



Conseils de Sécurité pour la manipulation des résines fluorées

Novembre 2012

Remerciements

Ce guide a été élaboré par les membres du Comité Fluoro Polymères de PlasticsEurope (l'Association des fabricants de matières plastiques), organisme professionnel qui représente les producteurs de polymères européens. Cette association compte plus de 50 membres qui représentent plus de 90% de la capacité de fabrication de plastiques pour l'Europe de l'Ouest.

Plastics Europe souhaite remercier ici la Division Polymères Fluorés de la « USA Society of the Plastics Industry (SPI) » qui lui a permis d'utiliser des extraits du « SPI Guide to the Safe Handling of Fluoropolymer Resins ».

Rejet de toute responsabilité

Les informations présentées dans cette brochure sont fournies gratuitement, communiquées de bonne foi et sont réputées exactes sur la base des meilleures connaissances actuelles de PlasticsEurope.

L'application de ce guide ne garantit pas la conformité avec les réglementations ni la sûreté des opérations de quelque procédé que ce soit. Les utilisateurs sont avertis que les informations à partir desquelles ce guide a été élaboré sont sujettes à des changements qui peuvent invalider tout ou partie des commentaires mentionnés.

PlasticsEurope n'acceptera aucune responsabilité ni aucune revendication émanant de quelque partie que ce soit en relation avec les informations présentées dans cette brochure. L'immunité selon tous brevets, copyrights et modèles déposés ne peut pas être supposée.

Version 6

Table des matières

Introduction	1
Chapitre I : Polymères fluorés – Types et propriétés	2
1 – Types de résines fluorées	2
2 – Propriétés thermiques	3
Chapitre II : Effets potentiels sur la santé	5
1 – Toxicologie générale des polymères	5
2 – Risques pour la santé pendant la mise en œuvre à chaud et toxicité des produits de décomposition	5
3 – Risques spécifiques des compounds contenant des pigments et des matières de charge	7
Chapitre III : Risques et précautions lors de la transformation	8
1 – Frittage	8
2 – Fusion (extrusion / moulage par injection)	8
3 – Extrusion de pâtes	9
4 – Enduction / imprégnation	9
5 – Usinage	10
6 – Soudage	10
7 – Brasage, soudage et démoulage par fusion de métaux au moyen de polymères fluorés	10
8 – Nettoyage et entretien du matériel de transformation	10
9 – Déversement accidentel	10
Chapitre IV : Hygiène du travail	11
1 – Ventilation	11
2 – Equipement de protection individuelle	11
3 – Hygiène individuelle	12
Chapitre V : Risques d’incendie et d’explosion	13
1 – Caractéristiques d’inflammation	13
2 – Toxicité des incendies et de la combustion	13
3 – Agents d’extinction	14
4 – Lutte contre l’incendie	14
5 – Protection contre l’explosion	14
6 – Risques spécifiques des polymères fluorés avec des matières en poudre	14
Chapitre VI : Informations environnementales, recyclage et élimination	15
1 – Informations environnementales	15
2 – Recyclage et élimination	15
3 – Recyclage des emballages	16

Chapitre VII : Contact alimentaire	17
Chapitre VIII : Applications médicales	18
Annexe A : Adresses des producteurs de fluoropolymères membres de PlasticsEurope	19
Annexe B : Nouvelle évaluation de la toxicologie du monomère TFE – Effets sur la sécurité d'utilisation des polymères fluorés	20
Annexe C : Manipulation en sécurité des dispersions de polymères fluorés	21
Annexe D : Toxicité par inhalation des produits de combustion du PTFE et des polymères fluorés similaires	22
Annexe E : Adresses de sociétés de recyclage	24
Références	25

Introduction

Les résines fluorées sont produites et commercialisées dans le monde entier par plusieurs fabricants. Elles ont trouvé une application dans presque tous les domaines qui touchent à l'industrie, à la technologie et aux sciences. Dans les applications allant de la production d'énergie au contrôle d'émission des véhicules, de la fabrication des semi-conducteurs à l'industrie aéronautique, les polymères fluorés assurent des performances supérieures dans des produits qui contribuent à améliorer la sécurité dans les bureaux, les maisons, l'industrie et le grand public.

Parmi les nombreuses propriétés qui caractérisent les résines fluorées, l'une des plus importantes est la résistance à la chaleur. Alors que peu de matières plastiques présentent des températures de service continu largement supérieures au point d'ébullition de l'eau, les résines fluorées peuvent résister aux températures qui règnent à l'intérieur des fours de cuisson et dans les compartiments moteurs d'avions à réaction. La combinaison de la résistance chimique à une large gamme de carburants, solvants et produits chimiques corrosifs, de la résistance à la chaleur et de l'excellente stabilité diélectrique font que les polymères fluorés sont à l'origine d'une famille extrêmement variée de matériaux techniques. Ces propriétés uniques peuvent fournir certaines caractéristiques essentielles de performances, qui sont nécessaires en cas d'incendie, de rétention ou d'exclusion de fluides, de surcharge électrique et d'autres situations d'urgence analogues.

En raison de leur caractéristique générale de matériaux inertes, les polymères fluorés sont en dehors de toutes les définitions des matières dangereuses au regard des législations européennes sur les transports et du Règlement (CE) n° 1272/2008 relatif à la classification, à l'étiquetage et à l'emballage des substances et des mélanges.

Comme pour tous les matériaux naturels ou synthétiques, la surchauffe ou la combustion de ces résines peut produire des effluents toxiques. Les additifs utilisés avec les polymères fluorés peuvent aussi présenter certains dangers. Ce guide comporte des informations sur la manipulation, la transformation et l'utilisation en toute sécurité des matières identifiées dans le chapitre II. Bien qu'il ne traite pas dans le détail des polymères fluorés formulés ou des résines composites sous la forme de micro-poudres ou de poudres lubrifiantes, en raison de la diversité et du nombre de formulations, certains commentaires généraux figureront toutefois dans ce guide.

Chapitre I

Polymères fluorés – Types et propriétés

1 – Types de résines fluorées

Les principaux types de résines traités dans ce document sont indiqués ci-après. Certaines sociétés peuvent proposer d'autres polymères fluorés spéciaux qui ne figurent pas dans le présent guide. On s'adressera au fournisseur pour toute information spécifique concernant la manipulation de ces polymères.

PTFE

Le PTFE est un polymère constitué d'unités récurrentes de tétrafluoroéthylène monomère dont la formule est $[\text{CF}_2-\text{CF}_2]_n$. Le PTFE ne fond pas pour former un liquide et ne peut pas être extrudé à l'état fondu. Au chauffage, la résine vierge forme un gel transparent susceptible de coalescence à $330\text{ °C} \pm 15\text{ °C}$. Après transformation, le PTFE a un point de gel (souvent appelé point de fusion) qui est de 10 °C inférieur à celui de la résine vierge. Le PTFE est commercialisé sous la forme de granulés, de dispersion/poudre fine coagulée ou de dispersion aqueuse. Chacune de ces formes physiques est transformée selon une méthode différente.

