

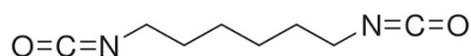
Diisocyanate d'hexaméthylène

Fiche toxicologique n°164

Généralités

Edition _____ 2012

Formule :



Substance(s)

Formule Chimique	Détails	
C ₈ H ₁₂ N ₂ O ₂	Nom	Diisocyanate d'hexaméthylène
	Numéro CAS	822-06-0
	Numéro CE	212-485-8
	Numéro index	615-011-00-1
	Synonymes	HDI, 1,6-diisocyanate d'hexaméthylène, 1,6-diisocyanatohexane



DIISOCYANATE D'HEXAMÉTHYLÈNE

Danger

- H331 - Toxique par inhalation
- H319 - Provoque une sévère irritation des yeux
- H335 - Peut irriter les voies respiratoires
- H315 - Provoque une irritation cutanée
- H334 - Peut provoquer des symptômes allergiques ou d'asthme ou des difficultés respiratoires par inhalation
- H317 - Peut provoquer une allergie cutanée

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

212-485-8

Selon l'annexe VI du règlement CLP.

ATTENTION : pour la mention de danger H331, se reporter à la section "Réglementation".

Caractéristiques

[1, 5]

Le diisocyanate d'hexaméthylène (HDI) est principalement utilisé comme matière première dans la fabrication de polyuréthanes pour peintures, vernis et élastomères en particulier.

Propriétés physiques

[1 à 5]

Le HDI se présente sous la forme d'un liquide incolore à légèrement jaunâtre, modérément volatil, ayant une désagréable odeur âcre et piquante.

Il est pratiquement insoluble dans l'eau qui le décompose mais est facilement soluble dans les solvants organiques.

Nom Substance	Détails	
Diisocyanate d'hexaméthylène	Formule	C₈ H₁₂ N₂ O₂
	N° CAS	822-06-0
	Etat Physique	Liquide
	Masse molaire	168,2
	Point de fusion	-67 °C
	Point d'ébullition	212 °C
	Densité	1,04
	Densité gaz / vapeur	5,8
	Pression de vapeur	0,7 Pa à 20°C 6,7 Pa à 25 °C
	Point d'éclair	130 à 140 °C (selon les sources)
	Température d'auto-inflammation	> 400 °C

À 25 °C et 101,3 kPa, 1 ppm = 6,88 mg/m³

Propriétés chimiques

[1,5]

Le HDI se décompose à des températures supérieures à 255 °C avec émission de vapeurs toxiques d'oxydes d'azote.

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

Le HDI peut réagir dangereusement avec les acides, les bases, les amines et les alcools. Ces réactions, favorisées par une augmentation de température, peuvent dans certains cas être violentes (explosions).

Récipients de stockage

[5]

Le stockage du HDI doit s'effectuer dans des récipients en acier inoxydable.

Le contact avec le cuivre et ses alliages doit être évité.

Valeurs Limites d'Exposition Professionnelle

Des valeurs limites indicatives d'exposition professionnelle (VLEP) dans l'air des lieux de travail ont été établies pour le diisocyanate d'hexaméthylène.

Substance	Pays	VME (ppm)	VME (mg/m ³)	VLCT (ppm)	VLCT (mg/m ³)
Diisocyanate d'hexaméthylène	France (circulaire 1986)	0,01	0,075	0,02*	0,15*
Diisocyanate d'hexaméthylène	Etats-Unis (ACGIH 2001)	-	0,035	-	0,14**
Diisocyanate d'hexaméthylène	Allemagne (Valeur MAK)	0,005	0,035	0,005	0,035

*court terme 5 minutes

**court terme 10 minutes

Méthodes de détection et de détermination dans l'air

- Prélèvement par barbotage de l'air dans une solution réactive ou par passage de l'air au travers d'un filtre en fibre de verre imprégné de ce même réactif (1-(2-méthoxyphényl)pipérazine ou 1-(2-pyridyl)pipérazine). Dosage par chromatographie en phase liquide haute performance avec détection UV, électrochimique ou fluorimétrique du dérivé uréide formé précédemment [16 à 18].

