

# Risques professionnels dans la production et dans la mise en oeuvre des matériaux plastiques



# La production des matériaux plastiques

industrie chimique

# POLYMERISATION



# POLYCONDENSATION ET POLYADDITION



Groupes fonctionnels différents

Emission éventuelle de résidus

Arrêt possible de la réaction (stockage de l'intermédiaire puis reprise avec catalyseur)

# 2 grandes familles de plastiques

- Thermoplastiques

- polyoléfines (polyéthylène, propylène)
- vinyliques (PVC)
- styréniques (polystyrène, copolymères à base de styrène, de butadiène, d'acrylonitrile, d'isoprène)
- acryliques
- cellulosiques
- polycarbonates, polyamides, etc

- Thermodurcissables

- phénoplastes (ex: phénol-formol)
- aminoplastes (ex: urée-formol)
- polyesters insaturés
- polyépoxydes
- silicones
- polyimides
- polyuréthanes,
- glycérophthaliques
- polyorganosiloxanes

# La mise en œuvre des matériaux plastiques

industrie de la plasturgie

industries variées : construction  
automobile, nautique....

# Les techniques de plasturgie (thermoplastiques)

(=polymères sensibles à la chaleur)

- **Injection**

- mélange granulés dans cylindre chauffant contenant vis mobile = piston qui injecte quantité de matière déterminée dans le moule
- refroidissement du moule pour figer, ouverture moule,éjection