FEP

La résine fluorée FEP est un copolymère de tétrafluoroéthylène et d'hexafluoropropylène qui a pour formule : $[(\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{CF}_2)_x(\text{CF}_2-\text{CF}_2)_y]_n$. Elle présente un point de fusion de $260\text{--}270\text{ °C}$ et peut être mise en oeuvre à l'état fondu. Elle est fournie sous la forme de granulés translucides, de poudre ou de dispersion aqueuse.

PFA

La résine fluorée PFA est un copolymère de tétrafluoroéthylène et d'éther vinylique perfluoré dont la

formule est $[(\text{CF}(\text{OR}_f)-\text{CF}_2)_x(\text{CF}_2-\text{CF}_2)_y]_n$, où OR_f représente un groupe perfluoralcoxy. Le PFA fond à 280 °C minimum et peut être mis en oeuvre à l'état fondu. Certaines qualités sont stabilisées chimiquement. Cette résine est disponible sous la forme de granulés translucides, de poudre et de dispersion aqueuse.

ETFE

L'ETFE est un copolymère constitué principalement d'éthylène et de tétrafluoroéthylène, qui répond à la formule $[(\text{CF}_2-\text{CF}_2)_x(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_y]_n$ et qui est souvent modifié avec un faible pourcentage d'un troisième monomère. En fonction de sa structure moléculaire, son point de fusion est compris entre 210 °C et 270 °C . L'ETFE peut être mis en oeuvre à l'état fondu et est fourni sous la forme de granulés, de poudre et de dispersion.

ECTFE

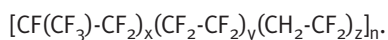
L'ECTFE est un copolymère d'éthylène et de chlorotétrafluoroéthylène répondant à la formule $[(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_x(\text{CFCl}-\text{CF}_2)_y]_n$. Il est souvent modifié avec un faible pourcentage d'un troisième monomère. En fonction de la structure moléculaire, le domaine de fusion est compris entre 190 °C et 240 °C . L'ECTFE est disponible sous la forme de granulés translucides et de poudre fine.

PVDF

Le PVDF est un homopolymère de fluorure de vinylidène répondant à la formule $[\text{CH}_2-\text{CF}_2]_n$ ou un copolymère de fluorure de vinylidène et d'hexafluoropropylène répondant à la formule $[\text{CF}(\text{CF}_3)-(\text{CF}_2)_x(\text{CH}_2-\text{CF}_2)_y]_n$. Les homopolymères de PVDF fondent à $160\text{--}175\text{ °C}$, les copolymères à $135\text{--}170\text{ °C}$. Ils sont mis en oeuvre à l'état fondu et disponibles sous la forme de poudre, de granulés et de dispersion.

THV

Le THV est un terpolymère de tétrafluoroéthylène, d'hexafluoropropylène et de fluorure de vinylidène répondant à la formule :



Le THV peut être mis en œuvre à l'état fondu avec des points de fusion entre 120 °C et 230 °C en fonction de la qualité. Il est disponible sous la forme de granulés, d'agglomérats ou de dispersion aqueuse.

Les fournisseurs des matières ci-dessus et leurs adresses figurent dans l'annexe A. De nombreuses qualités ou grades différents de chaque type de résine fluorée sont disponibles. On contactera les différents fournisseurs pour des informations spécifiques sur les produits.

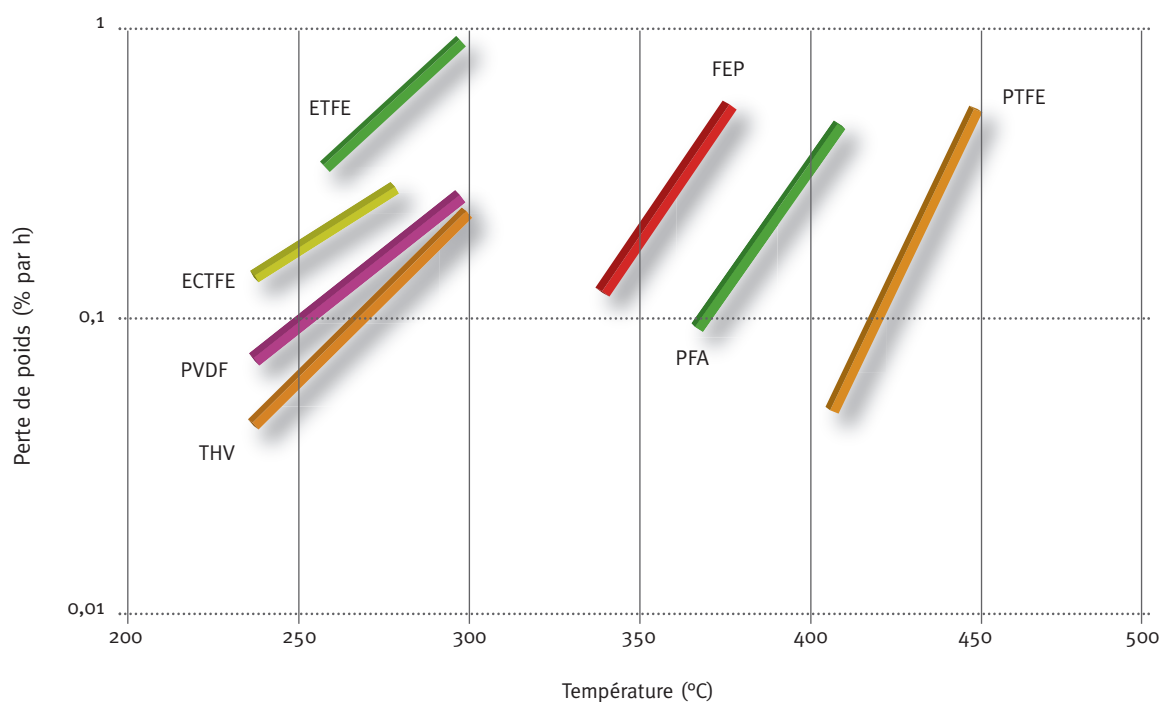
2 – Propriétés thermiques

Bien que les polymères fluorés figurent parmi les polymères les plus stables connus sur un plan thermique, ils commencent à se décomposer lentement lorsqu'ils sont portés à des températures élevées. On note certaines contradictions dans la littérature publiée quant à la température exacte à laquelle la décomposition se produit, ce qui reflète les difficultés

d'analyse des émissions d'éléments à l'état de traces. Toutefois, une décomposition significative se produit uniquement au-dessus de la température de service continu recommandée pour le polymère en question. La quantité d'effluent qui est émise reste faible jusqu'à ce que des températures supérieures à la température de transformation normale du polymère soient atteintes.