Incendie - Explosion

[1, 2, 4, 5]

Le HDI est une substance peu inflammable (point d'éclair en coupelle fermée de l'ordre de 135 °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 HDI (oxydes d'azote et de carbone, traces d'acide cyanhydrique), les intervenants qualifiés et entraînés seront équipés d'appareils de protection respiratoire isolants autonomes et de combinaisons de protection.

Pathologie - Toxicologie

Toxicocinétique - Métabolisme

Chez l'homme, l'absorption respiratoire est rapide. Le métabolite urinaire majeur est le 1,6-Hexaméthylènediamine (HDA). L'élimination urinaire est rapide après inhalation. Il existe une variation interindividuelle de l'élimination de l'HDA. Les isocyanates aliphatiques sont des inhibiteurs puissants de l'acétylcholinestérase.

Chez l'animal

Absorption chez l'animal

Il y a peu d'informations sur l'absorption du diisocyanate d'hexaméthylène (HDI) quelle que soit la voie d'exposition. *In vitro*, il s'hydrolyse en milieu aqueux ; ce processus, assez lent, est accéléré en présence de tampons contenant des acides carboxyliques comme ceux présents dans les matrices biologiques. L'hydrolyse commencerait lentement, probablement dans la trachée et les bronches (exposition par inhalation) ou en présence d'eau et d'acides (exposition orale), et continuerait plus rapidement. L'absorption par le tractus respiratoire du diisocyanate d'hexaméthylène radiomarké, chez le rat, est immédiate et augmente linéairement pendant l'exposition.

Distribution chez l'animal

Il n'existe pas d'étude disponible montrant la présence de diisocyanate d'hexaméthylène libre dans la circulation générale chez l'animal ou l'homme ; les molécules qui atteignent le sang pourraient se fixer aux protéines sériques.

Métabolisme chez l'animal

Le métabolite urinaire majeur du HDI est l'HDA formée par hydrolyse du diisocyanate.

Chez homme

L'absorption par le tractus respiratoire, après une exposition à 3,6 ppb pendant 7,5 heures, est rapide : 39 % de la concentration inhalée sont excrétés dans les urines (mis en évidence par un dosage du métabolite 1,6-hexaméthylène diamine (HDA)). On ne retrouve par contre pas d'HDA détectable dans le plasma lors de cette étude.

Après exposition par inhalation, l'élimination urinaire d'HDA est rapide ; la demi-vie d'élimination est de 1,1 à 1,4 heure. Plus de 90 % sont éliminés dans les 4 premières heures et l'HDA n'est plus détectable 15 heures après le début de l'exposition. L'excrétion cumulée d'HDA pendant 28 heures est comprise entre 8 et 14 µg, ce qui correspond à environ 11 à 21 % de la quantité inhalée. Le taux urinaire d'HDA, immédiatement après la fin de l'exposition, est en moyenne de 0,02 mmol/mol créatinine [9]. Après exposition par voie orale, on mesure dans l'urine hydrolysée, en moyenne, 0,28 mg (variation de 1 à 6 % selon les individus) de la dose administrée (8,2 mg) sous forme d'HDA, et, en moyenne, 0,8 mg (variation de < 1 % à 27 %) sous forme d'acide 6-aminohexanoïque. L'excrétion urinaire des deux composés est rapide, et la majorité (> 90 %) est éliminée complètement en 10 heures. La variation interindividuelle pour l'élimination de l'HDA est considérable selon que la personne est un acétylateur lent (2 % de la dose) ou rapide (6 %) [8].