- **Extrusion**

- compression des granulés par la vis → fonte → forme désirée à la sortie

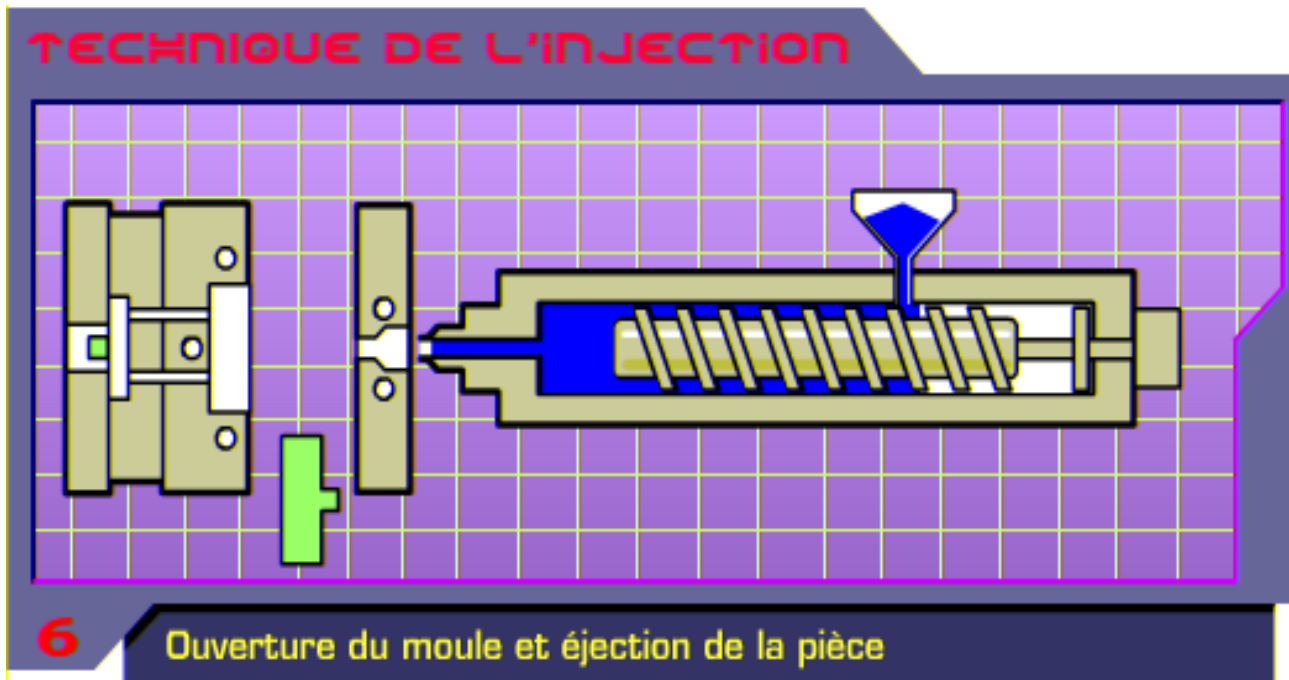
- **Gonflage**

- **Soufflage**

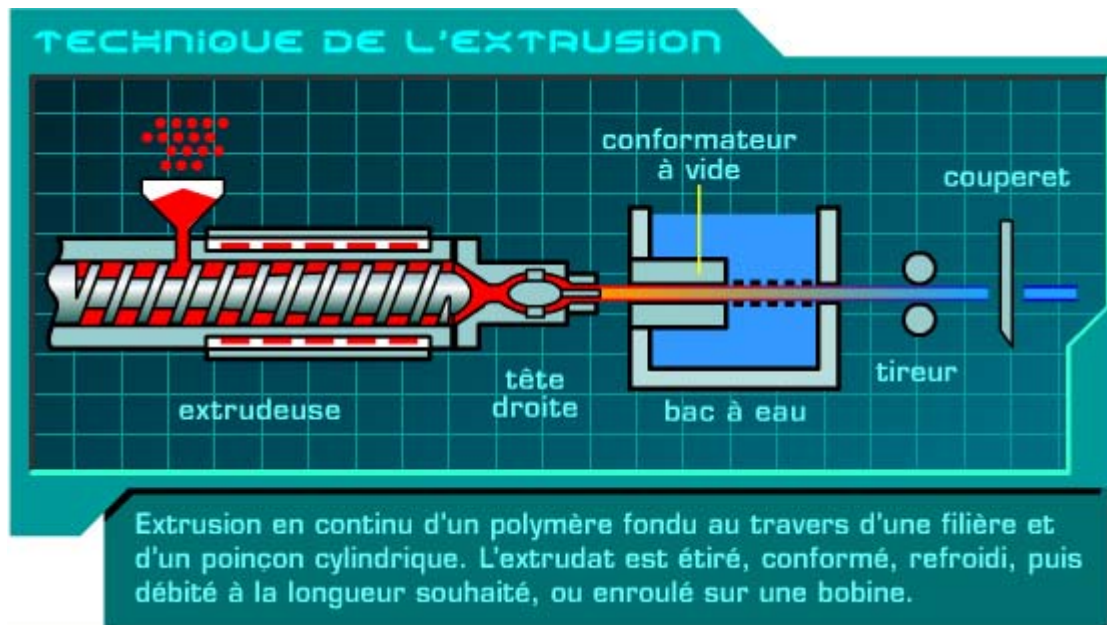
- **Thermoformage**

- **Calandrage**

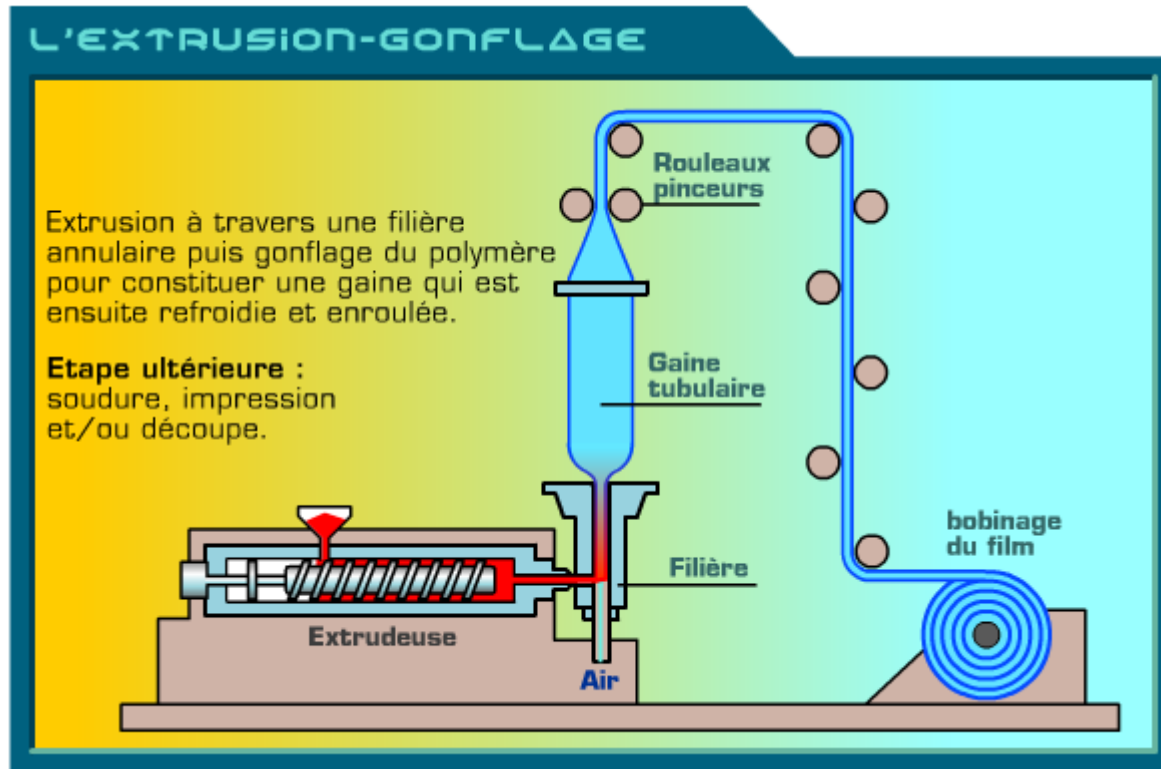
# Injection



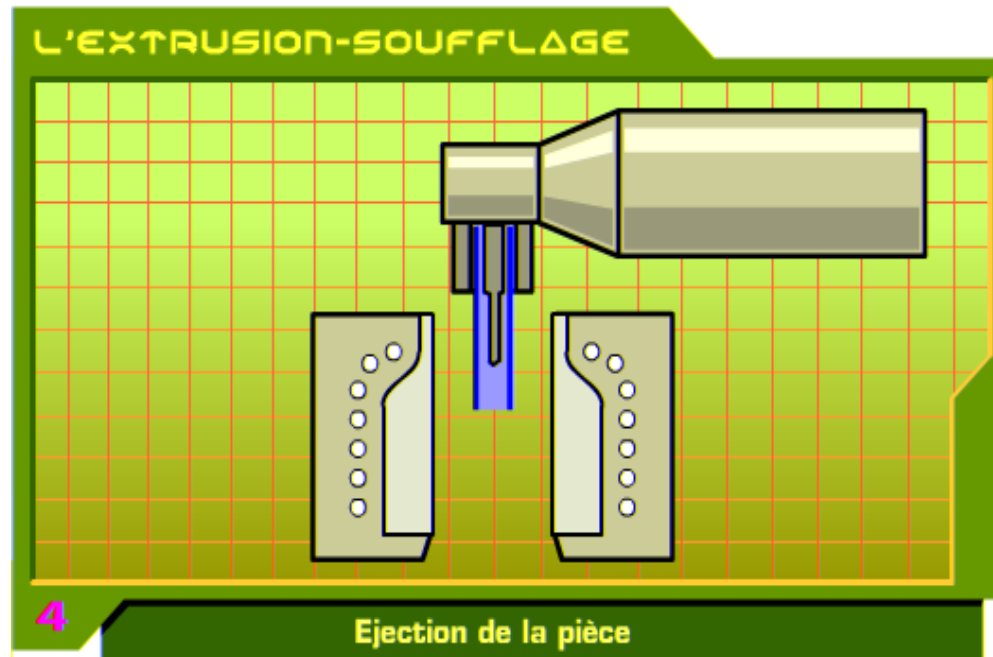
# Extrusion



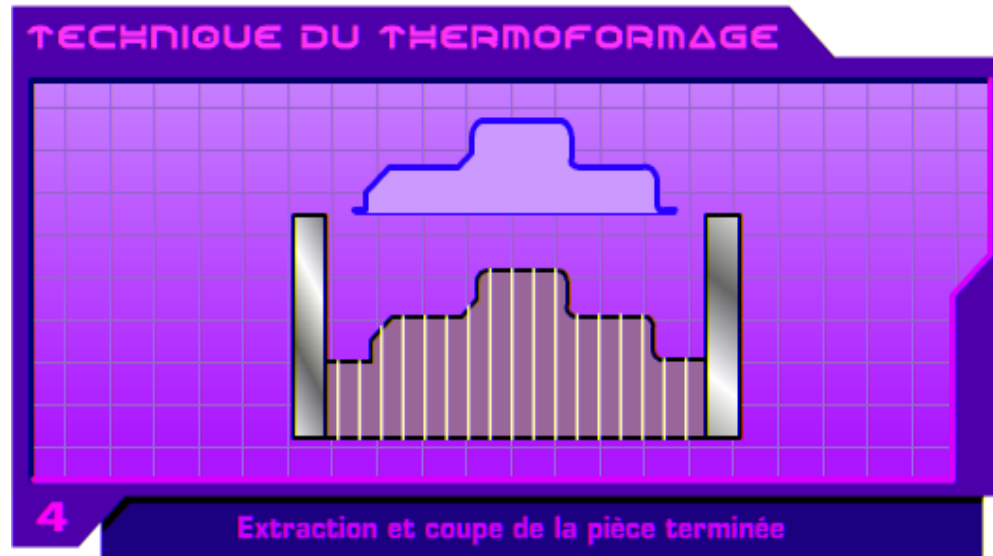
# Gonflage



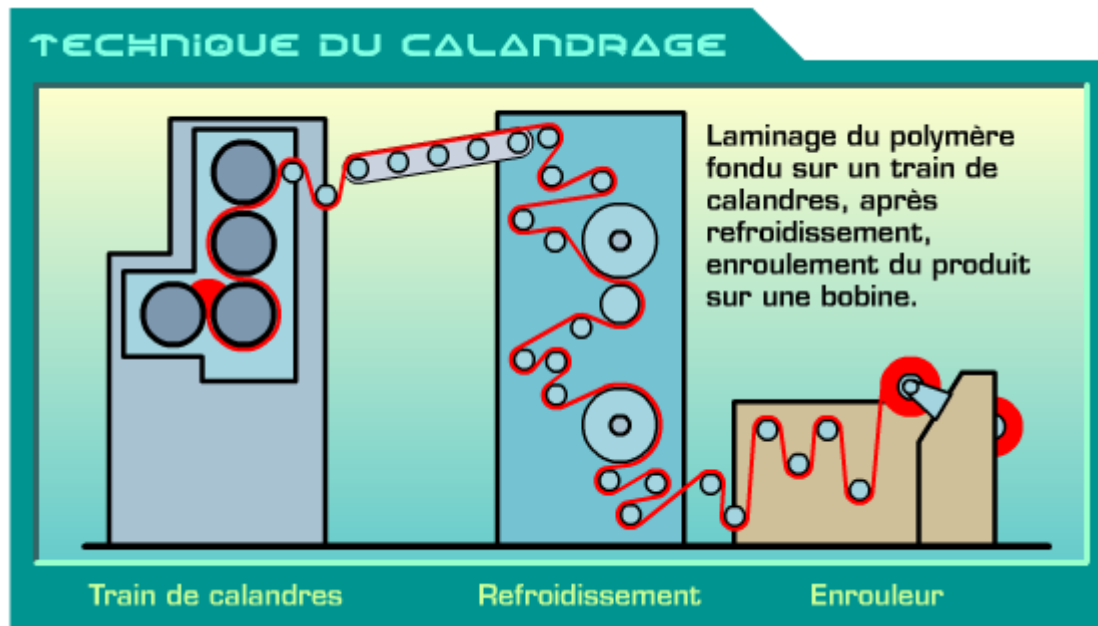
# Soufflage



# Thermoformage



# Calandrage



Obtention de feuilles

# Au total pour les thermoplastiques

- Matériel rendu perméable par chauffage
- Se durcit en se refroidissant
- Forme physique réversible sous l'action de la chaleur
- En général macromolécules linéaires
- PE, PP, PVC

# La mise en œuvre des thermodurcissables

- (= quand la polymérisation est finie, la chaleur ne permet plus de les déformer pour les façonner
- = réticulation irréversible sous l'action de la chaleur
  - = livrés aux transformateurs dans un état de polymérisation partielle: incomplètement durci
    - = polymérisation achevée dans le moule
      - = plus de déformation après chauffage
- = en cas de surchauffe, dégradation sans fondre)

L'exemple des polyesters insaturés dans  
la construction navale

# Risques toxicologiques

- monomères
- résines
- durcisseurs
- additifs
- produits annexes : solvants, fibres
- produits de dégradation thermique

# TOXICITE DES MONOMERES

- CVM
- ISOCYANATES
- STYRENE
- ACRYLATES
- ACRYLAMIDE

# CHLORURE DE VINYLE MONOMERE

- Un cancérogène professionnel « exemplaire »  
(autre toxicité: acro-ostéolyse, Raynaud, fibrose hépatique, anomalies NFS)
- Faible nombre de travailleurs exposés
- Prévention basée sur une faible concentration au poste de travail
- Pertinence médicale du suivi post professionnel
- Recherche de marqueurs prédictifs précoces

# ISOCYANATES

- Exposition d'un grand nombre de salariés :
  - polymérisation
  - dégradation thermique
- Deuxième cause d'asthme professionnel
- Doute sur la cancérogénèse du TDI (2 B de l'IARC)
  - homme: pas d'association forte
  - souris et rat (gavage): cancer pancréas
  - souris femelles: hémangiome et hémangiosarcome, adénome hépatique

# STYRENE

2 grandes utilisations :

- monomère du polystyrène, de l'ABS...
- solvant réactif des polyesters insaturés

ABS: polyacrylonitrile / butadiène / styrène

# STYRENE

- liquide volatil, d'odeur perceptible à 0,3 ppm