Les vitesses de décomposition thermique de divers polymères fluorés ont été définies (PlasticsEurope, 2000) à l'aide d'un analyseur thermogravimétrique. Des échantillons ont été réchauffés dans de l'air sec à un débit de 30 ml/min. La température a été augmentée à raison de 20 °C/minute, depuis la température ambiante jusqu'à la température d'essai. Les échantillons ont ensuite été maintenus à température constante pendant une heure, tandis que la perte de poids pendant cette heure était mesurée (perte de poids isotherme). L'importance de la perte de poids a été définie pour chaque polymère pour une série de trois températures constantes (quatre pour le PVDF). Les températures d'essai utilisées étaient différentes pour chaque polymère fluoré et ont été sélectionnées en fonction de la stabilité thermique croissante du polymère. Les résultats sont illustrés sur la figure 1.

Figure 1 : Perte de poids caractéristique de polymères fluorés réchauffés dans l'air



Il convient de rappeler qu'au sein de chaque type de polymère, des qualités différentes vont avoir des stabilités thermiques différentes en fonction de propriétés comme le poids moléculaire. Les données présentées sur la figure 1 donnent une indication générale des stabilités thermiques relatives de chaque polymère. On s'adressera au fournisseur de

polymère si l'on souhaite obtenir des informations précises concernant une qualité de polymère déterminée. Les valeurs-types des points de fusion, des températures de service continu et des températures de transformation pour les différents polymères fluorés figurent dans le tableau 1.

Tableau 1 : points de fusion, températures maximales d'utilisation continue et températures de transformation des polymères fluorés

Type de Polymère	Point de fusion (°C)	Température maximale de service continu (°C)	Température de transformation (°C)
PTFE	340	260	380
PFA	265-310	225-260	360-380
FEP	250-270	205	360
ETFE	210-270	150	310
ECTFE	230	150	280
PVDF	160	140	230
THV	110-230	70-130	200-270

* A noter que les températures de transformation figurant dans ce tableau sont les températures réelles des polymères et non les températures du four ou du matériel, qui peuvent être beaucoup plus élevées.

Chapitre II

Effets potentiels sur la santé

1 – Toxicologie générale des polymères

Les résines fluorées sont connues pour leur haute stabilité chimique et leur faible réactivité. Ces composés présentent une faible toxicité et n'ont qu'une activité toxicologique réduite, lorsque celle-ci existe. Lorsque des études toxicologiques ont été menées sur les polymères fluorés, aucune observation significative pour l'évaluation des risques pour la santé humaine n'a été apportée.

Aucun polymère fluoré n'est connu comme irritant ou sensibilisateur cutané chez l'homme.

Après une exposition largement excessive aux poussières de résines fluorées par inhalation, des augmentations du fluorure urinaire ont été observées. Toutefois, aucun effet toxique n'a été mis en évidence. De nombreuses résines sont formulées avec des additifs comme des matières de charge, des pigments ou des tensioactifs, de manière à favoriser la mise en œuvre ou permettre d'avoir d'autres caractéristiques. Ces additifs peuvent présenter d'autres risques lors de l'utilisation des résines. Certains de ces additifs peuvent faire l'objet de normes d'exposition réglementées. La fiche de données de sécurité fournie par les fournisseurs de résines sera consultée pour toute information spécifique sur la santé concernant les additifs utilisés dans leurs produits.

2 – Risques pour la santé pendant la mise en œuvre à chaud et toxicité des produits de décomposition

Pendant la mise en œuvre à chaud des fluoropolymères, des fumées sont produites, y compris aux températures atteintes dans des conditions normales de transformation. Les fumées émises constituent un

risque potentiel pour la santé. Il est essentiel d'assurer une ventilation adéquate, de manière à prévenir l'exposition aux fumées sur le lieu du travail (voir chapitre IV). La conséquence d'une surexposition aux fumées de polymères fluorés qui se décomposent dans ces conditions est ce qu'il est convenu d'appeler la «fièvre des fumées de polymères», également connue sous le nom de «The Shakes» (tremblements). Il s'agit d'une affection temporaire, qui ressemble à la grippe, avec de la fièvre, des frissons et parfois aussi des accès de toux, qui dure entre 24 et 48 heures.

La manifestation des symptômes peut ne pas apparaître avant 24 heures. Préventivement, toute personne supposée avoir été exposée à la «fièvre des fumées de polymères» doit faire l'objet d'une surveillance médicale.

Cette affection se manifeste également si l'on fume du tabac (par exemple sous la forme de cigarettes) qui a été contaminé, même en quantités minimes, par des résines fluorées. Il est essentiel d'interdire de fumer et d'introduire du tabac dans les zones de travail où des résines fluorées sont manipulées.

Les quatre principaux types de produit formés lors de la décomposition des polymères fluorés sont les fluoroalcènes, le fluorure d'hydrogène, les produits d'oxydation et les particules de polymères fluorocarbonés à faible poids moléculaire.

Dans le cas du PTFE, de nombreuses études publiées dans la littérature, rapportent un large éventail de résultats pour les raisons soulignées ci-dessus.

Toutefois, les résultats concordent sur le fait que le monomère, tétrafluoroéthylène, est le principal produit gazeux émis au point de gel du polymère (330 °C). Au fur et à mesure que la température augmente pour atteindre environ 450 °C, en présence d'air, le fluorure de carbonyle et le fluorure d'hydrogène deviennent les principaux produits. Une certaine quantité de monoxyde de carbone peut être également formée.

Le fluorure de carbonyle s'hydrolyse rapidement en présence d'air humide pour former du fluorure d'hydrogène et du dioxyde de carbone. De faibles quantités d'hexafluoropropylène peuvent également être observées à ces températures. Le perfluoroisobutylène hautement toxique a été détecté en tant que produit mineur à des températures supérieures à 475 °C. Lorsque la température atteint environ 800 °C, du tétrafluorométhane commence à se former.

Le profil de décomposition est similaire pour d'autres polymères fluorés. Des produits de décomposition ont tendance à se former à des températures inférieures, à un niveau qui dépend du type et de la quantité de comonomère dans le polymère fluoré. (Des études récentes montrent la formation de PFIB à des températures commençant à 360 °C pour certains types de FEP).

Les risques pour la santé des principaux produits de décomposition sont les suivants :

Fluorure d'hydrogène : le seuil olfactif du fluorure d'hydrogène est nettement inférieur aux limites d'exposition professionnelle : Valeur Limite d'Exposition 8 heures (VLE ou TWA en anglais) de 1.8 ppm selon la Directive 2000/39/EC. L'inhalation de fluorure d'hydrogène à une concentration supérieure entraînera des symptômes de suffocation, de toux et d'irritation sévère des yeux, du nez et de la gorge. Dans les cas graves et, le cas échéant, après une période sans symptômes, de la fièvre, des frissons, des difficultés respiratoires, la cyanose et l'œdème pulmonaire peuvent se développer, avec une issue fatale dans certains cas. Une surexposition aiguë au fluorure d'hydrogène peut aussi entraîner des dommages pour le foie et les reins.

