

## INDUSTRIES DU CAOUTCHOUC

# Risques présentés par les produits chimiques dangereux (1)

Recommandation adoptée par le Comité technique national du caoutchouc, papier, carton le 16 novembre 1998, qui annule et remplace la recommandation R 263.

## PRÉAMBULE

L'industrie du caoutchouc utilise de très nombreux produits chimiques qui interviennent soit dans la composition des mélanges crus, soit lors de la confection des divers articles en caoutchouc avant ou après vulcanisation.

Ces produits confèrent aux mélanges des propriétés particulières facilitant la mise en œuvre ou apportant des qualités spécifiques aux produits finis. Ces produits, pour la plupart, ne sont pas dangereux et, de ce fait, un grand nombre n'est pas soumis aux réglementations relatives à l'étiquetage. Étant donné leur grande diversité, il est toutefois à noter que, pour certains d'entre eux, les connaissances actuelles ne permettent pas de statuer sur leurs éventuels dangers. D'autre part, les préparations commerciales ne laissent pas toujours apparaître leur composition qualitative. Il est très important que les effets sur la santé que peuvent avoir tant les produits que les préparations soient connus des utilisateurs.

Ils se présentent sous forme solide, liquide ou pâteuse, mais les opérations de mise en œuvre, mélangeage, extrusion, calandrage, formage sous presse, vulcanisation... qui peuvent s'opérer à des températures atteignant 220 °C entraînent la formation et le dégagement de poussières, aérosols ou gaz dont la composition peut être différente des produits de départ compte tenu des dégradations thermiques qui s'opèrent. Les opérations d'usinage du caoutchouc peuvent également conduire au dégagement de produits de dégradations thermiques.

Par ailleurs, le classement habituel des produits chimiques utilisés dans l'industrie du caoutchouc en fonction de leur utilisation (charges, agents et accélérateurs de vulcanisation, anti-oxydants...) ne permet pas de déterminer les éventuels effets sur la santé qu'ils pourraient présenter. C'est pourquoi les présentes recommandations, après avoir spécifié un certain nombre de mesures générales de prévention, dressent une liste non exhaustive des substances employées et précisent, pour chacune d'elles, certaines de leurs propriétés.

(1) Voir définition en commentaires.

## RECOMMANDATIONS

Indépendamment des textes réglementaires en vigueur et notamment de la réglementation relative aux établissements classés, il est recommandé aux chefs d'établissement dont tout ou partie du personnel, relevant du régime général de la Sécurité sociale, manipule ou utilise des produits chimiques dangereux pour la préparation ou la mise en œuvre des mélanges à base de caoutchouc en vue de leur vulcanisation, d'appliquer les mesures de prévention ci-après :

### Évaluation des risques

Il est rappelé qu'en vertu du décret 92.1261 article R 231-54-1 du 3/12/92 relatif à la prévention du risque chimique, le chef d'entreprise est tenu de procéder à une évaluation préalable des risques ; toutes les mesures de prévention qui suivent tiendront compte de cette évaluation.

### I - Identification des produits

Les chefs d'établissement s'efforceront d'identifier les composants des produits commerciaux ainsi que les risques qu'ils présentent en se renseignant auprès des fabricants ou distributeurs. Ils consulteront à cet effet, les fiches de données de sécurité établies par les fabricants. En cas de difficultés, ils pourront également consulter les services de prévention des Caisses régionales d'assurance maladie

ou l'Institut national de recherche et de sécurité. Cette démarche a pour but de renseigner les responsables de sécurité, les médecins du travail et le CHSCT. Le médecin du travail et le CHSCT seront tenus informés de la nature des substances ou produits utilisés dans les ateliers et consultés en cas d'utilisation de toute nouvelle substance ou préparation.

### II - Stockage des produits

Les produits chimiques seront stockés dans des locaux spécialement réservés à cet usage.

## COMMENTAIRES

### Définition des produits dangereux

Il conviendra pour cela de se reporter :  
- à l'article R. 231-51 (Livre II Titre III Chapitre I) du Code du travail ;  
- à l'arrêté du 20 avril 1994 relatif à la déclaration, la classification, l'emballage et l'étiquetage des substances ;  
- au décret n° 94-181 du 1<sup>er</sup> mars 1994.

