

4,4'-Diisocyanate de diphenylméthane

Fiche toxicologique synthétique n° 129 - Edition 2009

Pour plus d'information se référer à la fiche toxicologique complète.

Formule Chimique	Nom	Numéro CAS	Numéro CE	Numéro index	Synonymes
C ₁₅ H ₁₀ N ₂ O ₂	(1) 4,4'-diisocyanate de diphenylméthane	101-68-8	202-966-0	615-005-00-9	4,4'-MDI, Diisocyanate de méthylènediphényle, 1,1'-méthylènebis(4-isocyanatobenzène)
C ₁₅ H ₁₀ N ₂ O ₂	(2) 2,2'-diisocyanate de diphenylméthane	2536-05-2	219-799-4	615-005-00-9	2,2'-MDI, Diisocyanate de 2,2'-méthylènediphényle, 1,1'-méthylènebis(2-isocyanatobenzène)
C ₁₅ H ₁₀ N ₂ O ₂	(3) 2,4'-diisocyanate de diphenylméthane	5873-54-1	227-534-9	615-005-00-9	2,4'-MDI, Isocyanate de o-(p-isocyanatobenzyl)phényle, 1-isocyanato-2-((4-isocyanatophényl)méthyl)benzène
C ₁₅ H ₁₀ N ₂ O ₂	(4) diisocyanate de diphenylméthane	26447-40-5	247-714-0	615-005-00-9	MDI, Diisocyanate de méthylènediphényle
	(5) diisocyanate de diphenylméthane prépolymérisé	9016-87-9			pMDI; polymeric MDI



4,4'-DIISOCYANATE DE DIPHENYLMÉTHANE

Danger

- H315 - Provoque une irritation cutanée
- H317 - Peut provoquer une allergie cutanée
- H319 - Provoque une sévère irritation des yeux
- H332 - Nocif par inhalation
- H334 - Peut provoquer des symptômes allergiques ou d'asthme ou des difficultés respiratoires par inhalation
- H335 - Peut irriter les voies respiratoires
- H351 - Susceptible de provoquer le cancer
- H373 - Risque présumé d'effets graves pour les organes à la suite d'expositions répétées ou d'une exposition prolongée

Les conseils de prudence P sont sélectionnés selon les critères de l'annexe 1 du règlement CE n° 1272/2008.
202-966-0

Propriétés physiques

Nom Substance	N° CAS	Etat Physique	Point de fusion	Point d'ébullition	Pression de vapeur	Point d'éclair
4,4'-diisocyanate de diphenylméthane	101-68-8	Solide	39 à 43 °C (variable selon la teneur en autres isomères)	> 300 °C	< 0,002 Pa (à 20 °C)	211 °C (coupelle fermée)
2,4'-diisocyanate de diphenylméthane	5873-54-1	Solide	34 à 38 °C		0,0014 Pa (à 20 °C)	

diisocyanate de diphenylméthane prépolymérisé	9016-87-9	Liquide	5°C (pour 50% de 4,4'-MDI)	> 300 °C	< 0,005 Pa (à 20°C)	208 °C (coupelle fermée)
---	-----------	---------	----------------------------	----------	---------------------	--------------------------

Méthodes de détection et de détermination dans l'air

- Prélèvement par barbotage de l'air dans une solution réactive de 1-(2-méthoxyphényl)pipérazine (1-2MP) ou de chlorure de *p*-nitrobenzyl-N-n-propylamine dans le xylène ou le toluène. Dosage par HPLC/UV ou HPLC/ECD du dérivé uréide formé précédemment (après évaporation du solvant, reprise du résidu dans l'acétonitrile, le THF ou le méthanol et destruction éventuelle de l'excès de réactif).
- Prélèvement par passage de l'air au travers d'un filtre en fibre de verre imprégné d'un réactif (1-2MP ou 1-(2-pyridyl)pipérazine). Dosage par HPLC/UV, HPLC/ECD ou HPLC/fluorimétrie du dérivé uréide formé précédemment (après désorption du filtre dans une solution de 1-2MP ou un mélange de diméthylsulfoxyde dans l'acétonitrile et destruction éventuelle de l'excès de réactif).

Valeurs Limites d'Exposition Professionnelle

Des valeurs limites d'exposition professionnelle (VLEP) indicatives dans l'air des lieux de travail ont été établies pour le « 4,4'-MDI ».

Substance	PAYS	VME (ppm)	VME (mg/m ³)	VLCT (ppm)	VLCT (mg/m ³)
4,4'-MDI	France (circulaire)	0,01	0,1	0,02	0,2
4,4'-MDI	Etats-Unis (ACGIH)	0,005	0,053	-	-
4,4'-MDI	Allemagne (Valeur MAK)	-	0,05	-	-

Pathologie - Toxicologie

Toxicocinétique - Métabolisme

Le 4,4'-MDI est absorbé par inhalation et, à taux moindre, par voie cutanée. Il se dépose en grande partie localement ; la fraction qui pénètre est transformée en 4,4'-méthylènedianiline (4,4'-MDA) et éliminée dans les fèces et l'urine.

Toxicité expérimentale

Toxicité aiguë

Le 4,4'-MDI est toxique par inhalation, irritant pour la peau et les voies respiratoires et sensibilisant cutané et respiratoire.