Fluorure de carbonyle : les effets qui suivent l'inhalation, l'ingestion ou le contact cutané ou oculaire avec le fluorure de carbonyle peuvent comprendre initialement : une irritation cutanée avec inconfort et éruption transitoire (rash) ; une corrosion oculaire avec ulcération de la cornée ou de la conjonctive ; une irritation des voies respiratoires supérieures ou encore une irritation temporaire des poumons avec toux, inconfort, difficultés respiratoires ou manque de souffle. Les symptômes respiratoires peuvent n'apparaître

que plusieurs heures après. Certains pays européens appliquent une réglementation de VLE 8 heures à 2 ppm.

Monoxyde de carbone : gaz inodore qui diminue la capacité d'oxygénation du sang, ce qui entraîne une diminution de la capacité de travail, une sollicitation cardiaque accrue et, en cas d'exposition grave, l'inconscience et la mort.

PFIB (perfluoroisobutylène) : le PFIB est hautement toxique par inhalation aiguë, et une exposition à des concentrations supérieures à 1ppm pendant une durée significative peut être fatale. Pour le PFIB, l'US ACGIH a défini une valeur limite absolue d'exposition (TLV-C) de 0.01 ppm.

TFE (tétrafluoroéthylène) : le tétrafluoroéthylène est un gaz incolore, inodore et inflammable qui n'est que très faiblement soluble dans l'eau. Le tétrafluoroéthylène présente une toxicité très faible après une exposition aiguë et n'a aucun potentiel de sensibilisation cardiaque. Il n'a aucun potentiel génotoxique in vitro et in vivo. Dans des études sur les animaux, on a trouvé que le TFE provoque des cancers et, selon la réglementation REACH (CE) n°1907/2006, l'industrie le définit comme un cancérigène de catégorie 1b. Une étude épidémiologique multicentre pour étudier les impacts cancérigènes du TFE sur l'homme (s'il y en a) est en cours et implique les principaux producteurs de TFE. Pour le TFE, l'US ACGIH a défini une valeur limite d'exposition moyenne pondérée (TLV-TWA) de 2 ppm. Les implications sur la sécurité d'utilisation des polymères fluorés sont abordées dans l'annexe B.

HFP (hexafluoropropylène) : l'hexafluoropropylène est un gaz incolore et inodore qui est très faiblement soluble dans l'eau. L'hexafluoropropylène présente une faible toxicité après une exposition aiguë et il est généralement considéré comme non génotoxique. Administré pendant une période prolongée, celui-ci peut entraîner des effets toxiques pour le rein. Pour le HFP, l'US ACGIH a défini une valeur limite d'exposition moyenne pondérée (TLV-TWA) de 0.1 ppm.

3 – Risques spécifiques des compounds contenant des pigments et des matières de charge

Les polymères fluorés qui comportent des matières de charge et des pigments sont largement utilisés. Les précautions normales pour la manipulation des polymères fluorés doivent être respectées. Les utilisateurs doivent tenir compte de tous les risques supplémentaires qui découlent des matières de charge ou des pigments mêmes. Bien que de nombreuses matières de charge et de nombreux pigments communément utilisés présentent une faible toxicité, certains sont abrasifs et peuvent entraîner une irritation lorsqu'ils sont en contact avec la peau.

On évitera le contact cutané pour les polymères fluorés avec matières de charge ou pigments, ou encore l'inhalation ou l'ingestion de poussières de polymères fluorés comportant les charges ou les pigments en question. Se référer aux parties de la présente brochure consacrées à la protection anti-incendie et anti-explosion ainsi qu'aux risques spécifiques liés aux matières pulvérulentes (Chapitre V). Prendre contact avec le fournisseur avant l'utilisation de tels polymères fluorés pour des recommandations de sécurité spécifiques. Avant le mélange de pigments, de matières de charge ou d'autres matières avec des polymères fluorés, l'utilisateur doit obtenir des informations sur la santé et la sécurité auprès des fournisseurs de ces additifs, tandis que la compatibilité avec le polymère fluoré doit être vérifiée.

Chapitre III

Risques et précautions lors de la transformation

1 – Frittage

Les opérations de frittage nécessitent l'utilisation de fours à haute température dans lesquels diverses quantités de produits de décomposition sont formées. Ces fours doivent posséder une ventilation forcée avec un débit d'air suffisant pour empêcher les gaz formés de pénétrer dans l'espace de travail pendant le fonctionnement du four et lors de l'ouverture de la porte. Les fours doivent être régulièrement entretenus ; en particulier, il faut empêcher que les gaz provenant du four puissent pénétrer dans l'atelier de travail.

Des températures dépassant le domaine de frittage normal doivent être évitées. Pour y parvenir, les fours seront équipés d'une coupure haute température indépendante, déclenchée par une augmentation d'environ 5% supérieure à la température de frittage désirée, en plus du système de contrôle normal. Ces deux systèmes doivent être calibrés régulièrement. Il est important de prévoir un interverrouillage qui coupe le chauffage si la ventilation forcée est interrompue. Si la température du four dépasse le réglage de coupure haute température, les éléments chauffants doivent être coupés et le four être ramené à la température ambiante et ventilé correctement avant l'ouverture de la porte. Les composés contenant des matières de charge peuvent être plus sensibles à la décomposition que le PTFE considéré seul et peuvent exiger l'utilisation de températures inférieures. Lors de l'ouverture de fours de frittage après une surchauffe, une protection individuelle appropriée est recommandée comme, par exemple, des vêtements de protection, un appareil respiratoire autonome, des gants thermo-isolants, des lunettes de sécurité, etc.

2 – Fusion (extrusion / moulage par injection)

La fusion des résines fluorées à des températures excessivement élevées ou leur exposition aux températures de transformation pendant des durées prolongées peut entraîner leur décomposition. Cette décomposition est susceptible de produire des gaz et de générer des pressions dans le matériel de transformation qui suffisent à générer une "explosion" dans l'ouverture d'alimentation. Si aucune ventilation n'existe pour ces gaz, comme ceci est le cas pour certains matériels de moulage par compression, les pressions produites peuvent entraîner la rupture de pièces métalliques et des dommages corporels pour le personnel qui se trouve à proximité du matériel de transformation. C'est pour cela qu'il est considéré comme mauvaise pratique de se tenir en face de l'extrudeuse au cours de l'extrusion. La sortie de la pompe à vide utilisée pour contrôler la longueur du cône de fusion pendant l'extrusion est susceptible de contenir des produits de décomposition des polymères fluorés et son échappement doit être placé à l'extérieur de l'atelier de travail.