- absorption cutanée et respiratoire
- faible toxicité aiguë : SNC, irritation muqueuse
- à terme : neurotoxicité
  - dose dépendante > 100 ppm
  - troubles cognitifs
  - somnolence
  - dyschromatopsie

# STYRENE

- Faible action génotoxique
- Cancérogénèse 2B IARC :  
études épidémiologiques récentes négatives

(oxyde de styrène : CIRC 2A et CEE C2)

# STYRENE

## Surveillance des personnels exposés :

### ➤ Intérêt majeur de la surveillance biologique des expositions

- styrène sanguin (reflet de l'expo du jour si fin de poste, reflet de la veille si début de poste, bonne corrélation à l'intensité d'expo; !technique)

- acide mandélique urinaire + acide phénylglyoxylique urinaire  
fin de poste

variations individuelles, reflet du jour même

attention aux solvants (éthylbenzène... / acétone, toluène, xylène, benzène...), médicaments, alcool (↓ élimination), charge de travail bien corrélés aux effets neurologiques

- styrène urinaire fin de poste (serait le meilleur)

### ➤ Dépistage des effets neurotoxiques

Recherche d'un syndrome psycho-organique débutant, vision des couleurs, audiogramme (niveau  $\geq 50$  ppm)

<b>Acrylates et méthacrylates monofonctionnels</b>	acrylate d'éthyle	EA
	acrylate de butyle	BA
	acrylate de tert-butyle	ter BA
	acrylate de 2-éthylhexyle	2-EHA
	acrylate de 2-hydroxyéthyle	2-HEA
	acrylate de 2-hydroxypropyle	2-HPA
	acrylate de 2-éthoxyéthyle	EEA
	méthacrylate de méthyle	MMA
	méthacrylate d'éthyle	EMA
	méthacrylate de n-butyle	BMA
	méthacrylate de 2-hydroxyéthyle	2-HEMA
	méthacrylate de 2-hydroxypropyle	2-HPMA
	méthacrylate de tétrahydrofurfuryle	THFMA
	<b>Acrylates et méthacrylates multifonctionnels</b>	diméthacrylate d'éthylène-glycol
diméthacrylate de diéthylène-glycol		DEGDMA
diméthacrylate de triéthylène-glycol		TREGDMA
diméthacrylate de tétraéthylène-glycol		TEGDMA
diacrylate de diéthylène-glycol		DEGDA
diacrylate de triéthylène-glycol		TEGDA
diacrylate de tripropylène-glycol		TPGDA
triacrylate de triméthylolpropane		TMPTA
diacrylate de 1,6-hexanediol		HDDA
diacrylate de 1,4-butanediol		BUDA
diméthacrylate de 1,4-butanediol		BUDMA
triacrylate de pentaérythritol		PETA
triméthacrylate de triméthylol propane		TMPTMA
oligotriacrylate-480		OTA 480

# ACRYLATES et METHACRYLATES

- Esters des acides correspondants, très irritants par hydrolyse locale
- Effets sensibilisants
- Atrophie des récepteurs olfactifs : anosmie?