### Bibliographie

- Classification, emballage et étiquetage des substances et préparations chimiques dangereuses. Guide de classification et d'étiquetage. Paris, INRS, Cahier de Notes Documentaires, 1994, ND 1961.  
- Produits chimiques cancérigènes, mutagènes, toxiques pour la reproduction. Classification réglementaire. Paris, INRS, Cahiers de Notes Documentaires, 1997, ND 2063.  
- L'hygiène corporelle en milieu de travail. Paris, INRS, ED 058.

Ces locaux seront ventilés et protégés contre des températures et humidité excessives.

Les emballages seront revêtus des étiquettes réglementaires ; à défaut de règlement, ils seront identifiés avec mention des risques éventuels et des précautions à prendre.

S'il est effectué des prélèvements de produits dans les emballages, ceux-ci seront soigneusement refermés après usage et on veillera à ce que tout produit répandu soit enlevé immédiatement, tout résidu neutralisé et que les surfaces souillées soient décontaminées si nécessaire (se référer aux consignes des fiches de données de sécurité).

En cas de stockage dans des sous-conditionnements, les récipients secondaires seront choisis pour être compatibles avec les produits stockés et résistants aux manipulations. Par ailleurs, ils seront revêtus d'un étiquetage reprenant les informations (pictogrammes, phrases de risques...) figurant sur l'étiquette du récipient primaire.

En ce qui concerne les liquides inflammables, les dispositions habituelles de sécurité seront respectées.

Des mesures particulières de séparation ou d'éloignement seront prises afin qu'en cas de rupture d'emballage, des produits incompatibles (cf. informations figurant sur les fiches de données de sécurité) ne puissent venir au contact l'un de l'autre y compris par les écoulements ou égouts (risque d'inflammation, de dégagement de substances gazeuses, nocives ou toxiques).

Il conviendra d'éviter la détérioration des emballages, notamment lors des manutentions.

Les emballages vides de produits dangereux seront collectés et soit décontaminés, soit détruits, soit confiés à des sociétés spécialisées dans leur évacuation, soit retournés aux fournisseurs. Ils ne pourront en aucune manière être utilisés à d'autres fins.

### III - Manipulation des produits

#### III.1 - Mesures générales

Les manipulations de produits dangereux seront effectuées en prenant des dispositions propres à éviter toute dispersion et tout débordement (limiter les hauteurs de chute, employer des récipients d'une taille telle que soit conservée une garde suffisante...).

Il ne sera mis à disposition au poste de travail que la quantité de produits nécessaire à la durée d'un poste, sauf disposition de sécurité équivalente.

Lorsqu'il s'agit de produit solide, la préférence sera donnée aux préparations commerciales sous une forme limitant l'émission de poussières telles que granulés, écailles et surtout produits enrobés par des huiles ou plastifiants.

De même il sera préférable d'utiliser des mélanges maîtres\* qui, s'ils sont préparés par l'entreprise elle-même, le seront dans des conditions de sécurité similaires à celles de la préparation des mélanges afin d'exclure les dégagements de poussières ou de vapeurs de produits dangereux.

#### III.2 - Mesures complémentaires concernant les substances cancérigènes, mutagènes, toxiques pour la reproduction (cf Décret 92-1261 du 3/12/92 relatif à la prévention du risque chimique).

On s'efforcera en priorité de rechercher des produits de remplacement ne présentant pas ces risques.

En complément des mesures prévues en III.1, les produits cancérigènes, mutagènes ou toxiques pour la reproduction ne devront être mis en œuvre que par des procédés excluant par conception tout contact avec ces substances par quelque voie de pénétration que ce soit, ou maintenant rigoureusement l'exposition à des niveaux aussi bas que possible compatibles avec la santé des salariés.

Une attention toute particulière sera portée sur la qualité, l'efficacité et la propreté des protections individuelles utilisées en cas de nécessité supplémentaire ou de dysfonctionnement des installations.

Seul le personnel ayant l'aptitude médicale requise, formé à la prévention des risques, sera autorisé à travailler avec ces substances.