Des matériaux résistants à la corrosion doivent être utilisés pour le matériel de transformation en raison des propriétés corrosives de la masse fondue aux hautes températures. Pour toute information spécifique concernant les machines, vous devez consulter les fournisseurs d'équipement.

Si une masse fondue de résine fluorée commence à noircir, ce changement de coloration indique que la dégradation thermique a commencé. Si un opérateur pense qu'une dégradation thermique se produit, les températures zonales seront abaissées et la machine purgée de la résine fluorée. Les résines fluorées seront transformées sur un matériel possédant un contrôle de température précis et reproductible. Les variations de température doivent être inférieures à $\pm 5^{\circ}\text{C}$.

3 – Extrusion de pâtes

Transformer les résines en poudre fine / dispersion coagulée de PTFE exige une extrusion par une méthode spéciale, généralement appelée extrusion de pâtes. Ceci implique que l'on mélange la résine à un lubrifiant, généralement une fraction de pétrole volatil. L'utilisation de liquides combustibles et inflammables au point éclair relativement bas présente un risque potentiel important d'incendie et d'explosion. Des récipients conducteurs d'électricité seront utilisés et le matériel mis à la terre de manière à diminuer les sources d'inflammation. En outre, les solvants présentent souvent des risques pour la santé en raison de l'inhalation et/ou du contact cutané associés à leur utilisation. Des précautions appropriées doivent être prises pour une utilisation, un stockage et une manipulation sûrs des résines fluorées qui contiennent des lubrifiants à base de solvants. On suivra les recommandations du fournisseur de lubrifiants. L'élimination du lubrifiant après extrusion peut avoir lieu dans un four de séchage discontinu distinct ou dans un four continu en ligne avec l'extrudeuse. Des précautions appropriées doivent être prises pour minimiser le risque de formation de mélanges explosifs de lubrifiant et d'air et pour prévenir l'inflammation. Dans le fonctionnement en ligne où le four de séchage est immédiatement suivi d'un four de frittage à haute température, un fonctionnement incorrect peut entraîner le transport de vapeurs inflammables dans la zone de frittage où elles vont presque certainement s'enflammer. Il est essentiel de disposer d'un matériel de lutte contre l'incendie. Pour les petits incendies, des extincteurs portables au dioxyde de carbone sont généralement adéquats, mais une installation permanente, capable de remplir rapidement le four tout entier au moyen de dioxyde de carbone dans l'éventualité d'un feu important, est conseillée. La ventilation des opérations de séchage et de frittage exige les mêmes précautions que celles décrites plus haut dans ce chapitre pour l'exploitation de fours de frittage sur le lieu du travail.

4 – Enduction / imprégnation

La transformation de dispersions aqueuses de polymère fluoré exige normalement un processus de réchauffement, de manière à éliminer l'eau et le tensioactif avant de fritter le polymère fluoré. Certains tensioactifs et leurs produits de dégradation sont inflammables et peuvent avoir des effets irritants spécifiques ou d'autres effets contrariaires sur la santé. Le four utilisé pour l'élimination de ces produits doit être équipé d'une ventilation forcée, de manière à empêcher la formation dangereuse de vapeurs. De plus, une formation importante de produits de décomposition peut avoir lieu dans les fours. Des équipements protecteurs seront portés lors de l'élimination de semblables dépôts. Pour toute information spécifique, prière de prendre contact avec le fournisseur des dispersions.

Certains systèmes d'enduction peuvent contenir des solvants organiques, en plus des résines fluorées. Ces solvants peuvent être des liquides combustibles et inflammables avec un point éclair relativement bas, et peuvent donc présenter un risque d'incendie et d'explosion potentiel. De plus, les solvants présentent souvent des risques pour la santé en raison de l'inhalation et/ou du contact cutané associés à leur utilisation. Des précautions appropriées doivent être prises pour l'utilisation, le stockage et la manipulation en sécurité des résines fluorées qui contiennent un agent de dispersion ou des additifs, en suivant les recommandations du fournisseur. Les dispersions de polymères fluorés sont faites en utilisant des agents d'aide à la transformation (FPA). Dans la plupart des cas, le niveau de FPA a été réduit à l'état de traces. Pour toute information spécifique sur le plus commun des FPA, (perfluorooctanoate d'ammonium, APFO), consulter l'annexe C.

5 – Usinage

Le broyage, le sciage et l'usinage de formes fabriquées de polymères fluorés sont des opérations couramment exécutées dans les ateliers des fabricants. Toutes les techniques d'usinage normales à grande vitesse peuvent être utilisées, à la condition que les outils aient des tranchants effilés. Des agents réfrigérants sont recommandés pour améliorer les vitesses et la qualité de production. Ils auront aussi pour objectif de maîtriser toute tendance à la surchauffe en éliminant le besoin d'une ventilation spéciale. Les poussières produites par l'usinage des produits fabriqués à partir de résines fluorées sont généralement considérées comme des «poussières nuisibles». Il est généralement recommandé d'utiliser des limites d'exposition professionnelle de 10 mg/m³ de poussières totales et de 5 mg/m³ de poussières respirables. Toutefois, l'usinage de produits fabriqués à partir de résines qui contiennent des matières de charge, des pigments ou d'autres additifs peut entraîner des poussières dangereuses, en raison de la présence de matières de charge et d'autres additifs. On consultera le fournisseur des additifs ou les fiches de données de sécurité (FDS) pour de plus amples informations sur les additifs.

6 – Soudage

Des précautions particulières sont nécessaires lorsque l'on assemble des pièces en polymères fluorés par soudage. Du fluorure d'hydrogène est produit en quantité abondante par ce procédé. Une protection oculaire et cutanée complète est nécessaire, de même qu'une protection respiratoire appropriée qui peut comprendre l'utilisation d'un appareil respiratoire autonome.

7 – Brasage, soudage et démoulage par fusion de métaux au moyen de polymères fluorés

L'une des principales utilisations des polymères fluorés est l'isolation électrique. Dans de nombreux cas, le brasage ou l'utilisation d'un élément chauffé pour

enlever l'isolation ou le revêtement d'un substrat métallique constituent des opérations courantes.

Les effets combinés de la température, de la quantité de résine, de la durée d'exposition et des conditions de ventilation sont d'importants facteurs pour le confort et la sécurité des travailleurs. L'utilisation de hottes d'aspiration locales, décrites dans la partie consacrée à la ventilation, est fortement recommandée.

L'application directe d'arcs et de torches de soudage recourant à des températures supérieures à 400 °C peut rapidement réduire à néant l'utilité de pièces réalisées en polymères fluorés. Pendant un tel traitement, des fumées toxiques sont libérées et il est conseillé d'enlever toutes les pièces en polymères fluorés avant un tel traitement. Si cela n'est pas possible, comme lors du soudage ou du découpage de pièces revêtues, une ventilation mécanique sera prévue pour empêcher l'exposition aux fumées, tandis qu'une protection individuelle devra être portée.

