - Moyens de prévention

- Méthodes de travail
 - Pulvérisation nécessaire ?
 - Positionnement par rapport à la ventilation
 - Temps de séchage ou dégazage (planification)
 - Maintien des surfaces propres
 - Décontamination (diapositive suivante)

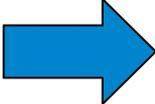
Décontamination

- À titre indicatif, produits disponibles :
 - Produit commercial Colormetric Laboratories Isocyanate Decontamination Solution
 - Solution maison composée d'un mélange de dégraissant et de monoéthanolamine (MEA) dissous dans de l'eau, dont le Pine-Sol®MEA
- À utiliser selon les normes prescrites, en portant la protection individuelle appropriée.

3.4 Protection individuelle

■ Respiratoire :

- Présence d'aérosols (pulvérisation / giclage) :

 Adduction d'air

- Certaines autres applications:
 - APR à filtres et cartouches*

*Attention : aucune cartouche n'est homologuée par NIOSH pour les isocyanates. La présence simultanée de solvants, entre autres, rend difficile l'évaluation de la durée de vie des cartouches pour les isocyanates.



Protection individuelle

■ Yeux / visage :

- Lunette
- Visière

■ Cutanée – mains :

- selon la nature du travail effectué :
 - Butyle, néoprène, PVC, etc.
 - Nitrile adéquat pour: MDI/pMDI, HDI/pHDI (courte durée)

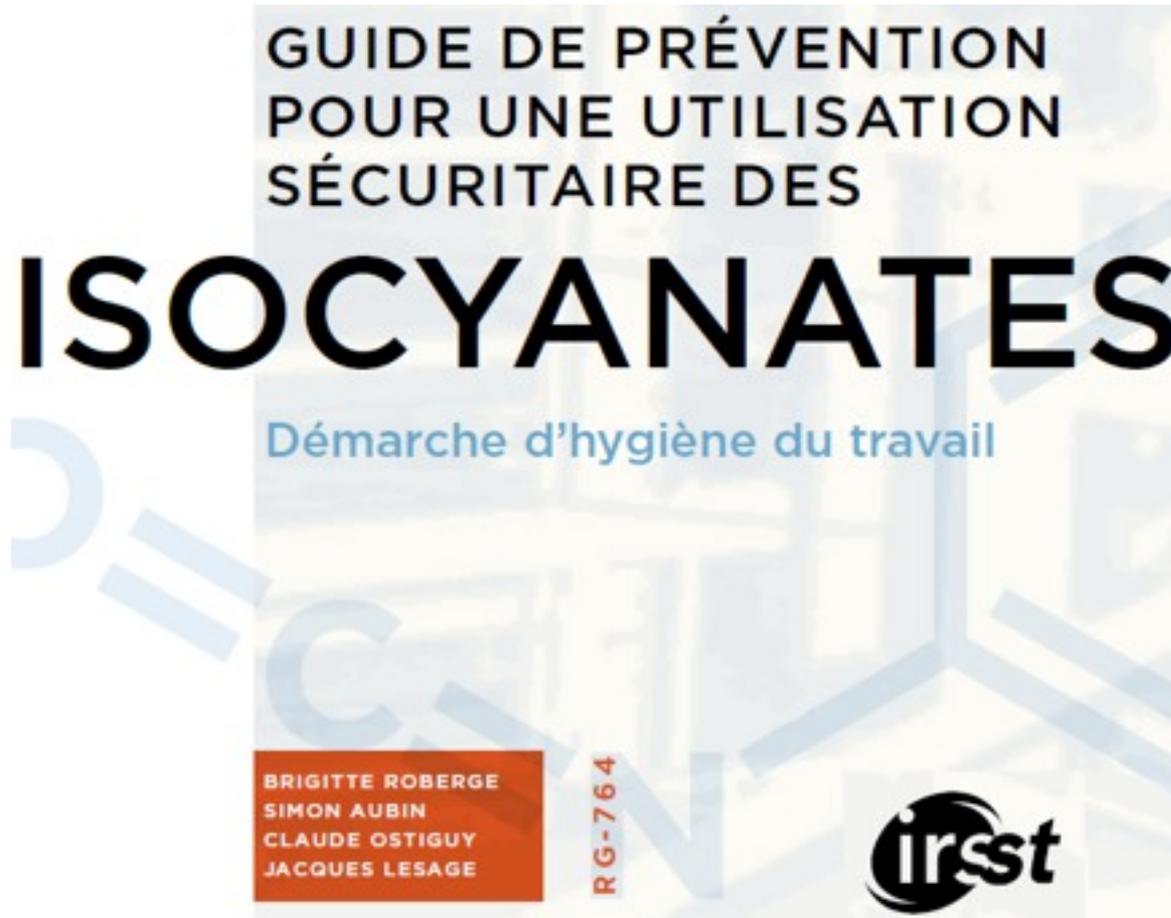


■ Cutanée - reste du corps :

- Couvre-tout jetable adapté à l'exposition anticipée :
 - Non-laminé : particules seulement
 - Laminé : particules, liquide et vapeur



Pour information supplémentaire :



Français : www.irsst.qc.ca/media/documents/PubIRSST/RG-764.pdf

English : www.irsst.qc.ca/media/documents/PubIRSST/RG-773.pdf

Suggestions et commentaires:

- brigitte.roberge@irsst.qc.ca
- simon.aubin@irsst.qc.ca

Questions ?