#### III.3 - Contrôle d'atmosphère

Lorsque des substances présentant des dangers pour la santé seront libérées dans l'atmosphère de travail, des contrôles périodiques seront effectués.

### IV - Protection collective

Lorsqu'il ne sera pas techniquement possible de travailler en appareil rigoureusement clos, des installations de captage des poussières et fumées seront installées si nécessaire sur les appareils susceptibles de laisser dégager des polluants particuliers ou gazeux, notamment aux postes de pesée, sur les mélangeurs internes, tireurs de feuilles, calandres, presses de vulcanisation, autoclaves, zones de stockage de pièces chaudes...

L'air capté sera épuré si nécessaire avant rejet à l'extérieur.

Les prises d'air neuf de compensation seront disposées de telle manière qu'elles ne puissent pas réintroduire de l'air extrait des ateliers.

Un contrôle périodique de l'efficacité des dispositifs de captage sera pratiqué au moins tous les six mois (cf. Arrêté du 8/10/1987 relatif au contrôle périodique des installations d'aération et d'assainissement des locaux de travail).

La ventilation générale des ateliers en air tempéré sera calculée, compte tenu des aspirations locales, et son fonctionnement ne devra pas perturber l'efficacité des captages.

En cas de nécessité, et en complément, des équipements de

protection individuelle adaptés aux risques seront utilisés (gants, appareils de protection respiratoire...).

### V - Entretien

Toutes dispositions seront prises afin que le personnel d'entretien ou d'intervention, qui aurait à opérer sur du matériel contenant ou ayant contenu des produits dangereux, soit formé à la prévention des risques et protégé contre les risques inhérents.

Une attention toute particulière sera portée à la transmission des informations dans le cadre du respect des dispositions réglementaires quand les opérations seront effectuées par des personnes d'entreprises extérieures.

En particulier, le matériel sera nettoyé et décontaminé, si possible, avant de le livrer au service entretien, ou au fur et à mesure de son démontage. Si nécessaire, le personnel affecté à ces opérations de nettoyage et démontage sera équipé de dispositifs de protection individuelle adéquats. Des précautions particulières seront prises lors des interventions sur les installations de captage d'effluents de vulcanisation, entre autres, par renforcement des protections individuelles.

### VI - Hygiène corporelle

Des installations de vestiaires, lavabos, seront mises à la disposition du personnel, ainsi que des douches en cas de nécessité.

Une consigne prévoira que le personnel devra se laver les mains et le visage à l'eau et au savon avant les repas, et se la-

---

\* Mélange maître : mélange bien dispersé d'un ou plusieurs ingrédients de mélange en proportions définies dans un caoutchouc, utilisé comme ingrédient dans la préparation du mélange complet.

ver également les mains avant de se rendre aux toilettes et de fumer. Les repas seront pris dans des réfectoires sans communication directe avec les ateliers et ventilés de telle manière que l'air provenant des ateliers ne puisse y pénétrer.

Il sera interdit de fumer aux postes de travail.

Les postes de travail dont les titulaires devront passer à la douche à la fin du poste seront déterminés par le chef d'entreprise, sur proposition du médecin du travail et/ou du comité d'hygiène, de sécurité et des conditions de travail.

Les vêtements de travail seront rangés, séparés des vêtements de ville, dans des armoires vestiaires. Ils seront nettoyés par les soins de l'entreprise.

#### VI.1 - Protection de la peau

On choisira des méthodes de travail qui éviteront le contact cutané, répété ou prolongé avec les produits ; si nécessaire, on aura recours à des équipements individuels adaptés aux risques (gants, tabliers,...). Ces équipements seront entretenus par l'employeur en bon état permanent, nettoyés et remplacés aussi souvent que nécessaire.

En cas de contamination importante, les équipements seront immédiatement changés.

On pourra utiliser du matériel à jeter après usage sous réserve d'une efficacité au moins équivalente à celle du matériel ordinaire. Ce choix est particulièrement intéressant lorsque le nettoyage s'avère difficile.

Les produits de nettoyage des mains seront conformes aux normes françaises NF T 73101 et/ou NF T 73102.