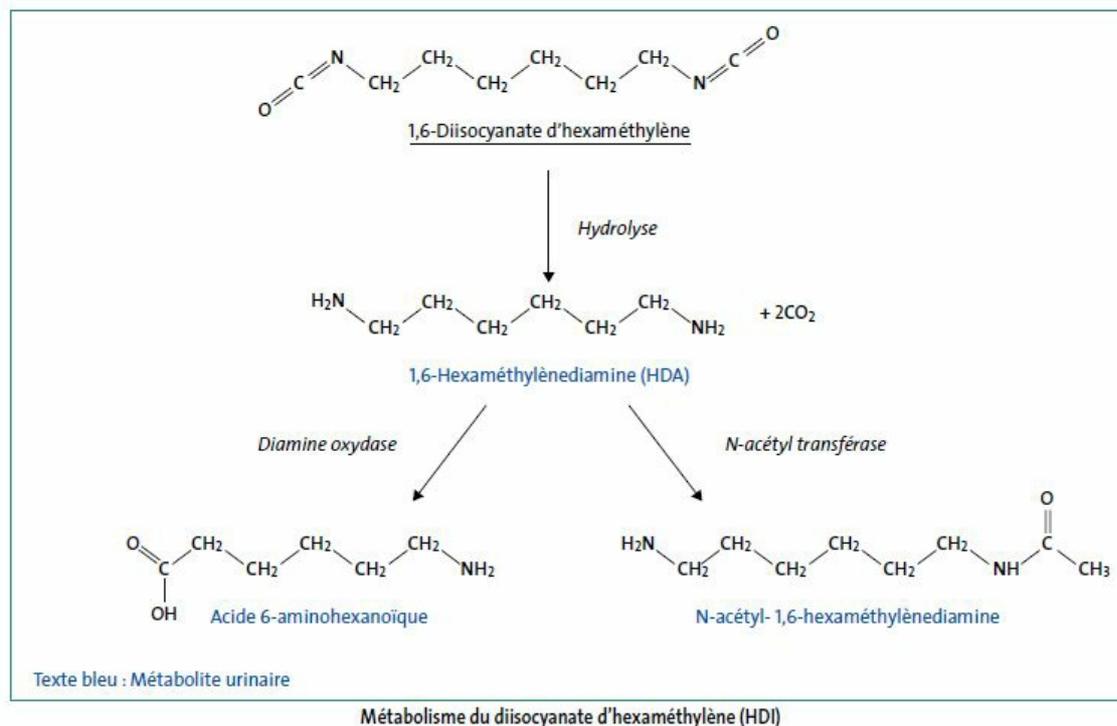
Surveillance biologique de l'exposition

Le dosage de l'HDA urinaire immédiatement ou dans les 2 heures suivant la fin de poste de travail est un paramètre sensible, spécifique, relativement bien corrélé à l'exposition du jour même ; il est soumis à de larges variations individuelles.

Le dosage de l'HDA sanguin en fin de poste de travail a été également proposé.

Il n'existe pas de valeur guide pour ces paramètres.

Schéma métabolique



Mode d'action

Les isocyanates aliphatiques sont des inhibiteurs puissants de l'acétylcholinestérase ; cette inhibition pourrait contribuer à l'induction des lésions respiratoires. De plus, le groupement isocyanate réagit avec les protéines (en particulier l'albumine sérique) pour former des dérivés immunogènes ou allergènes.

Toxicité expérimentale

Toxicité aiguë

La toxicité aiguë du HDI est modérée après exposition orale ou cutanée et forte après inhalation. Il est corrosif pour la peau et les yeux, irritant respiratoire et sensibilisant cutané et respiratoire.

