

4,4'-Diisocyanate de diphénylméthane

Fiche toxicologique synthétique n° 129 - Edition Juillet 2024

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

Nom	Famille chimique	Numéro CAS	Numéro CE	Numéro index	Synonymes
4,4'-Diisocyanate de diphénylméthane	Isocyanates	101-68-8	202-966-0	615-005-00-9	4,4'-MDI ; Diisocyanate de 4,4'-méthylènediphényle ; 1,1'-Méthylènebis(4-isocyanatobenzène)
2,2'-Diisocyanate de diphénylméthane	Isocyanates	2536-05-2	219-799-4	615-005-00-9	2,2'-MDI ; Diisocyanate de 2,2'-méthylènediphényle ; 1,1'-Méthylènebis(2-isocyanatobenzène)
2,4'-Diisocyanate de diphénylméthane	Isocyanates	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
Diisocyanate de méthylènediphényle	Isocyanates	26447-40-5	247-714-0	615-005-00-9	MDI ; MDI générique ; Diisocyanate de diphénylméthane ; 1,1'-Méthylènebis(isocyanatobenzène) ; 1-Isocyanato-4-[(4-isocyanatophényl)méthyl]benzène
Diisocyanate de diphénylméthane polymérique	Isocyanates	9016-87-9			PMDI ; MDI polymérique
Diisocyanate de 4,4'-méthylènediphényle, oligomères	Isocyanates	25686-28-6	500-040-3		Diisocyanate de 4,4'diphénylméthane, homopolymère



4,4'-DIISOCYANATE DE DIPHÉNYLMÉTHANE

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 diphénylméthane	101-68-8	Solide	39 à 43 °C	> 300 °C	< 0,002 Pa à 20 °C	211 °C (coupelle fermée)

Diisocyanate de diphenylméthane polymérique	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 d'évaluation de l'exposition professionnelle

Air des lieux de travail

Le MDI est piégé par réaction avec un agent dérivant imprégné sur le support de prélèvement pour former un dérivé uréide stable et non volatil. Le prélèvement du MDI peut se faire à l'aide d'un filtre imprégné seul ou situé en aval d'un autre filtre. Cette méthode d'échantillonnage est efficace à la fois pour les prélèvements de courte durée de gaz et de particules mais dans certains cas (présences d'autres espèces réactives, grosses particules), la dérivation peut être incomplète et nécessite une extraction sur site. Dans le cas où la composition de l'air à échantillonner est inconnue, il est recommandé d'utiliser un impacteur ou un barboteur contenant une solution réactive d'agent de dérivation dans un solvant organique couplé, en aval, à un filtre imprégné.

Le(s) filtre(s) sont extraits dans l'acétonitrile ou un mélange acétonitrile/DMSO. La solution de barbotage est évaporée puis le résidu est repris dans un solvant ou un mélange de solvant adapté et destruction éventuelle de l'excès de réactif. Parfois, la méthode nécessite une purification sur phase solide. Le dosage du dérivé uréide formé est réalisé par chromatographie liquide couplée à une détection par ultraviolet, fluorescence, électrochimique ou par spectrométrie de masse.

Contamination surfacique

L'existence d'une exposition sur les lieux de travail au travers des contaminations surfaciques peut être évaluée par frottis des surfaces. Utilisation d'une compresse imprégnée de l'agent dérivant. Imprégnation sur site de la compresse avec de l'éthanol et prélèvement. Désorption de la compresse dans l'acétonitrile et analyse par chromatographie liquide couplée à un détecteur ultraviolet.

Valeurs Limites d'Exposition Professionnelle

Des VLEP dans l'air des lieux de travail ont été établies pour le 4,4'-MDI et les diisocyanates.