# ACRYLATES ET METHACRYLATES

- FORTS SENSIBILISANTS PROFESSIONNELS
- LES PRODUITS OBTENUS APRES POLYMERISATION NE LE SONT PAS MAIS PEUVENT RELARGUER DES MONOMERES
- POTENTIEL IRRITATIF VARIABLE :
  - fort pour les diacrylates
  - modéré pour les monoacrylates
  - faible pour les monométhacrylates et les diméthacrylates

# ACRYLATES ET METHACRYLATES

- FORTS SENSIBILISANTS PROFESSIONNELS
  - Dentiste de 55 ans, sans ATCD d'atopie ni d'allergie
  - Dermite sèche des mains et de la face interne des doigts avec rythme professionnel
  - Batterie standard, Batterie caoutchouc, Batterie antiseptiques et conservateurs, Produits dentaires
    - Résines époxy +
      - 2 HEMA (2 hydroéthylméthacrylate) +
      - EGDMA (éthylèneglycol diméthacrylate) ++

- **CONSEILS :**

- port de gants lors de la manipulation des produits contenant des acrylates

- Inefficacité du port des gants

- Pas d'efficacité des dermocorticoïdes

- Pulpite fissuraire, onycholyse proximale et paresthésies de tous les doigts des 2 mains

- Déclaration maladie professionnelle (TRG 51 et 65)

# MESURES PREVENTIVES

- port de gants spéciaux 4 H
- limitation au maximum du contact avec les acrylates
- Gants 4H pas assez souples puis plus commercialisés  
→ Assistante
- Demande d'invalidité refusée

# LES ACRYLATES DANS LA DENTISTERIE

- AMALGAMES A BASE DE RESINES COMPOSITES
- SYSTEMES ADHESIFS DES MATERIAUX D'OBTURATION
- PROTHESES DENTAIRES
- CIMENTS DE SCellement DE PROTHESE OU D'APPAREILS ORTHODONTIQUES

# FORMES CLINIQUES DES REACTIONS CUTANEEES AUX ACRYLATES

- **DERMATITE D'IRRITATION DE CONTACT**

Fréquente chez le personnel dentaire car autres facteurs irritants : travail en milieu humide, lavage des mains, antiseptiques, désinfectants et port de gants;

est en elle même un facteur favorisant la sensibilisation

- **ECZEMA DE CONTACT ALLERGIQUE**

Pulpite douloureuse hyperkératosique, squameuse et fissuraire parfois associée à des paresthésies, spécifiques des acrylates

- **DERMITE DE CONTACT MANUPOORTEE OU AEROPORTEE**

- **URTICAIRE DE CONTACT**

# EXPLORATION ALLERGOLOGIQUE D'UN ECZEMA DE CONTACT AUX ACRYLATES

- SUSPICION SUR L'ANAMNESE ET LA CLINIQUE
- NE SONT PAS CONTENUS DANS LES BATTERIES DE TESTS EPICUTANES STANDARDS
- BATTERIE MINIMALE POUR EVITER LES SENSIBILISATIONS PAR LES TESTS
- TESTS SPECIALISES ET AVEC LES PRODUITS UTILISES
- SENSIBILISATIONS LES PLUS FREQUENTES CHEZ LES DENTISTES:
  - 2-HEMA, EGDMA, TREGDMA, MMA, EMA et bis-PMA
  - HEMA: méthacrylate de 2 hydroxyéthyl, EGDMA: dimétacrylate d'éthylglycol, TREGDMA: dimétacrylate de triéthylène glycol, MMA: métacrylate de méthyl, bis PMA: 2,2 bis 4,2 métacryloxypropoxyphénylpropane

# PREVENTION

- SUBSTITUTION OU RETRAIT DES ALLERGENES
- AUTOMATISATION DES OPERATIONS A RISQUE
- CONDITIONNEMENT DES PRODUITS
- PREVENTION INDIVIDUELLE :
  - port de gants mais les seuls efficaces ne sont plus disponibles
  - prévention de la dermatite d'irritation

# REPARATION

**TRG 65** : ECZEMA ALLERGIQUE AUX ACRYLATES ET  
METHACRYLATES

**TRG 82** : AFFECTIONS PROVOQUEES PAR LE METHACRYLATE  
DE METHYLE

**TRA 44** : AFFECTIONS CUTANEEES ET MUQUEUSES  
PROFESSIONNELLES DE MECANISME ALLERGIQUE



- Imperméabilisation des sols
- Flocculant dans le traitement de l'eau
- Liant de pâte à papier
- Gels d'électrophorèse
  
- Passage cutané

# ACRYLAMIDE

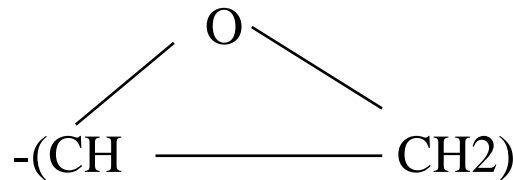
- Toxicité aiguë : irritant cutané, neurologique
- Toxicité à terme :
  - Neurologique
    - axonopathie distale
    - troubles SNC
  - Reprotoxique (niveau plus élevé que neurotoxicité)
  - Génotoxicité
  - Cancérogenèse :
    - 2 espèces animales
    - thyroïde, poumon
    - épidémiologie : 0
    - *Groupe 2 A IARC (C2M2R3) R 45 VME : 0,3 mg/m<sup>3</sup>*

# Risques toxicologiques

- monomères
- résines
- durcisseurs
- additifs
- produits annexes : solvants, fibres
- produits de dégradation thermique

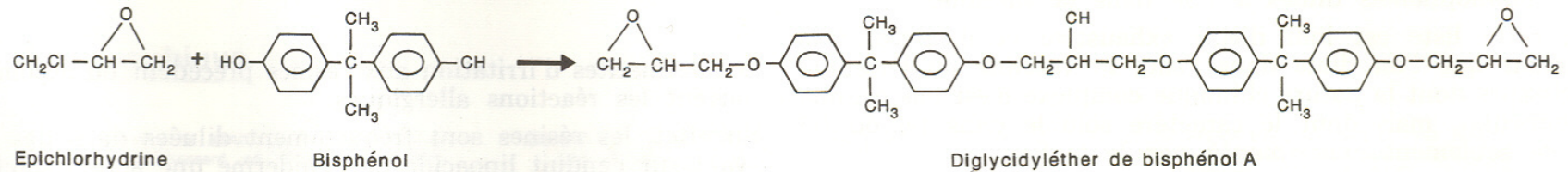
# RESINES EPOXYDIQUES

- Obtenues à partir d'un corps contenant un groupe « époxy » et un polyalcool. Le produit obtenu contient encore des groupements réactionnels qui peuvent réagir avec d'autres agents (anhydrides, amines, etc)

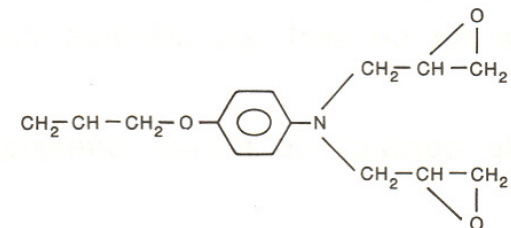
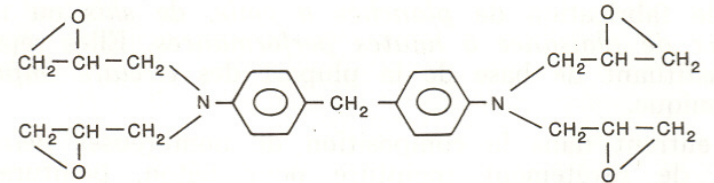


# RESINES EPOXYDIQUES

- Epichlorhydrine + bisphénol A = diglycidyléther de bisphénol A (DGEBA), monomère persistant dans résine



- Tetraglycidylméthylènedianiline (TGMDA)
- Triglycidylparaaminophenol (TGPAP)



# RESINES EPOXYDIQUES

- Très forts sensibilisants cutanés (dermites aéroportée)  
rares urticaires de contact  
irritation  
dépression du SNC
- Tests avec produits professionnels
  
- Génotoxicité des prépolymères
- Risque de cancer cutané (animal, mutagène)?