Voie	Espèce	DL50/CL50
Inhalatoire	Rat	272-290 mg/m ³ (40 - 42 ppm) pendant 1 heure
		124-310 mg/m ³ (18,2 - 45 ppm) pendant 4 heures
		385 mg/m ³ (56 ppm) pendant 6 heures
	Souris	30 mg/m ³ (4,4 ppm) pendant 2 heures
	Cobaye	4 ppm pendant 1 heure
Orale	Rat	738-959 mg/kg
	Souris	1,89 mL/kg (env. 1980 mg/kg)

	Chat	1 mL/kg (env. 1100 mg/kg)
Cutanée	Lapin	593 mg/kg pendant 24 heures

Tableau 1. Toxicité aiguë du HDI

Chez le rat, les signes cliniques d'une exposition à des concentrations supérieures à 55 mg/m³ (8,1 ppm) sont ceux d'une irritation respiratoire (bradypnée, dyspnée, râles, prostration, puis, en relation avec la concentration, hypothermie, mobilité réduite, cyanose et convulsions). À l'autopsie, on observe trachéite, effusion pleurale et quelques foyers d'hémorragie pulmonaire ; les animaux morts pendant l'exposition présentent bronchite, bronchopneumonie ainsi qu'œdème et congestion pulmonaires. En exposition subaiguë, on observe une nécrose des cellules bronchiques avec desquamation de la muqueuse entraînant une obstruction.

Irritation Sensibilisation

Le HDI est corrosif pour la peau ; un œdème et un érythème sévère sont observés dès l'enlèvement du patch ; après 24 heures, on observe induration et nécrose au site d'application. Les effets ne sont pas réversibles en 8 jours. Des effets sévères sont également notés sur les yeux (cornée, iris, conjonctive) et ont tendance à s'aggraver pendant les 8 jours d'observation après l'exposition.

Il donne des résultats positifs dans les tests de sensibilisation cutanée chez la souris (cellules de lymphome, gonflement de l'oreille) et le cobaye (Buehler, maximisation). C'est un irritant respiratoire ; la RD50 est de 0,35 ppm chez la souris et de 1,42 ppm chez le rat, pour une exposition de 30 minutes. La baisse de la fréquence respiratoire (2 à 66 %) est rapide (baisse maximale dans les 5 premières minutes). La récupération est également rapide : la fréquence respiratoire redevient normale 2 minutes après l'arrêt de l'exposition. Des expositions répétées, 3 heures par jour pendant 5 jours à 1,17 ppm, induisent une baisse de la fréquence respiratoire journalière de 60 % comparée à la valeur avant exposition, mais aucun effet cumulatif n'a été mis en évidence.

Toxicité subchronique, chronique

Le tractus respiratoire est la cible primaire d'une exposition à long terme au HDI par inhalation ; les lésions (séquelles de l'irritation) se situent essentiellement dans la cavité nasale.

Les effets irritants oculaires et respiratoires apparaissent chez le rat pour des concentrations supérieures ou égales à 0,0175 ppm (0,119 mg/m³), 5 heures par jour, 5 jours par semaine pendant 2 semaines à 2 ans. L'irritation oculaire n'est observable que pendant 1 an. Des effets hématologiques à la plus forte concentration, aux limites de la significativité (augmentation du nombre de réticulocytes), indiqueraient une légère anémie [10]. La sévérité des lésions respiratoires (hyperplasie, métaplasie squameuse et dégénérescence de l'épithélium olfactif, hyperkératose et hyperplasie des cellules à mucus dans la cavité nasale) est liée à la concentration ; à partir de 0,3 ppm, les lésions ne sont plus réversibles. Des modifications pulmonaires (épithélialisation, pneumonie interstitielle ou accumulation de macrophages dans l'espace alvéolaire), non liées à la concentration, apparaissent après 2 ans d'exposition à des concentrations supérieures à 0,025 ppm. Aucune autre modification n'a été observée. La NOAEL pour les effets nasaux varie de 0,0175 ppm pour une exposition de 2 semaines à 0,005 ppm (0,034 mg/m³) pour une exposition de 2 ans.

Effets génotoxiques

Le HDI n'est pas mutagène in vitro pour les bactéries et les cellules en culture ; il n'est pas clastogène in vivo .