Toxicité subchronique, chronique

L'exposition prolongée par inhalation au 4,4'-MDI ou au pMDI induit des lésions du tractus respiratoire de sévérité croissante avec la concentration.

Effets génotoxiques

Dans les tests pratiqués *in vitro* et *in vivo*, les résultats obtenus avec le 4,4'-MDI correspondent à ceux d'un mutagène douteux à faible (voir tableaux 2a et 2b).

Effets cancérogènes

Le pMDI (polymeric MDI) est un cancérogène pulmonaire par inhalation pour le rat. Le CIRC/IARC a classé le mélange contenant du MDI monomère et polymère dans le groupe 3. L'Union européenne a classé le MDI et ses isomères « cancérogènes catégorie 3 ; R40 » (catégorie 2 selon le règlement CLP).

Effets sur la reproduction

Le pMDI n'est pas toxique pour les organes reproducteurs du rat. Le pMDI et le 4,4'-MDI sont toxiques pour le développement à des concentrations toxiques pour les mères ; ils ne sont pas tératogènes aux concentrations testées.

Toxicité sur l'Homme

L'exposition aiguë provoque des lésions des muqueuses respiratoires qui peuvent être graves. L'irritation de la peau et des yeux peut également être particulièrement importante. Des signes neurologiques non spécifiques sont rapportés. L'exposition répétée se traduit par des manifestations allergiques : eczéma, asthme, pneumopathie d'hypersensibilité, conjonctivites. Les études disponibles ne permettent pas de conclure quant à éventuel effet génotoxique, cancérogène ou une toxicité sur la reproduction chez l'homme pour cette substance.

Le 4,4'-MDI est moins volatil que le diisocyanate de toluylène (TDI), mais peut néanmoins pénétrer dans les voies respiratoires sous forme de vapeurs quand il est chauffé, ou d'aérosols quand il est pulvérisé.

Recommandations

Au point vue technique

Stockage

- Stocker le MDI dans des locaux frais et bien ventilés, à l'abri des rayonnements solaires et de toute source de chaleur ou d'ignition (flammes, étincelles...) et à l'écart des produits incompatibles (acides, alcools, bases, amines, eau.). Le sol des locaux sera incombustible, imperméable et formera cuvette de rétention afin qu'en cas de déversement accidentel, le liquide ne puisse se répandre au-dehors.
- Fermer soigneusement les récipients et les étiqueter correctement. Reproduire l'étiquetage en cas de fractionnement des emballages.

Manipulation

- Prévenir toute inhalation de vapeurs, poussières ou aérosols. Prévoir également des appareils de protection respiratoire pour certaines opérations exceptionnelles de courte durée ; leur choix dépend des conditions de travail ; si un appareil filtrant peut être utilisé, il doit être muni d'un filtre antigaz approprié combiné si nécessaire à un filtre antiaérosol de type P2. Pour des interventions d'urgence, le port d'un appareil respiratoire autonome isolant est nécessaire.
- Contrôler régulièrement la teneur de l'atmosphère en MDI.
- Éviter tout contact du produit avec la peau et les yeux. Mettre à la disposition du personnel des équipements de protection individuelle : vêtements de travail (combinaison, bottes, tablier en caoutchouc nitrile ou nitrile/buta-diène, néoprène), gants imperméables multicouches (caoutchouc butyle, éthylvinylalcool laminé, polyéthylène chloré) et lunettes de sécurité. Ces effets seront maintenus en bon état et nettoyés après chaque usage.
- En cas de fuite ou de déversement accidentel important de MDI liquide, faire évacuer le personnel et ne faire intervenir que des opérateurs entraînés munis d'un équipement de protection approprié. Recouvrir immédiatement le produit de matériau absorbant inerte (sable, terre). Verser ensuite le décontaminant et laisser agir au moins 30 minutes en ayant pris soin d'assurer une bonne ventilation.

Conduite médicale à tenir

- Des recommandations médicales spécifiques existent concernant certains organes cibles et la surveillance biologique de l'exposition.
- Lors d'accidents aigus, demander dans tous les cas l'avis d'un médecin ou du centre antipoison régional ou des services de secours médicalisés d'urgence.
- En cas de contact cutané et/ou de projection oculaire, laver immédiatement et abondamment à l'eau pendant 15 minutes. Retirer les vêtements souillés. Si la contamination est étendue ou prolongée et/ou s'il apparaît des lésions cutanées, consulter un médecin. S'il apparaît des signes d'irritation oculaire ou une gêne visuelle, consulter un ophtalmologiste.
- En cas de projection oculaire, Dans tous les cas, consulter 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 pour les sauveteurs. Faire transférer la victime en milieu hospitalier, même si l'état clinique du blessé semble s'améliorer.
- En cas d'ingestion, ne pas faire boire et ne pas tenter de faire vomir ; faire hospitaliser la victime dans les plus brefs délais.
- Dans les deux cas précédents, placer la victime en position latérale de sécurité si elle est inconsciente et mettre en œuvre, s'il y a lieu, des manœuvres de réanimation. Même si l'état initial est satisfaisant, la faire transférer en milieu hospitalier par ambulance médicalisée si possible, pour bilan des lésions, surveillance et traitement symptomatique si nécessaire. Une surveillance clinique et radiologique prolongée sera nécessaire en raison de la possibilité de survenue retardée d'un œdème pulmonaire.