# Risques toxicologiques

- monomères
- résines
- durcisseurs
- additifs
- produits annexes : solvants, fibres
- produits de dégradation thermique

# DURCISSEURS

- Durcisseurs aminés
  - amines aliphatiques
  - amines alicycliques
  - amines aromatiques
- Durcisseurs acides
  - anhydrides d'acide

# AMINES ALIPHATIQUES

- Amines tertiaires : TEA (triéthylamine), DMEA (N,N diméthyléthylamine)...

si fortement basiques → irritation

sensibilisantes → asthme  
eczéma

histaminolibératrices

*phénomène particulier « blue haze »*

*= glaucopsie, c'est-à-dire œdème de l'épithélium cornéen*

*→ troubles visuels (voiles (brouillard) bleuâtres et halo autour des objets brillants)*

*observé avec toute amine aliphatique (selon volatilité et pics expo)*

*disparition si arrêt de l'exposition*

*aspiration*

# AMINES ALICYCLIQUES

- N méthylmorpholine  
idem a. aliphatiques
- Isophorone diamine : très irritante  
sensibilisante

# AMINES CYCLOALIPHATIQUES

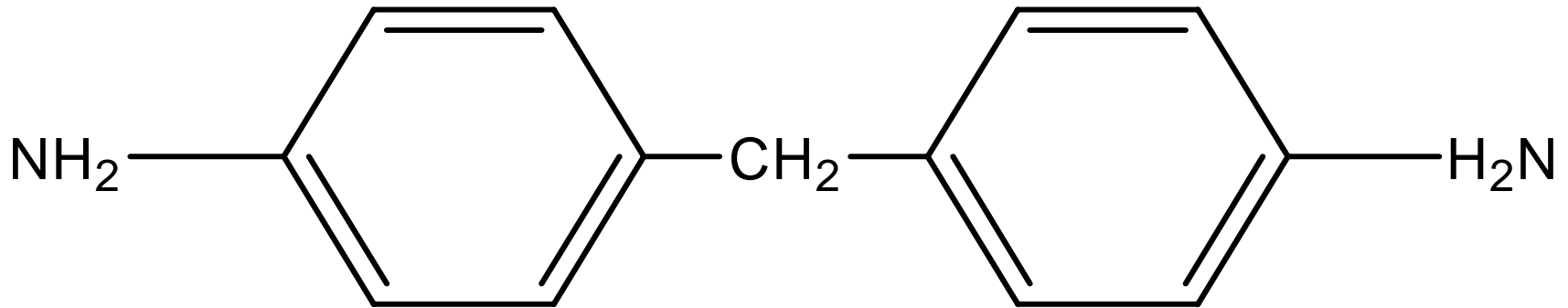
Sclérodermie décrite en 1980 dans atelier de polymérisation de résines époxydiques (Japon).

- 6 patients atteints sur 233 ouvriers
- début précoce après début d'exposition
- fatigue, amaigrissement
- œdème puis amyotrophie musculaire
- mélanodermie, alopécie
- infiltration sclérodermique généralisée
- histologie : morphée généralisée (plaque typique de sclérodermie cutanée)
- évolution régressive sous corticoïdes

# AMINES AROMATIQUES

- MDA : méthylène dianiline  
ou DDM : diaminodiphényle méthane
- MBOCA : méthylène bis  
ortho-chloroaniline

# Méthylènedianiline (MDA) ou Diaminodiphénylméthane (DDM)



# MDA

- Toxicité aiguë : hépatite mixte, cytolytique et cholestatique (nécrose hépatique)
- Cancérogénicité
  - chez l'animal (souris, rat, chien):
    - thyroïde, foie
    - pas de cancer de la vessie chez le chien
  - chez l'homme : rien de démontré (vessie, colon, lymphosarcome)
- Mutagène

Classée 2 B IARC, C2-M3 UE, R 45

# MDA

Un exemple d'utilisation : durcisseur de  
résine époxy de qualité alimentaire

(autre utilisation: intermédiaire de synthèse de  
colorants, production de polyuréthane)

-revêtement de cuves en viniculture

-revêtement de châteaux d'eau

# UNE DECISION PARTENARIALE

- ACTEURS DE PREVENTION INTERNES :
  - chef d'entreprise
  - représentants du personnel
  - chargés en Hygiène et Sécurité
  - médecin du travail
- ACTEURS DE PREVENTION EXTERNES

# UNE REALISATION MEDICALE

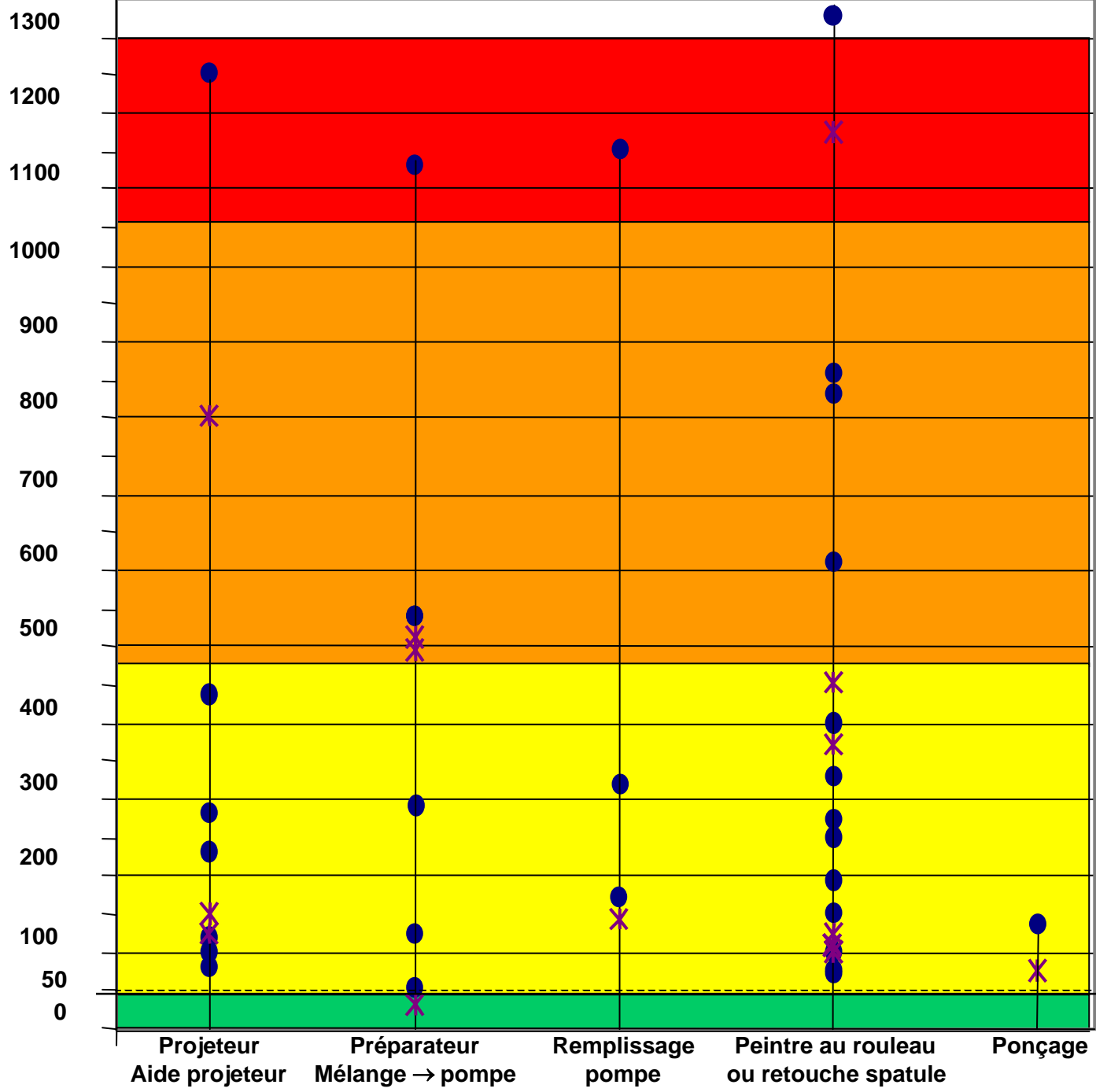
- Choix de l'indicateur biologique d'exposition
  - aide documentaire, avis d'experts
- Règles de prescription d'un examen biologique
- Choix du laboratoire (BIOTOX)