8 – Nettoyage et entretien du matériel de transformation

Le nettoyage et l'entretien du matériel de transformation (filières, filtres, vis, etc.) peuvent impliquer la pyrolyse du polymère résiduel. La plus grande quantité possible de polymère doit être enlevée (par exemple avec une brosse en laiton) avant d'effectuer le brûlage final. Des hottes appropriées doivent être conçues, de manière à aspirer complètement les gaz et les particules qui sont formées. On consultera le chapitre IV pour tous détails supplémentaires sur la ventilation.

9 – Déversement accidentel

Les polymères fluorés déversés pendant les manipulations seront enlevés immédiatement, des mesures appropriées étant prises pour empêcher la création d'une surface glissante. Il est conseillé de prévoir un type de sol et des marches antidérapants dans les zones où des résines fluorées sont régulièrement manipulées. Les surfaces glissantes dans les zones de déplacement et de travail augmentent le risque d'accident.

Chapitre IV

Hygiène du travail

1 – Ventilation

Comme pour la plupart des polymères, des quantités minimales de gaz résiduels peuvent être diffusées à partir des résines, y compris à la température ambiante. En conséquence et dans le cadre de bonnes pratiques d'hygiène du travail, les récipients de résine seront ouverts et utilisés uniquement dans des zones bien ventilées. Des instructions seront données au personnel de manière à minimiser l'exposition pendant l'ouverture et la fermeture des récipients. Une ventilation est nécessaire pour les opérations de transformation à chaud, comme le séchage, l'extrusion ou le frittage, lorsque des fumées peuvent être libérées. En outre, cette ventilation peut être nécessaire pour des opérations « à froid » comme le couchage par pulvérisation, le mélange et le meulage ou l'usinage à grande vitesse pour éliminer les aérosols, les brouillards ou les matières particulaires. Une ventilation aspirante appropriée sera sélectionnée en fonction de la nature du procédé concerné ainsi que des conditions locales. Des systèmes peuvent être disponibles pour certaines activités spécifiques, comme par exemple des cabines de pulvérisation ou des armoires à fumées ; ils devront, là où c'est possible, être conformes aux normes applicables. Dans d'autres cas, des systèmes devront être spécialement conçus pour le procédé considéré. Dans tous les cas, les systèmes de ventilation doivent toujours être conçus ou fournis par des spécialistes compétents en système d'extraction ventilée. La conception de la hotte d'extraction, du système de canalisation et du ventilateur sera basée sur une bonne compréhension des émissions impliquées. Ceci peut comprendre les conditions environnementales et les procédés qui pourraient influencer l'émission ou entraîner une émission secondaire. Il faut spécifier la

vitesse d'aspiration minimum nécessaire au point de l'émission pour garantir une sécurité adéquate. Ceci est lié à la vitesse d'émission et à tous les mouvements d'air associés. Une bonne conception de la hotte (par exemple fentes, ventilation au bord, extraction annulaire, cabines et armoires) est importante pour une élimination efficace des effluents gazeux. La hotte sera conçue de manière à prendre en compte toutes les caractéristiques d'émission. Les hottes les plus efficaces sont celles qui enferment ou contiennent les émissions. La quantité d'air nécessaire augmente avec la diminution du niveau de confinement.

Le volume d'extraction nécessaire pour donner une vitesse adéquate au point d'émission doit être défini. Il est possible de calculer cette valeur à l'aide de formules publiées. La canalisation, le ventilateur et le purificateur d'air pourront être ensuite conçus correctement afin de répondre aux exigences du volume d'extraction. De plus amples détails sur la conception ainsi que des informations peuvent être obtenus auprès du fournisseur de résines.

Comme cela est décrit ailleurs dans ce guide, les gaz toxiques peuvent être générés au cours de la mise en oeuvre des polymères fluorés. Le fabricant doit s'assurer que le dégazage est suffisant avant toute autre manipulation du produit fini.

2 – Equipement de protection individuelle

Aux températures de transformation, la masse fondue de polymère fluoré peut entraîner des brûlures graves ; en conséquence, des mesures de protection appropriées qui comprennent le port de lunettes de sécurité, de gants et une protection des bras (gants à crispins ou gants à manchettes) sont recommandées pendant

la transformation. Aucun bijou ne doit être porté.

Si les poussières ne peuvent être évitées lors de la manipulation des résines fluorées en poudre ou pendant les opérations d'usinage, des appareils respiratoires ou des masques anti-poussières seront portés. Consulter la fiche de données de sécurité du matériel du fournisseur pour toute information spécifique.

Pendant la transformation et le maniement de compounds chargés, une protection oculaire et des gants de sécurité étroitement ajustés et résistants aux coupures peuvent être exigés en plus des masques anti-poussières.

Les dispersions de polymères fluorés contiennent des agents mouillants qui ne doivent pas entrer en contact avec la peau. Il est nécessaire de porter des gants de protection et des vêtements de protection, de manière à empêcher tout contact avec la peau lors de la manipulation de ces produits. Le revêtement par pistolage doit être réalisé dans des cabines dûment équipées. En fonction de l'efficacité de ce système, il peut être également exigé des opérateurs qu'ils portent des lunettes, des appareils respiratoires et des gants. Il est recommandé d'équiper la cabine de pistolage d'un bain d'eau de manière à précipiter le brouillard de pistolage. Consulter le chapitre VI pour l'élimination des produits de pulvérisation.

3 – Hygiène individuelle

Lors des formations régulières dispensées au personnel, il est important de souligner que les produits du tabac ne peuvent être ni transportés ni être utilisés dans les zones de travail. Fumer du tabac contaminé, même avec des quantités très restreintes de résine fluorée, peut entraîner une « fièvre des fumées de polymère » par inhalation des effluents. Voir les « Risques pour la santé pendant la transformation à chaud » du chapitre II. Pour éviter que des traces de résines fluorées en poudre ne migrent vers les vêtements à partir de la zone de travail, il est conseillé au personnel de ranger sa tenue de travail à l'écart de ses vêtements normaux (vestiaire double ou salles d'habillage et de déshabillage séparées). Le personnel devra disposer de douches appropriées et il lui sera demandé de les utiliser régulièrement. D'autres conseils sur la manipulation des produits en dispersions peuvent être trouvés en annexe C.