In vitro, le HDI n'est pas mutagène dans le test d'Ames pour les souches TA98, TA100, TA1535 et TA1537 de *Salmonella typhimurium*, avec ou sans activation métabolique. Le test HGPRT sur cellules ovariennes de hamster chinois donne également des résultats négatifs.

In vivo, il n'induit pas d'augmentation des micronoyaux dans la moelle osseuse de souris, exposées par inhalation à 0,15-0,75-1,5 ppm pendant 6 heures, malgré une cytotoxicité de 17 % à la plus forte concentration.

Effets cancérogènes

Le HDI n'est pas cancérogène par inhalation chez le rat aux concentrations utilisées.

Une exposition des rats par inhalation (0-0,005-0,025-0,164 ppm soit 0-0,034-0,17-1,152 mg/m³, 6 h/j, 5 j/sem, 2 ans) n'augmente pas l'incidence de cancer. Les lésions nasales induites n'évoluent pas en lésions cancéreuses [11].

Effets sur la reproduction

Le HDI n'entraîne aucun effet sur la fertilité ou le développement du rat même en présence d'une toxicité maternelle.

Fertilité

Des rats mâles et femelles, exposés à 0,005-0,175 ppm, 6 heures par jour, 5 jours par semaine pendant 2 ans, ne présentent aucune lésion du système reproducteur à l'autopsie.

Des rats, exposés à 0-0,005-0,053-0,299 ppm (0-0,034-0,361-2,03 mg/m³) pendant 14 jours avant accouplement, 14 jours d'accouplement et 21 jours de gestation, présentent des lésions de la cavité nasale à la plus forte concentration mais aucune incidence sur la fertilité ou le développement. La NOAEL est de 0,005 ppm.

Développement

Des rates, exposées à des concentrations identiques aux précédentes, du jour 0 au 19^e jour de gestation, ne présentent ni signe clinique de toxicité, ni modification de prise de poids ; seules des lésions de la cavité nasale apparaissent aux 2 plus fortes concentrations. Il n'y a pas d'effet sur les paramètres de la reproduction, l'embryon (y compris les pertes pré- ou post-implantatoires et les résorptions), ou le fœtus (taille de la portée, poids fœtal et placentaire, variations ou malformations squelettiques ou viscérales).

La NOAEL maternelle est de 0,299 ppm pour la toxicité systémique et 0,005 ppm pour la toxicité nasale.

La NOAEL pour la toxicité et la tératogenèse fœtales est de 0,299 ppm.

Toxicité sur l'Homme

Le HDI est un produit fortement irritant pour la peau et les muqueuses. Il entraîne des allergies cutanées et respiratoires.

[12 à 15]

Le HDI est très fortement irritant pour la peau et les muqueuses oculaires et respiratoires. La plupart des salariés exposés aux isocyanates (dont le HDI) présentent une rhinite, une conjonctivite et une toux. De fortes expositions à certains isocyanates ont provoqué des œdèmes pulmonaires aigus.

L'exposition répétée au HDI peut être la cause de maladies allergiques cutanées et respiratoires :

- eczéma de contact observé parfois des mois après le début de l'exposition. Des patchs tests positifs à l'HDI ont été mis en évidence. Une allergie croisée est possible, dans certains cas l'eczéma survient chez des salariés présentant un asthme ;
- asthme allergique ou de mécanisme complexe : allergique et pharmacologique (inhibition des récepteurs β -adrénergiques et des cholinestérases) ; des sensibilisations croisées avec d'autres isocyanates tels que le diisocyanate de toluylène (TDI) et le diisocyanate de diphénylméthane (MDI) sont également décrites ;
- alvéolite allergique : syndrome pseudo-grippal apparaissant 6 à 8 heures après l'exposition à l'isocyanate ; opacités micronodulaires ou réticulo-micronodulaires pulmonaires ; altération des épreuves fonctionnelles respiratoires (syndrome restrictif, diminution de la perméabilité alvéolo-capillaire). Si l'exposition est poursuivie, les lésions pulmonaires évoluent vers la fibrose.