Substance	PAYS	VLEP 8h (ppm)	VLEP 8h (mg/m ³)	VLEP CT (ppm)	VLEP CT (mg/m ³)	VLEP Description
4,4'-MDI	France (VLEP indicatives - 1986)	0,01	0,1	0,02	0,2	VLEP CT sur une durée de 5 minutes Risque d'allergie respiratoire
Diisocyanates	Union européenne (2024)	-	0,01 (*)	-	0,02 (*)	Mentions peau, sensibilisations cutanée et respiratoire VLEP jusqu'au 31/12/2028
Diisocyanates	Union européenne (2024)	-	0,006 (*)	-	0,012 (*)	Mentions peau, sensibilisations cutanée et respiratoire VLEP à partir du 01/01/2029

Pathologie - Toxicologie

Toxicocinétique - Métabolisme

Le 4,4'-MDI est absorbé par inhalation et, à faible taux, par voie cutanée. Il se dépose en grande partie localement ; après absorption, le 4,4'-MDI est hydrolysé en 4,4'-méthylènedianiline (4,4'-MDA), acétylée dans le foie et éliminée principalement par voie urinaire sous forme de 4,4'-MDA mono-acétylée.

Toxicité expérimentale

Toxicité aiguë

Le 4,4'-MDI présente une faible toxicité par voies orale et cutanée, et est toxique par inhalation ; il est 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, les résultats obtenus avec le 4,4'-MDI correspondent à ceux d'un mutagène douteux à faible, les effets étant probablement en lien avec la formation de MDA. In vivo, un test des comètes donne des résultats négatifs.

Effets cancérogènes

Le PMDI est un cancérogène pulmonaire par inhalation pour le rat.

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 uniquement à des concentrations toxiques pour les mères ; ils ne sont pas tératogènes aux concentrations testées.

Toxicité sur l'Homme

L'exposition aiguë provoque une atteinte des muqueuses respiratoires de type irritatif avec évolution possible vers un œdème pulmonaire lésionnel d'apparition retardée dans les cas les plus graves. L'irritation de la peau et des yeux peut également être particulièrement importante. 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 un éventuel effet génotoxique, cancérogène, ou toxique pour la reproduction chez l'Homme du 4,4'-MDI.

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

Sauf précisions contraires, les recommandations techniques et médicales s'appliquent au 4,4'-MDI mais également aux autres isomères (2,2'-MDI et 2,4'-MDI) ainsi qu'au mélange d'isomères (MDI) ; pour des raisons de simplification, la substance est identifiée par l'acronyme MDI.

Au point vue technique

L'intégralité des recommandations techniques figurent dans la fiche complète. On prendra tout particulièrement soin à respecter les points suivants :

- Observer une **hygiène corporelle et vestimentaire** très stricte ; lavage soigneux des mains (savon et eau) après manipulation et changement de vêtements de travail. Ces vêtements de travail sont fournis gratuitement, nettoyés et remplacés si besoin par l'entreprise. Ceux-ci sont rangés séparément des vêtements de ville. En aucun cas les salariés ne doivent quitter l'établissement avec leurs vêtements et leurs chaussures de travail.
- **Éviter tout contact** de produit avec la **peau** et les **yeux**. **Éviter l'inhalation** de vapeurs, poussières ou d'aérosols. Effectuer en **système clos** toute opération industrielle qui s'y prête. Dans tous les cas, prévoir une **aspiration** des poussières et vapeurs à leur source d'émission, ainsi qu'une **ventilation** des lieux de travail conformément à la réglementation en vigueur.
- Le choix des équipements de protection individuelle (EPI) dépend des conditions de travail et de l'évaluation des risques professionnels. Les EPI ne doivent pas être source d'**électricité statique** (chaussures antistatiques, vêtements de protection et de travail dissipateurs de charges). Une attention particulière sera apportée lors du **retrait des équipements** afin d'éviter toute contamination involontaire. Ces équipements seront éliminés en tant que déchets dangereux.
- Stocker le MDI et le PMDI dans des locaux **frais, sous ventilation mécanique permanente et à l'écart de la lumière et de l'humidité**. Tenir à l'écart de la chaleur, des surfaces chaudes et de toute autre source d'inflammation (étincelles, flammes nues, rayons solaires...) et à l'écart des produits comburants, des oxydants forts, des alcools, des amines, des acides et des bases ainsi que de l'eau.
- Conserver les déchets et les produits souillés dans des récipients spécialement prévus à cet effet, **clos et étanches**. Les éliminer dans les conditions autorisées par la réglementation en vigueur.