En cas de projection sur la peau, on fera procéder à un lavage, immédiat abondant sauf indication contraire des fiches de données de sécurité.

Des crèmes de protection adaptées aux produits manipulés pourront être utilisées, après accord du médecin du travail. Elles devront répondre aux indications de la circulaire DRT 89.6 du 27/2/89 ("Avertissement

que doivent diffuser les distributeurs. Consignes que doivent édicter les utilisateurs"), notamment en ce qui concerne leur effet limité dans le temps et leur utilisation dans des conditions précises.

#### VI.2 - Protection oculaire

Lorsqu'il existe un risque de projection oculaire, les yeux seront protégés par des lunettes ou des écrans faciaux.

Des systèmes lave-œil, adaptés aux risques, régulièrement vérifiés et nettoyés, seront disposés à la demande du médecin du travail dans les ateliers où sont manipulés les produits dangereux, de façon à pouvoir effectuer un lavage immédiat abondant et prolongé en cas de projection, la victime étant ensuite conduite à l'infirmier ou en consultation médicale.

#### VII - Nettoyage des locaux et des matériels

Quels que soient les moyens de nettoyage utilisés, ils ne devront pas, eux-mêmes, favoriser la dispersion.

Les sols des locaux de travail seront nettoyés chaque fois que nécessaire par aspiration ou par un procédé à l'humide.

Un nettoyage plus poussé, par aspiration également, notamment des parties en élévation, aura lieu à l'occasion des arrêts périodiques.

Les parties accessibles des machines seront maintenues en état constant de propreté et nettoyées si nécessaire au moins une fois par poste de travail. Les locaux sociaux seront maintenus en parfait état de propreté. Les réfectoires seront nettoyés au moins une fois par poste de travail.

#### VIII - Rôle du médecin du travail

Le chef d'établissement fournira au médecin du travail la liste du personnel susceptible d'être au contact des sub-

stances faisant l'objet des opérations citées au champ d'application des présentes recommandations (y compris le personnel d'entretien ou de nettoyage) pour établir leur aptitude au poste, participer à la rédaction de la fiche de poste, et assurer la surveillance médicale en conséquence.

Le médecin du travail interviendra pour la rédaction des attestations d'exposition dans le cadre de l'utilisation des produits cancérigènes, ainsi que celles permettant un suivi post-professionnel (cf. article D. 461-25 du code de la Sécurité sociale).

Il établira sous sa responsabilité, avec le personnel secouriste ou infirmier, la conduite à tenir en cas de contact, inhalation ou ingestion accidentelle de produits dangereux.

#### IX - Formation-Information

Indépendamment des prescriptions de l'article L. 231-3-1 du Code du travail relatif à la formation et à l'information, le personnel travaillant au contact de produits dangereux utilisés dans les ateliers, sera formé à la prévention des risques encourus et aux méthodes de travail propres à pallier ces risques. Cette formation, définie avec l'avis du CHSCT et du médecin du travail, sera dispensée avec l'aide du médecin du travail, notamment pour ce qui concerne les effets sur la santé et les moyens de prévention.

Un niveau constant de formation sera maintenu par un recyclage régulier et une mise à jour périodique. ■

## ANNEXE

### Significations des signes employés dans le tableau

**Abr** : abréviation usuelle (quand elle existe) du nom du produit employé

**S** : sensibilisation. **IR** : irritation

\* **P** : peau. **Y** : yeux

**H** : effet reconnu pour l'homme (données publiées)

**A** : effet reconnu pour l'animal (données publiées)

⊗ : famille de produits suspectée d'effet sensibilisant même si non documenté pour toutes les substances

\* **VR** : voies respiratoires

**X** : effet possible ou reconnu pour l'homme

**Effets cancérigènes (C), mutagènes (M), toxicité pour la reproduction (R) sont mentionnés (C-M-R)**

\* dans la colonne "C.E.", pour les classements européens

\* dans la colonne "D.T. (A)" pour les informations se rapportant aux animaux, relevées dans les bases de données toxicologiques à la date de rédaction de ce document.

*N.B.* : ces données ne présumant pas de l'extrapolation de ces effets à l'homme.