# Evaluation de l'exposition à la MDA

## Biométrie

- ⊗ Dosage de la MDA totale dans les urines libérée après hydrolyse.
- ⊗ Seuil de détection : 1  $\mu\text{g/g}$  de créatinine
- ⊗ Seuil d'action au delà duquel des procédures visant à diminuer les expositions professionnelles sont à engager

**IBE = 50  $\mu\text{g/g}$  créatinine**



**Prélèvements  
MDA  
urinaires**

**6 chantiers**

seuil

# Postes de préparateurs

POSTE	MDA atmosphérique	MDA urinaire	Frottis	Remarque
Préparateur du mélange, à la pompe	0,2 % VME	10 IBE ( <i>soir</i> ) 10 IBE ( <i>matin</i> )	++ mains	- poste confiné + souillé - nettoyage final de la machine Solvant → ≈ VME xylène ≈ VME 1méthoxy.2propa nol
Aide préparateur du mélange à la pompe	-	- ( <i>soir</i> ) 22 IBE ( <i>matin</i> )	+++ mains	- intérimaire - nettoyage de la machine++ (→ solvant)

Incident important : colmatage des tuyaux ⇒ utilisation de solvants++ pour déboucher

# Evaluation de l'exposition à la MDA

- Faible tension de vapeur
- Liposolubilité
- Mode opératoire

**VOIE CUTANEE :  
MODE MAJEUR DE LA  
PENETRATION DANS  
L'ORGANISME**

**L'évaluation par mesurage de la dose interne  
(biométrie urinaire) EST le meilleur indicateur  
de l'exposition.**

# ESTIMATION DE L'EXPOSITION SELON LES TACHES

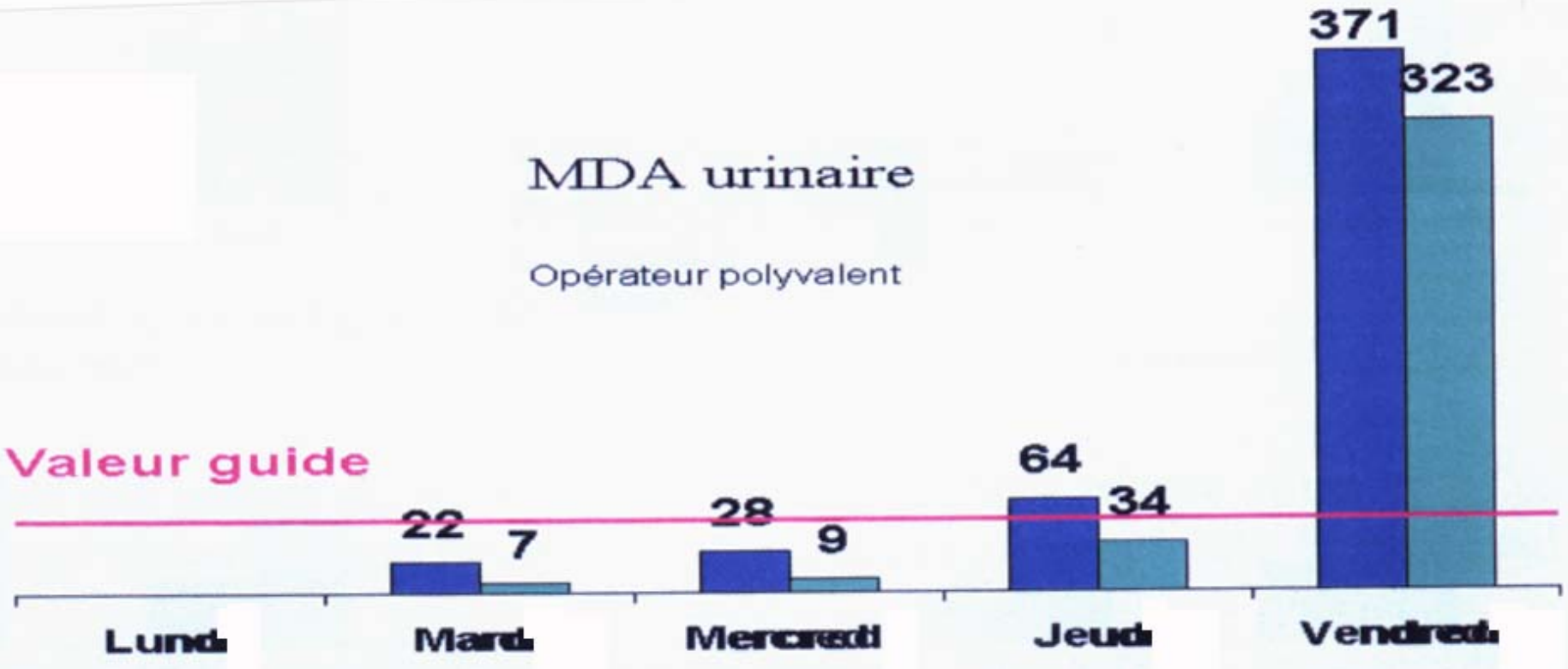
- Suivi quotidien des salariés d'un poste pendant plusieurs cycles de production
- Analyse parallèle de l'activité de travail