En cas d'urgence

- En cas de déversement accidentel de MDI, **le balayage et l'utilisation de la soufflette sont à proscrire**. Récupérer la substance en l'aspirant avec un **aspirateur adapté** à l'aspiration de poussières combustibles.
- En cas de déversement accidentel de PMDI, récupérer la substance, avec des gants adaptés, en l'épongeant avec un **matériau absorbant**. Laver à grande eau la surface ayant été souillée. Le produit peut être neutralisé en ajoutant une solution décontaminante de carbonate de sodium (5 à 10 %) avec un détergent liquide (0,2 à 2 %) en solution dans l'eau ou d'ammoniaque concentrée (3 à 8 %) avec un détergent liquide (0,2 à 2 %) en solution dans l'eau.
- Si le déversement est important, **aérer** la zone et **évacuer** le personnel en ne faisant intervenir que des opérateurs **entraînés et munis d'un équipement de protection approprié**. Supprimer toute source d'inflammation potentielle.
- Des appareils de protection respiratoire isolants autonomes sont à prévoir **à proximité et à l'extérieur** des locaux pour les interventions d'urgence.
- Prévoir l'installation de **fontaines oculaires** et de **douches de sécurité**.
- Si ces mesures ne peuvent pas être réalisées sans risque de sur-accident ou si elles ne sont pas suffisantes, contacter les équipes de secours interne ou externe au site.

Conduite médicale à tenir

Des recommandations médicales spécifiques existent concernant certains organes cibles et la surveillance biologique de l'exposition. Pour plus d'information, voir la fiche toxicologique complète.

- **En cas de contact cutané**, retirer les vêtements souillés (avec des gants adaptés) et laver la peau immédiatement et abondamment à grande eau pendant au moins 15 minutes. Si une irritation ou des brûlures apparaissent ou si la contamination est étendue ou prolongée, consulter un médecin.
- **En cas de projection oculaire**, rincer immédiatement et abondamment les yeux à l'eau courante pendant au moins 15 minutes, paupières bien écartées. En cas de port de lentilles de contact, les retirer avant le rinçage. Dans tous les cas, consulter un ophtalmologiste et le cas échéant lui signaler le port de lentilles.
- **En cas d'inhalation massive**, appeler immédiatement un SAMU, faire transférer la victime par ambulance médicalisée en milieu hospitalier dans les plus brefs délais. Transporter la victime en dehors de la zone polluée en prenant les précautions nécessaires pour les sauveteurs. Si la victime est inconsciente, la placer en position latérale de sécurité et mettre en œuvre, s'il y a lieu, des manœuvres de réanimation. Si la victime est consciente, la maintenir au maximum au repos. Si nécessaire, retirer les vêtements souillés (avec des gants adaptés) et commencer une décontamination cutanée et oculaire (laver immédiatement et abondamment à grande eau pendant au moins 15 minutes). Prévenir du risque de survenue d'un œdème pulmonaire lésionnel dans les 48 heures suivant l'exposition et de la nécessité de consulter en cas d'apparition de symptômes respiratoires.
- **En cas d'ingestion**, appeler rapidement un centre antipoison. Si la victime est inconsciente, la placer en position latérale de sécurité et mettre en œuvre, s'il y a lieu, des manœuvres de réanimation. Si la victime est consciente, faire rincer la bouche avec de l'eau, ne pas faire boire, ne pas tenter de provoquer des vomissements. En cas de symptômes consulter un médecin.