**H** : reconnu chez l'homme

**A** : reconnu chez l'animal

**avec précisions :**

**(C) - (R)** pour l'homme si confirmation par tests *in vivo*

**(C) - (M) - (R)** pour l'animal si confirmation par tests *in vivo*

Pas d'information si elle est déjà donnée pour l'homme

**C2 ; M3 ; R2...** Classification des substances cancérigènes, mutagènes et toxiques pour la reproduction selon directive européenne

**ET** : étiquetage réglementaire

**MP** : numéro de tableau de maladies professionnelles



INDUSTRIES DU CAOUTCHOUC  
**Produits chimiques dangereux**

	NOMS	N° CAS	Abr	S		IR		C-M-R		ET	MP	COMMENTAIRES
				P	VR	P	Y	VR	C.E.			
AGENTS DE VULCANISATION - ACCÉLÉRATEURS	<b>THIAZOLES</b>			⊗								
	2-Mercaptobenzothiazole	149-30-4	MBT	H			H		A (C,M,R)	Xi+N	65	
	Disulfure de 2, 2'-dibenzothiazyle	120-78-5	MBTS	H					A (R)			
	Sels de zinc du 2-mercaptobenzothiazole	155-04-4	ZMBT	H					A (C)			
	2-(2'-4'-dinitrophénylthio)benzothiazole	4230-91-5		H								
	<b>THIOURÉES</b>											
	Ethylène-thiourée ou 2-mercaptoimidazoline	96-45-7	ETU	H			H		R2	A (C,M,R)	T	
	1, 3-Diéthylthiourée	105-55-5	DETU	H						A (C)	Xn	> 180 °C produits de décomposition → kératites
	1,3-Diphényl-2-thiourée ou thiocarbamilide	102-08-9	DPTU	H						A (R)		
	1,1,3-Tributylthiourée	2422-88-0	TBTU									* Ebullition 220-230 °C - Libère à chaud butyl isothiocyanate et dibutylamine (irritants Y-VR)
	<b>THIURAMES</b>				⊗							
	Monosulfure de tétraméthylthiurame	97-74-5	TMTM	H						A (M,R)	Xn	Effet "antabuse" - Libère CS <sub>2</sub> à chaud
	Disulfure de tétraméthylthiurame	137-26-8	TMTD	H			A	H	x	M3	Xn	* Lacrymogène et photophobie à forte exposition prolongée, effet "antabuse", TLV = 5 mg/m <sup>3</sup>
	Disulfure de tétraéthylthiurame	97-77-8	TETD	H			A			A (M,R)		Effet "antabuse", TLV = 5 mg/m <sup>3</sup>
	Disulfure de tétrabutylthiurame	1634-02-2										(Effet "antabuse")
Disulfure de dipentaméthylène-thiurame	94-37-1	TBUT	H			H	H	x				
Tétrasulfure de dipentaméthylène-thiurame	120-54-7	DPTT										
<b>XANTHATES</b>												
Isopropyl xanthate de zinc	1000-90-4	ZIX										* Inflammation des muqueuses
<b>THIAZOLIDINES</b>												
3-Méthyl-2-thione-thiazolidine	1908-87-8		H							Xn		
<b>PRODUITS DE CONDENSATION</b>												
Butyraldéhyde-aniline	9003-37-6											A chaud produits de décomposition irritants (VR)
Heptaldéhyde-aniline												
Formaldéhyde-ammoniac-chlorure d'éthyle												
<b>DIVERS</b>												
o,o-Di-n-butylphosphodithioate de zinc	6990-43-8									Xn		
N,N'-Dicinnamylidène-1,6-hexanediamine	140-73-8											
Carbamate d'hexaméthylène diamine	143-06-6											
1,4-Dibenzoyl-p-benzoquinone dioxime	120-52-5											
2-Mercaptobenzimidazole	583-39-1	MBI							A (R)	Xn		
Méthyl-2-mercaptobenzimidazole	7152-24-1	MMBI								Xn		
<b>RETARDATEURS</b>												
Nitrosodiphénylamine	86-30-6	NDPA							A (C)(M)		15	Sublimation de phtalimide
Cyclohexylthiophtalimide	17796-82-6	CPT							A (C)(R)			
Acide salicylique	69-72-7	TSA				H	A	x	A (R)	Xn		
Anhydride phtalique	85-44-9	PTA	H	x		H		x	A (R)	Xi	66	Dermatoses de contact et asthmes allergiques (FT 33 ; VLE = 6 mg/m <sup>3</sup> )