Chapitre V

Risques d'incendie et d'explosion

1 – Caractéristiques d'inflammation

Les températures d'auto-inflammation (SIT) des produits en PTFE solide, mesurées selon l'ASTM D 1929, se situent dans un domaine compris entre 500 °C et 560 °C et sont donc largement supérieures à celles de matières capables d'entretenir la combustion lorsque la source d'inflammation est enlevée. Par comparaison, la SIT de matières contenant de la cellulose, comme le bois, le papier, le carton, etc., est de 240 °C à 245 °C. Tous les tests d'incendie et d'inflammabilité montrent que les polymères fluorés figurent parmi les plastiques les plus difficiles à enflammer. Si une flamme est appliquée à la surface de ces polymères, elle va allumer ceux-ci en raison de la formation de produits de décomposition gazeux. Toutefois, si l'on enlève la flamme, la combustion cesse. Pendant la combustion des polymères fluorés, les quantités de fumées produites sont nulles ou insignifiantes. On veillera, toutefois, à éviter d'inhaler les fumées produites par tous les matériaux de combustion, dont les polymères fluorés. L'inflammabilité extrêmement faible des polymères entièrement fluorés est également indiquée par leur indice d'oxygène limite (IOL) mesuré selon l'ASTM D 2863. L'indice d'oxygène est la concentration minimum d'oxygène d'un mélange d'oxygène et d'azote permettant d'entretenir la combustion avec flamme d'une matière. L'IOL pour des polymères totalement fluorés comme le PTFE, le PFA et le FEP, est supérieur à 95 %. Pour les polymères qui ne sont pas totalement fluorés, l'IOL est compris entre 30% et 60% en fonction de la structure moléculaire. Ceci peut être comparé avec des valeurs d'environ 20% pour les produits de cellulose. Le PTFE ne forme pas de nuages de poussières inflammables dans des conditions de fabrication normales. Le PTFE et les autres polymères fluorocarbonés en poudre se situent dans la classe d'explosion de poussières St O.

2 – Toxicité des incendies et de la combustion

Normalement, les polymères fluorés constituent un composant mineur dans la plupart des structures. Ils présentent une température d'inflammation très élevée par comparaison avec la plupart des autres matières organiques et il leur est difficile d'entretenir une flamme. Ceci signifie qu'il est peu probable que des polymères fluorés provoquent eux-mêmes un incendie.

Il est important de tenir compte des propriétés de toutes les matières présentes lors des incendies lorsque l'on évalue les conséquences potentielles pour la santé d'une exposition aux produits de combustion développés.

Si des polymères fluorés sont impliqués dans un incendie, les gaz dangereux et les vapeurs produites comprennent le fluorure d'hydrogène, le fluorure de carbonyle, le monoxyde de carbone, les polymères fluorés de faible poids moléculaire et des particules. La toxicologie du produit de combustion a fait l'objet de recherches étendues et il a été démontré que les particules ont un potentiel toxique extrême dans certaines conditions de laboratoire. Une évaluation plus détaillée de la toxicologie de combustion des polymères fluorocarbonés figure dans l'annexe D. Dans des conditions d'incendie réelles, il est peu probable que les polymères fluorés présents contribueront à la toxicité globale des produits de combustion en raison des produits de dégradation thermique normalement escomptés (par exemple fluorure d'hydrogène). Ils ne domineront pas non plus la toxicité globale due à la production de produits extrêmement toxiques.

3 – Agents d’extinction

Tous les agents d’extinction, comme l’eau, le dioxyde de carbone, la poudre sèche, la mousse, peuvent éteindre les incendies impliquant des polymères fluorés. Les agents d’extinction les plus appropriés à l’environnement du produit, à la localisation et au niveau de développement de l’incendie seront utilisés. Pour des incendies établis, l’eau est l’agent d’extinction préféré.

4 – Lutte contre l’incendie

Les polymères fluorés sont difficiles à enflammer et ne vont pas eux-mêmes entretenir une flamme. Ils ne vont donc pas contribuer au départ ni à la propagation d’un incendie. Toutefois, s’ils sont impliqués dans un incendie, ils peuvent se décomposer et, donc, contribuer à la toxicité des gaz de combustion formés. Le chapitre II et l’annexe D fournissent de plus amples informations à cet égard. Il est donc important de prendre des précautions normales contre les incendies industriels dans les usines où des polymères fluorés sont transformés, de manière à réduire le risque d’incendie. Etant donné que la possibilité de départ et de propagation d’un incendie ne peut jamais être complètement exclue, les autorités locales compétentes seront informées sur la nature chimique des gaz de combustion. En cas d’incendie, les services de lutte contre l’incendie seront avertis de la présence possible de gaz toxiques et corrosifs. Des appareils respiratoires autonomes seront toujours portés lors de l’extinction d’incendies ou lors d’opérations de nettoyage en présence d’effluents d’incendie. Des mesures appropriées seront prises pour empêcher l’exposition du public. Si des personnes sont exposées, un traitement peut être nécessaire en cas d’inhalation de fluorure d’hydrogène ou des autres produits de décomposition ou en cas de contact cutané avec le fluorure d’hydrogène. Il est impératif que les pompiers et leur équipement soit sérieusement décontaminés par un lavage à l’eau après un incendie ou une exposition aux fumées.

5 – Protection contre l’explosion

Lors de l’extrusion de pâtes, des lubrifiants inflammables sont normalement utilisés. Le risque éventuel d’incendie ou d’explosion en raison de la formation de mélanges inflammables vapeur/air doit être également pris en compte.

Pour les compounds de PTFE en poudre contenant du carbone et des poudres métalliques, des mesures seront prises pour empêcher l’accumulation de charges statiques lors d’opérations comme le mélangeage.

6 – Risques spécifiques des polymères fluorés avec des matières en poudre

Des résines fluorées finement divisées peuvent devenir extrêmement combustibles en présence de fines métalliques diverses. Par exemple, des fines métalliques (bronze, aluminium, etc.) mélangées à du PTFE en poudre peuvent, lorsqu’elles sont exposées à des températures élevées (au-dessus de 370 °C environ), réagir violemment et entraîner des incendies et/ou des explosions. Des réactions exothermiques peuvent se produire, y compris aux températures de frittage, et entraîner des incendies.

D’autres polymères fluorés peuvent réagir à des températures supérieures ou inférieures. En outre, la silice, le carbure de silicium, le dioxyde de titane, des composés métalliques et des fibres ou des perles de verre sont des matières connues pour catalyser ces réactions. D’autres matières peuvent aussi causer ces réactions. Prendre contact avec les fournisseurs de matières pour toute information spécifique.

Chapitre VI

Informations environnementales, recyclage et élimination

1 – Informations environnementales

Ni les polymères fluorés eux-mêmes, ni aucun de leurs produits de décomposition, ne posent de menace pour la couche d'ozone. En conséquence, ils ne sont soumis à aucune forme de réglementation restrictive conformément au Protocole de Montréal, aux modifications de la Loi américaine sur la propreté de l'air (1993) et ses dispositions en matière d'étiquetage, ni aux mesures législatives proposées dans l'Union européenne.