Exemple: application de mousse isolante de polyuréthane



Webinaire isocyanates octobre 2013

Exemple - Anticipation et identification

- Probablement MDI et pMDI
- Monomère et oligomères
- Exposition par **inhalation** et **cutanée**

Fiche signalétique:

INFORMATIONS SUR LES COMPOSANTS		
NOM CHIMIQUE	NUMÉRO CAS	%
Diisocyanate de polyméthylène polyphénylène	9016-87-9	45 - 55
Diisocyanate-4,4 de diphenylméthane	101-68-8	45 - 55

oligomères

monomère

Exemple - Anticipation et identification (suite)

Plages de concentrations attendues:

PROCÉDÉ	PLAGE DE CONCENTRATIONS DE MDI ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	
	MONOMÈRE	OLIGOMÈRES
Pulvérisation dans une remorque de camion	4,4 - 1 460	
Pulvérisation d'isolant	1,8 - 591	3,1 - 331
	17 - 400	
	70 - 2 050	10 - 1 200

Exemple - Évaluation

Caractéristiques de l'isocyanate pour cet exemple:

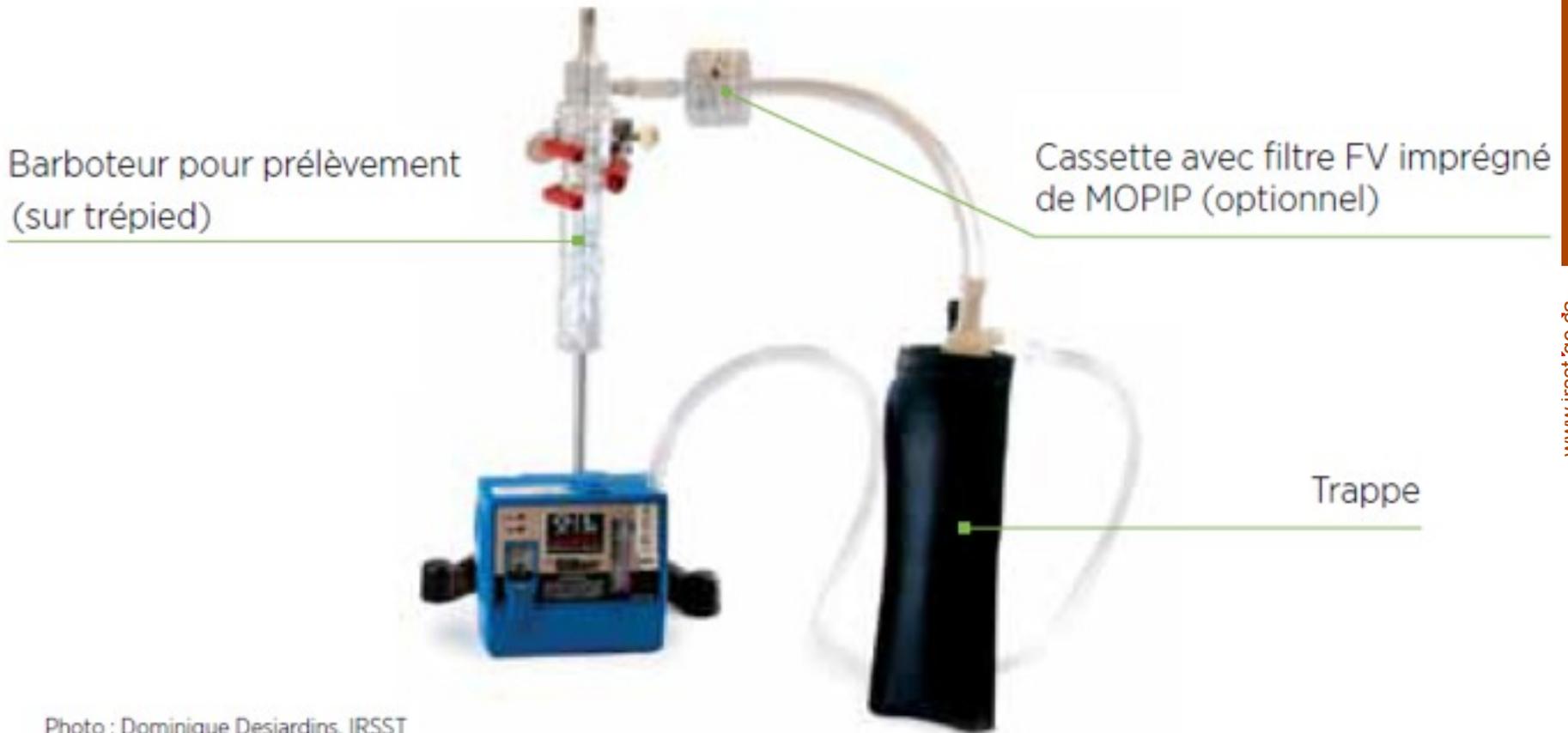


Photo : Dominique Desjardins, IRSST

IRSST 376 – Barboteur

Exemple – Éléments de maîtrise

■ Précautions:

- Pas de travail chaud à proximité

■ Formation:

- Risques
- Moyens de protection
- Méthodes de travail
- Zone d'exclusion pour autres travailleurs

■ Équipement de protection:

- Respiratoire (adduction d'air)
- Cutané

Instrument lecture directe (ILD)

- N'est pas préconisé par l'IRSST (aucun ILD n'est disponible)
- La diversité des formes physiques et chimiques rend très difficile la conception d'un ILD commun pour tous les isocyanates
- Peut toutefois être utile et adéquat pour la surveillance d'un procédé donné



GMD Sure-Spot



ChemKey TLD Isocyanate Detector