Exemple : industrie chimique

# MDA urinaire

Opérateur polyvalent

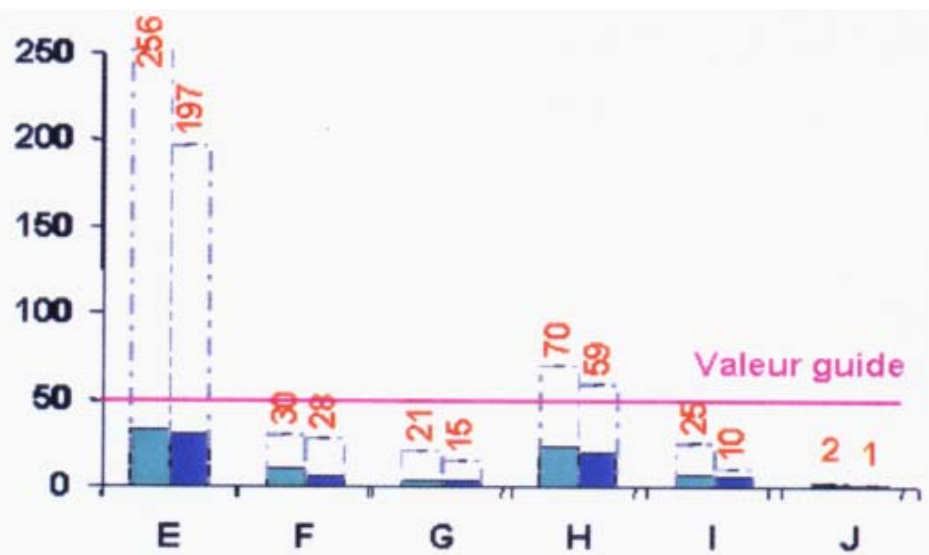
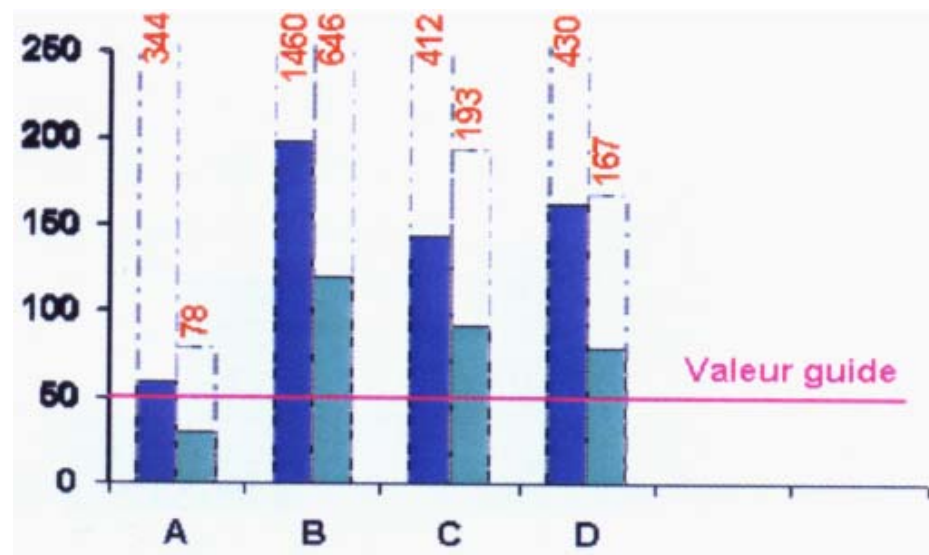
Valeur guide



$\mu\text{g/g}$  créatinine /  $\mu\text{g/l}$

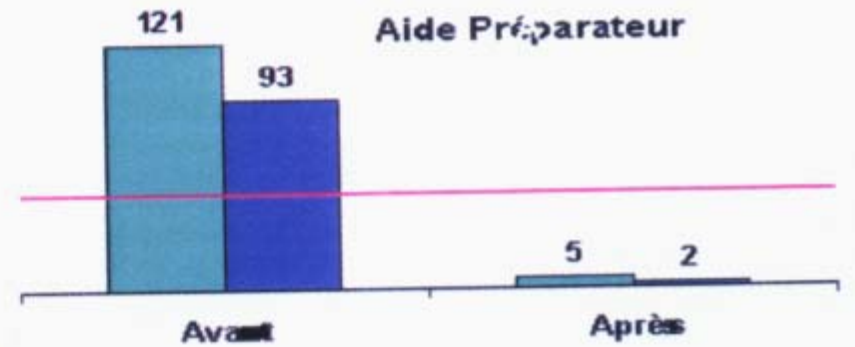
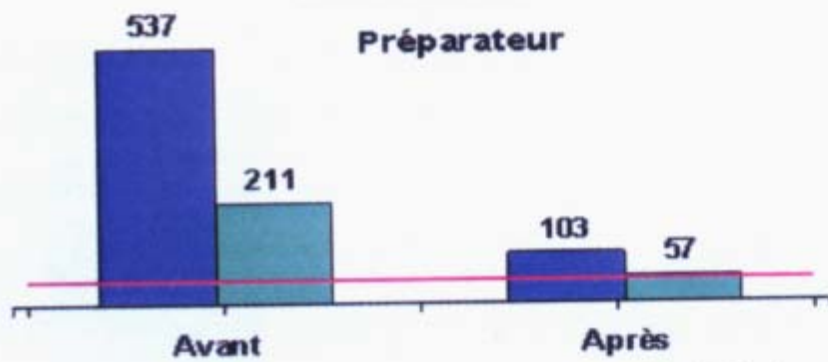
# GESTION COLLECTIVE DU RISQUE : EVALUATION

- action sur le produit : formulation de la substance
- Action sur le process : automatisatisation du chargement

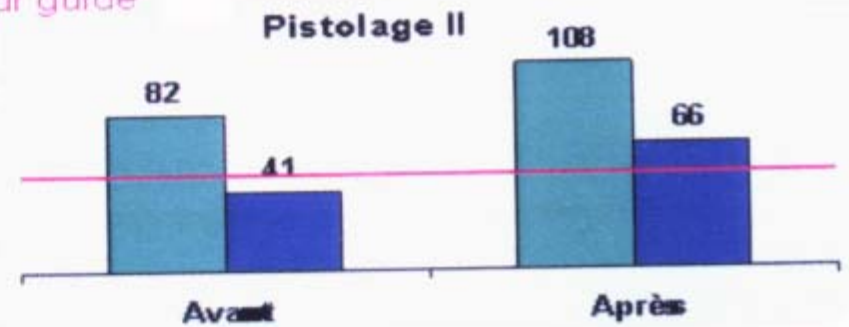
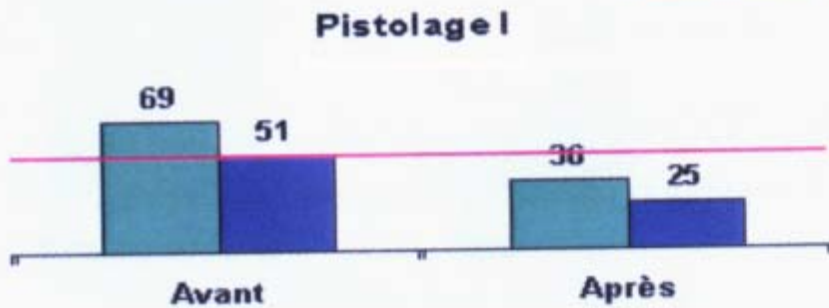


# **GESTION INDIVIDUELLE DU RISQUE EN PREVENTION PRIMAIRE : EVALUATION**

- Information individualisée sur le danger, les modes de contamination..
- Adaptation des EPI
- Renforcement des consignes d'hygiène individuelle