Les cas d'alvéolites semblent plus fréquents avec le MDI qu'avec le TDI ou l'HDI.

Récemment, des allergies cutanées avec des oligomères du HDI ont été mises en évidence chez des utilisateurs de peintures polyuréthanes.

Réglementation

Rappel : La réglementation citée est celle en vigueur à la date d'édition de cette fiche : 1^{er} trimestre 2012

Les textes cités se rapportent essentiellement à la prévention du risque en milieu professionnel et sont issus du Code du travail et du Code de la sécurité sociale. Les rubriques "Protection de la population", "Protection de l'environnement" et "Transport" ne sont que très partiellement renseignées.

Sécurité et santé au travail

Mesures de prévention des risques chimiques (agents chimiques dangereux)

- Articles R. 4412-1 à R. 4412-57 du Code du travail.
- Circulaire DRT n° 12 du 24 mai 2006 (non parue au JO).

Aération et assainissement des locaux

- Articles R. 4222-1 à R. 4222-26 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.

Valeurs limites d'exposition professionnelle (Françaises)

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

Maladies à caractère professionnel

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

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.

Entreprises extérieures

- Article R. 4512-7 du Code du travail et arrêté du 19 mars 1993 (JO du 27 mars 1993) fixant la liste des travaux dangereux pour lesquels il est établi par écrit un plan de prévention.

Classification et étiquetage

a) substance HDI :

Le règlement CLP (règlement (CE) n° 1272/2008 du Parlement européen et du Conseil du 16 décembre 2008 (JOUE L 353 du 31 décembre 2008)) introduit dans l'Union européenne le système général harmonisé de classification et d'étiquetage ou SGH. La classification et l'étiquetage du HDI, harmonisés selon les deux systèmes (règlement et directive 67/548/CEE), figurent dans l'annexe VI du règlement CLP. La classification est :

- selon le règlement (CE) n° 1272/2008 modifié
 - Toxicité aiguë (par inhalation), catégorie 3 (*) ; H331
 - Lésions oculaires graves/irritation oculaire, catégorie 2 ; H319
 - Toxicité spécifique pour certains organes cibles - Exposition unique, catégorie 3 (Irritation des voies respiratoires) ; H335
 - Irritation cutanée, catégorie 2 ; H315
 - Sensibilisation respiratoire, catégorie 1 ; H334
 - Sensibilisation cutanée, catégorie 1 ; H317

(*) Cette classification est considérée comme une classification minimale ; La classification dans une catégorie plus sévère doit être appliquée si des données accessibles le justifient. Par ailleurs, il est possible d'affiner la classification minimum sur la base du tableau de conversion présenté en Annexe VII du règlement CLP quand l'état physique de la substance utilisée dans l'essai de toxicité aiguë par inhalation est connu. Dans ce cas, cette classification doit remplacer la classification minimale.

- selon la directive 67/548/CEE
 - Toxique ; R 23
 - Irritant ; R 36/37/38
 - Sensibilisant R 42 - 43
- b) **mélanges** (préparations) contenant du HDI

■ Règlement (CE) n° 1272/2008 modifié

Des limites spécifiques de concentration ont été établies pour le HDI.

Les lots de mélanges classés, étiquetés et emballés selon la directive 1999/45/CE peuvent continuer à circuler sur le marché jusqu'au 1er juin 2017 sans réétiquetage ni réemballage conforme au CLP.

Protection de la population

- Article L. 1342-2, articles R. 5132-43 à R. 5132-73 du Code de la santé publique :
 - détention dans des conditions déterminées (art.R. 5132-66) ;
 - étiquetage (cf. § Classification et étiquetage) ;
 - cession réglementée (art. R 5132-58 et 5132-59).