NOMS	N° CAS	Abr	S	IR	C-M-R	ET	MP	COMMENTAIRES
			P VR P	Y VR	C.E. D.T.(A)			
<b>PRODUITS DE CONDENSATION</b> Acétone-diphénylamine	68412-48-6	ADPA						* Peut contenir < 1 p.p.m. 4-aminodiphényl cancérogène
Xylénol-aldéhyde								
<b>QUINOLÉINES</b> 2,2,4-Triméthyl-1,2-dihydroquinoléine polymérisé	26780-96-1	TMQ			A (C)(R)			
6-Ethoxy-2,2,4-triméthyl-1,2-dihydroquinoléine	95-31-8	ETMQ						> 160 °C libère produits lacrymogènes
<b>NAPHTYLAMINES</b> N-Phényl α-naphtylamine	90-30-2	PAN			A (C)	Xn	15	* Peut contenir traces de β-naphtylamine cancérogène
N-Phényl β-naphtylamine	135-88-6	PBN			A (C)		15	* Peut contenir < 1 p.p.m. β-naphtylamine (cancérogène)
<b>PARA-PHÉNYLDIAMINES</b> N,N'-Bis(1,4-diméthylpentyl)ppda	3081-14-9	77PD	⊗			Xn		
N,N'-Bis(1-méthylheptyl)ppda	103-96-8		H			Xn		
N,N'-Bis(1-éthyl-3-méthylpentyl)ppda	139-60-6	DOPD	H					
N,N'Bicyclohexyl ppda	4175-38-6		H			Xn		
N-Isopropyl-N'-phényl ppda	101-72-4	IPPD	H	A		Xn	65	
N-Phényl-N',1-méthylheptyl ppda	15233-47-3		H					
N-1,3-Diméthylbutyl-N'-phényl ppda	793-24-8	6PPD	H					
N-1,3-Diphényl ppda	74-31-7	DPPD	H					
N-Phényl-N'(p-toluènesulphonyl) ppda	100-93-6		H					
N-N'-Diβ-naphtyl ppda	93-46-9	DNDP	H					* Peut contenir jusqu'à 50 p.p.m. β-naphtylamine cancérogène
Mélange de diaryl ppda	68953-84-4		H					
<b>DIPHÉNYLAMINES</b> 4,4'-Diheptyldiphénylamine	64924-65-8	HDPA					15	
Diphénylamine octylée	70528-82-4	ODPA					15	
Diphénylamine nonylée							15	
Produits de réaction diphénylamine-α-méthylstyrène								
<b>PHÉNOLS</b> Phénols styrénés	61788-44-1	SPH						
2,6-ditert-butyl-p-crésol	128-37-0	BHT		A A	A (C)(R)			
2,4-diméthyl-6-(1-méthylcyclohexyl) phénol	77-61-2							
2,2'-méthylène-bis-(4-méthyl-6-tert-butylphénol)	119-47-1	BPH		A				
<b>SULFURES</b> 4-4'-thiobis (6-tert-butyl-m-crésol) ou Sulfure de di (5-tert-butyl-4-hydroxy-2-méthylphényl)	96-69-5							Xi
<b>AGENTS GONFLANTS</b> Azodicarbonamide	123-77-3	ADC						Xi
Benzènesulfonide hydrazide	80-17-1	BSH						T
Dinitrosopentaméthylènetétramine	101-25-7	DNPT						Xn
p,p'-Oxy-bis(benzènesulfonyl hydrazide)	80-51-3	OBSH						
Azobis-isobutyronitrile	78-67-1	AZDN						Xn
								Inhalation de poussières provoque asthmes
								Générateur potentiel de nitrosamine cancérogène
								* Hyperexcitabilité
								> 26 °C libère tétraméthylsuccinonitrile (TMSN) provoque maux de tête, nausées, convulsions, TLV de TMSN = 0,5 p.p.m.