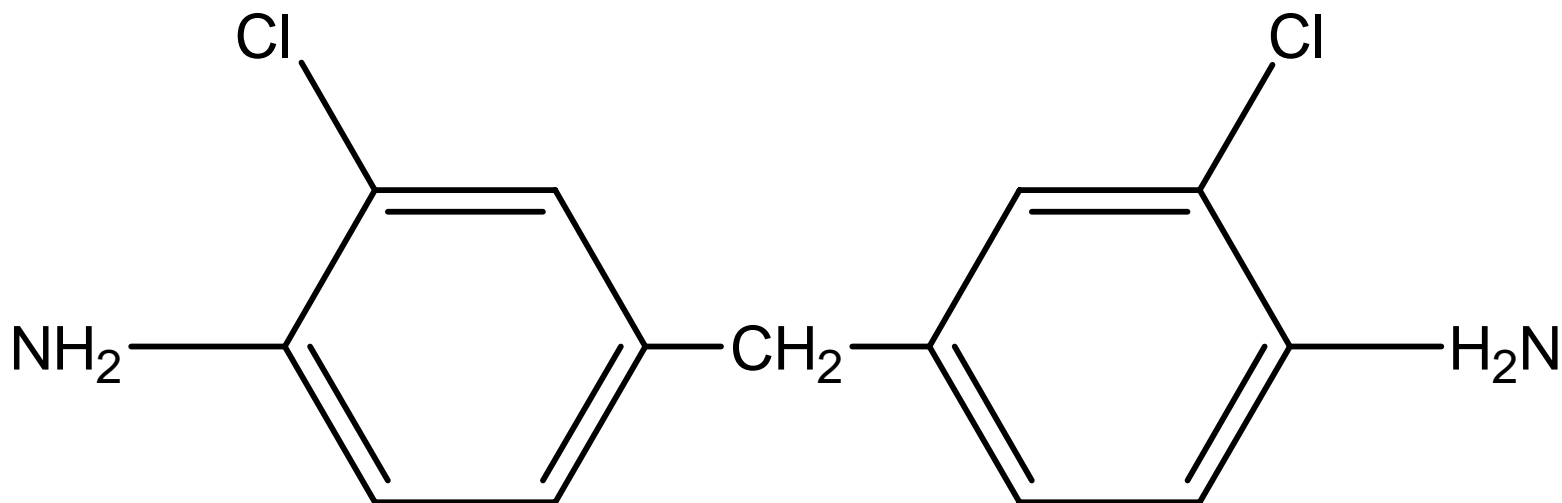
**MDA urinaire**  
 ——— Valeur guide



# GESTION INDIVIDUELLE DU RISQUE EN PREVENTION SECONDAIRE

- Traçabilité des informations individuelles d'exposition
  - Dossier médical
  - Attestation d'exposition
- Adaptation du suivi médical

# Méthylène bis ortho chloro aniline MBOCA



# Méthylène bis ortho chloro aniline

## MBOCA

- Cancérogénèse :
  - chez l'animal :
    - poumon , foie (rat, souris)
    - vessie (chien)
  - chez l'homme : cas de cancers de la vessie dans petite cohorte (usine de production)  
(mutagène, génotoxique et cancérigène animal)

Classée 2A IARC C2 UE R 45

# Amines aromatiques et cancers de la vessie

	IARC 1	IARC 2 A	IARC 2 B		UE Cat1	UE Cat 2
NAPHTYLAMINES						
2 Naphtylamine ( $\beta$ naphtylamine )	◆				◆	
DERIVES DU DIPHENYLMETHANE						
Auramine : fabrication technique	◆		◆			
MBOCA (4, 4'méthylène bis o-chloroaniline )		◆				◆
Ditolyl base (4, 4'méthylène bis 2 méthylaniline )			◆			

## PREVENTION EN MILIEU PROFESSIONNEL

Prévention primaire du risque « amines aromatiques »

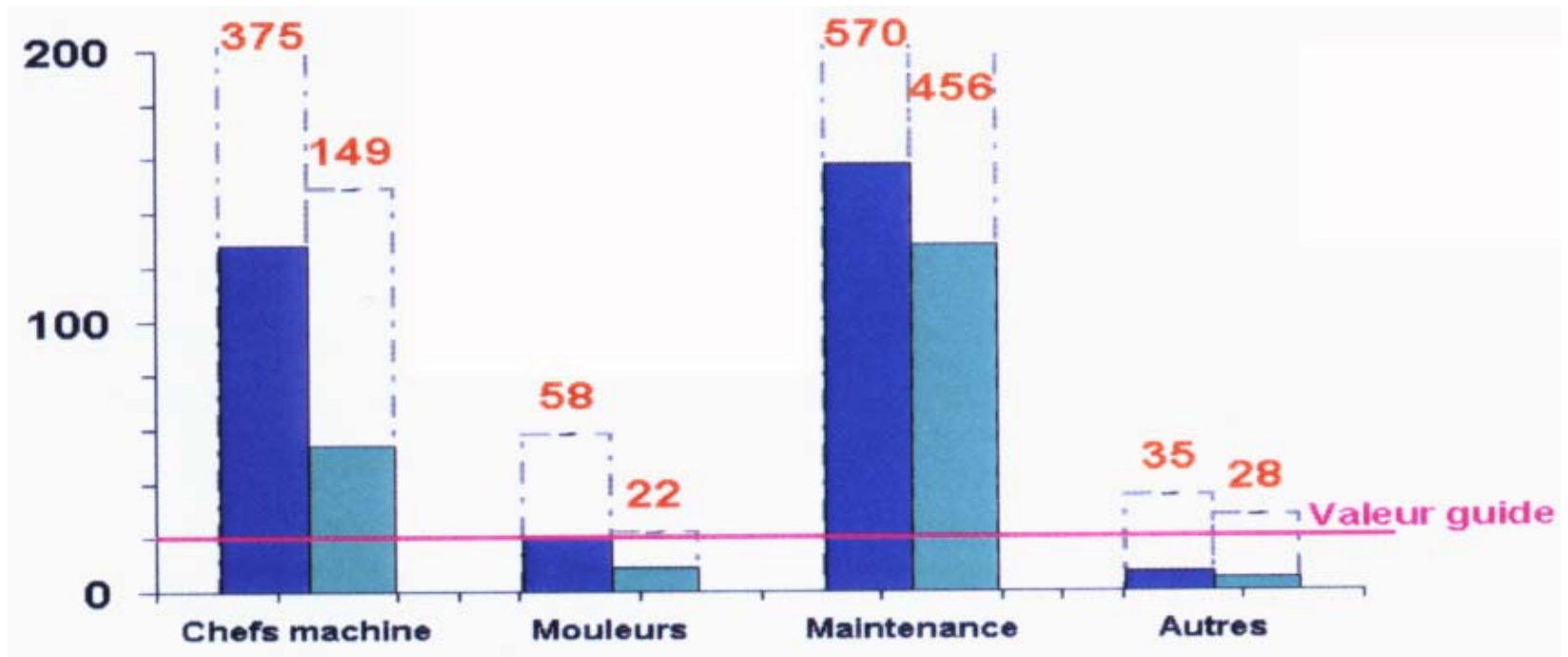
- Substitution par d'autres substances
- Modification de formulation (granulés/poudre)
- Modification des process
- Information / formation

# PREVENTION EN MILIEU PROFESSIONNEL

Surveillance des expositions :

- Surveillance des atmosphères de travail
- Surveillance biologique des expositions :  
    biomonitoring  
    → valeurs guides (ex : MBOCA urinaire)

# MBOCA urinaire et plasturgie



µg/l-µg/g créatinine

Fin de journée

Tableau 15 ter  
lésions prolifératives de la vessie provoquées par les amines  
aromatiques et leurs sels et la N-nitroso-dibutylamine

Désignation des maladies	Délai de prise en charge	Liste indicative des principaux travaux Susceptibles de provoquer ces maladies
<p style="text-align: center;"><b>- A -</b></p> <p>Lésions primitives de l'épithélium vésical confirmées par examen histo-pathologique ou cyto-pathologique :</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- lésions malignes;</li> <li>- tumeurs bénignes.</li> </ul>	<p>30 ans (sous réserve d'une durée d'exposition de 5 ans.)</p>	<p>Fabrication, emploi, manipulation exposant à des produits comportant l'apparition à l'état libre des substances limitativement énumérées ci-après :</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>4-aminobiphényle et sels (xénylamine);</li> <li>4,4'-diaminobiphényle et sels (benzidine) ;</li> <li>2-naphtylamine et sels ;</li> <li>4,4'-méthylène bis(2 chloroaniline) et sels (MBOCA dite MOCA).</li> </ul>