Protection de l'environnement

Les installations ayant des activités, ou utilisant des substances, présentant un risque pour l'environnement peuvent être soumises au régime ICPE. Pour savoir si une installation est concernée, se référer à la nomenclature ICPE en vigueur ; le ministère chargé de l'environnement édite une brochure téléchargeable et mise à jour à chaque modification (www.installationsclassees.developpement-durable.gouv.fr/La-nomenclature-des-installations.html). Pour plus d'information, consulter le ministère ou ses services (DREAL (Directions Régionales de l'Environnement, de l'Aménagement et du Logement) ou les CCI (Chambres de Commerce et d'Industrie)).

Transport

Se reporter entre autre à l'Accord européen relatif au transport international des marchandises dangereuses par route (dit " Accord ADR ") en vigueur au 1er janvier 2011 (www.developpement-durable.gouv.fr/-Transport-des-marchandises-.html). Pour plus d'information, consulter les services du ministère chargé du transport.

Recommandations

En raison de la grande toxicité du diisocyanate d'hexaméthylène, des mesures sévères de prévention et de protection s'imposent lors de son stockage et de son utilisation.

Au point de vue technique

Stockage

- Stocker le HDI dans des locaux frais et bien ventilés, à l'abri de la chaleur et de toute source d'ignition (rayons solaires, flammes, étincelles...) et à l'écart des produits incompatibles (acides, alcools, bases, amine, eau).
- Le sol des locaux sera imperméable et formera cuvette de rétention, afin qu'en cas de déversement accidentel le liquide ne puisse se répandre au dehors.
- Prendre toute précaution pour éviter une rentrée d'humidité pendant le chargement, le stockage et le déchargement du produit.
- Interdire de fumer.
- Maintenir les récipients soigneusement fermés et étiquetés correctement. Reproduire l'étiquetage en cas de fractionnement des emballages.
- 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 HDI. 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 à réaliser.
- Prévenir toute inhalation de vapeurs ou aérosols. Effectuer en appareil clos toute opération industrielle qui s'y prête. Prévoir une aspiration des vapeurs 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. Leur choix dépend des conditions de travail. Un appareil de protection respiratoire à adduction d'air sera de préférence utilisé. Si un appareil filtrant peut être utilisé, il doit être muni d'un filtre de type combiné AB-P3. Pour les interventions d'urgence, le port d'un appareil respiratoire isolant autonome est nécessaire.
- Contrôler régulièrement la teneur de l'atmosphère en HDI.
- Éviter tout contact de produit avec la peau et les yeux. Mettre à la disposition du personnel des équipements de protection individuelle : vêtements de travail (combinaison, bottes), gants imperméables (de type caoutchouc butyle, polyéthylène, Viton®/caoutchouc butyle, Silver Shield/4H®, Tychem® (SL, F, BR/LV et Responder®) ; le polychlorure de vinyle n'est pas recommandé [19]) et lunettes de sécurité à protection latérale. 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 HDI sans prendre les précautions d'usage [20].

- Ne pas rejeter à l'égout ou dans le milieu naturel les eaux polluées par le HDI.
- Des stocks de décontaminant approprié doivent toujours être disponibles (soude/détergent/eau : (5-10 %)/(0,2-0,5 %)/(90-95 %) ou ammoniacque concentrée/détergent/eau (3-8 %)/(0,2-0,5 %)/(90-95 %)). En cas de fuite ou de déversement accidentel, faire évacuer le personnel et ne faire intervenir que des opérateurs entraînés munis d'un équipement de protection approprié. Recouvrir immédiatement le produit d'un matériau absorbant inerte (sable, terre). Verser ensuite le décontaminant et laisser agir 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.

Au point de vue médical

- Éviter d'exposer au HDI des 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 projection cutanée, 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 projection oculaire, laver immédiatement et abondamment à l'eau pendant 15 minutes. Dans tous les cas, consulter ensuite un ophtalmologiste.
- 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 | Hexaméthylène diisocyanate. In : HSDB. NLM, 2009 (toxnet.nlm.nih.gov).
- 2 | Hexaméthylène diisocyanate. Fiche IPCS. ICSC 0278, 1994 (www.cdc.gov/niosh/ipcsnfm/).
- 3 | Hexaméthylène diisocyanate. IUCLID Dataset. European Commission - European Chemicals Bureau, 2000 (esis.jrc.ec.europa.eu).
- 4 | Diisocyanate d'hexaméthylène. In : CSST, 2008 (www.reptox.csst.qc.ca).
- 5 | Hexamethylene-di-isocyanate. In : Gestis database on hazardous substances. BGIA (www.dguv.de/ifa/en/gestis/stoffdb/index.jsp).
- 6 | Toxicological profile for Hexamethylene Diisocyanate, Tp120. ATSDR, 1998 (www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/index.asp).
- 7 | Hexamethylene Diisocyanate. OECD SIDS Initial assessment report. UNEP, 2001. (www.chem.unep.ch/irptc/sids/OECDSIDS/sidspub.html).
- 8 | Brorson T, Skarping G, Sandstrom JF, Stenberg M - Biological monitoring of isocyanates and related amines. I. Determination of 1,6-hexamethylene diamine (HDA) in hydrolysed human urine after oral administration of HDA. *Int Arch Occup Environ Health* . 1990, 62(1) : 79-84.
- 9 | Brorson T, Skarping G, Nielsen J - Biological monitoring of isocyanates and related amines. II. Test chamber exposure of humans to 1,6-hexa- methylene diisocyanate (HDI). *Int Arch Occup Environ Health* . 1990, 62(5) : 385-9.
- 10 | 1,6-Hexamethylene diisocyanate In : IRIS EPA, 1994. (www.epa.gov/iris/).
- 11 | Shiotsuka RN et al. - Chronic inhalation exposures of Fischer 344 rats to 1,6-examethylene diisocyanate did not reveal a carcinogenic potential. *Inhalation Toxicology* , 2010, 22(10) : 875-87.
- 12 | Hexamethylene diisocyanate. In : ACGIH Documentation of the TLVs and BEIs with other worldwide occupational values, 2001.
- 13 | Hexamethylene diisocyanate. In : HSDB, NLM, 2003 (toxnet.nlm.nih.gov).
- 14 | Consensus report for Toluene diisocyanate (TDI), Diphenylmethane diisocyanate (MDI), Hexamethylene diisocyanate (HDI). Scientific basis for swedish occupational standards XXII. Ed Johan Montelius. Criteria group for occupational standards, Stockholm, Sweden, 2001.
- 15 | Aalto-Korte K, Pesonen M, Kuuliala O, Alanko K, Jolanki R - Contact allergy to aliphatic polyisocyanates based on hexamethylene-1,6-diiso- cyanate (HDI). *Contact Dermatitis* . 2010, 63, 6 : 357-363.
- 16 | Isocyanates monomères. Fiche 004. In : Métropol. Métrologie des polluants, INRS, 2003- (www.inrs.fr/metropol/).
- 17 | Norme NF ISO 16702 (X43-202). Dosage des groupements isocyanates organiques totaux dans l'air par dérivation avec la 1-(2-méthoxy- phényl)pipérazine et par chromatographie en phase liquide. La Plaine Saint-Denis : AFNOR ; 2008.
- 18 | Diisocyanates (HDI, 2,6-TDI, 2,4-TDI). Organic Method 42. In : Sampling and Analytical Methods. OSHA, 1989 ([www.osha.gov/dts/sltc/methods/ index.html](http://www.osha.gov/dts/sltc/methods/index.html)).
- 19 | Forsberg K, Mandorf SZ - Quick selection guide to chemical protective clothing. 5th edition. Hoboken : John Wiley & Sons ; 2007 : 203 p.
- 20 | Cuves et réservoirs - Recommandation CNAMTS R 435. Paris : INRS ; 2008.

Auteurs

N. Bonnard, M. Farcy, D. Jargot, S. Miraval, O. Schneider.