Le dichlorofluorométhane (HCFC22) est utilisé comme matière première pour la production du monomère principal TFE qui sert à fabriquer les polymères fluorocarbonés. Cette substance présente un potentiel de diminution de la couche d'ozone inférieur à 1/20^e de celui du trichlorofluorométhane standard (CFC11). Le Protocole de Montréal et les réglementations ultérieures, qui traitent de la lutte contre les substances qui appauvrissent la couche d'ozone, reconnaissent que les substances qui sont utilisées comme matières premières chimiques et détruites au cours de la transformation sont donc supprimées de l'environnement. Lorsqu'elles sont utilisées de cette manière, le potentiel de diminution de la couche d'ozone est égal à zéro. C'est pour cette raison que le Protocole exclut spécifiquement ces substances de ses réglementations.

La nouvelle réglementation européenne sur les substances qui appauvrissent la couche d'ozone (Règlement CE n° 1005/2009 du 16 septembre 2009) autorise l'utilisation des HCFC comme intermédiaires de synthèse sans aucune limite (article 7). L'intermédiaire de synthèse est défini comme « toute substance contrôlée ou nouvelle substance qui subit une transformation chimique par un procédé dans le cadre duquel elle est entièrement convertie à partir de sa composition initiale et dont les émissions sont négligeables ».

2 – Recyclage et élimination

Tous les polymères fluorés peuvent être recyclés. Lorsque la séparation des polymères n'est pas possible, la mise en décharge est envisageable en considérant que les polymères fluorés sont inertes. L'incinération n'est possible que dans des incinérateurs agréés (voir ci-après). Les déchets de polymères qui résultent de la transformation des résines fluorées seront recyclés dans toute la mesure du possible. Ceci peut être réalisé par le transformateur lui-même ou à grande échelle, essentiellement par des sociétés multinationales spécialisées dans le recyclage. Actuellement, les compounds contenant des charges, comme des fibres de verre, du carbone et du bronze, sont recyclables dans une mesure plus limitée que les polymères fluorés sans charge, mais des débouchés pour les compounds recyclés sont en cours de développement. Une liste reprenant une partie de ces sociétés de recyclage est donnée dans l'annexe E.

Etant donné que les polymères fluorés sont essentiellement utilisés dans les petits composants de produits finis plus importants, il n'est généralement pas possible de séparer, décontaminer et récupérer les faibles quantités de polymères fluorés utilisées. La présence de polymères fluorés n'est pas un obstacle au recyclage du composant principal. Par exemple, des articles en acier comportant de faibles quantités de polymères fluorés peuvent être refondus et le métal être récupéré. Les déchets de polymères fluorés industriels peuvent être placés en décharge conformément aux réglementations locales. Les polymères fluorés sont inertes, résistent à des charges thermiques élevées, ne comportent pas d'éléments nocifs qui pourraient être émis et ne dégagent pas de gaz.

L'option préférée pour l'élimination des dispersions aqueuses de polymères fluorés consiste à séparer les solides du liquide par précipitation ou décantation ou filtration. Les solides peuvent être mis en décharge ou incinérés selon les réglementations locales. Le filtrat liquide peut être évacué vers un système d'eaux usées conformément aux réglementations ou aux permis locaux.

Les déchets industriels de polymères fluorés qui contiennent des additifs comme des solvants, des peintures primaires ou des diluants doivent être considérés comme des déchets spéciaux. Les sociétés prendront contact avec les autorités locales responsables de la réglementation concernant l'élimination des déchets pour tous détails concernant ces réglementations.

Les polymères fluorés peuvent être incinérés dans des incinérateurs spéciaux à une température minimale de 800 °C. Des mesures de contrôle, comme le dépoussiérage par voie humide au moyen de solutions alcalines, peuvent être nécessaires pour maintenir l'émission de fluorure d'hydrogène au-dessous du niveau spécifié par les réglementations nationales ou locales. Les limites d'émission caractéristiques du fluorure d'hydrogène sont comprises entre 1 et 2 mg/m³. Cette méthode d'élimination est des plus appropriées lorsque le polymère fluoré est un composant d'un article plus important.

3 – Recyclage des emballages

Les récipients et les fûts utilisés pour l'approvisionnement en qualités solides de résines fluorées peuvent être réutilisés pour d'autres produits sans dépasser les valeurs limites de leurs agréments d'utilisation, mais il est essentiel de s'assurer qu'aucune trace de polymère fluoré en poudre ne reste dans le récipient. Sinon, le risque existe, pour quelqu'un qui réutilise le récipient, de transférer la poudre sur des produits de tabac et de souffrir ensuite de la « fièvre des fumées de polymères » (voir risques pour la santé au cours de la transformation à chaud du chapitre II).

Les récipients utilisés pour l'approvisionnement en dispersions aqueuses de polymères fluorés peuvent aussi être réutilisés, mais l'on prendra soin de les laver à fond, de manière à éliminer toute trace de dispersion de polymère fluoré. Les eaux de lavage du récipient peuvent être évacuées dans un système d'eaux résiduelles, conformément aux règlements et aux permis locaux.

Des programmes de collecte et de recyclage existent pour les récipients en plastique et en carton. Prendre contact avec le fournisseur de polymères fluorés pour de plus amples détails à ce sujet.

Chapitre VII

Contact alimentaire

L'inertie des polymères fluorés frittés et leur résistance aux hautes températures en ont fait un bon candidat pour les articles à utiliser au contact des aliments.

En Europe, la réglementation 1935/2004 couvre tous les matériaux et articles pouvant être en contact avec la nourriture. Cette réglementation impose que les matériaux et articles soient fabriqués conformément aux bonnes pratiques de fabrication afin que, dans des conditions normales ou prévisibles d'utilisation, il n'y ait pas transfert de leurs composants dans la nourriture à des quantités qui pourraient mettre en danger la santé humaine, apporter une modification inacceptable de la composition de la nourriture ou détériorer les caractéristiques organoleptiques.

Les matières plastiques entrant en contact avec la nourriture sont réglementées par le Règlement européen n° 10/2011 et ses amendements, connu sous le nom de « plastic implementing measure (PIM) ». Selon ce règlement, les matériaux et les articles en plastique devant entrer en contact avec les aliments doivent avoir tous leurs monomères ou substances de départ ainsi que leurs additifs mentionnés dans la liste Européenne des substances autorisées, décrite dans l'annexe 1 du règlement 10/2011. Ils doivent être en conformité avec une limite globale de migration et des limites spécifiques pour les substances utilisées dans la production du polymère.

Le fournisseur de l'article fini est tenu de garantir la conformité à ces limites.

Le règlement 10/2011 est applicable depuis le 1^{er} mai 2011 et annule la directive 2002/72/CE et ses amendements.

Le règlement actuel ne s'applique pas aux revêtements sur des matériaux non plastiques. Seuls quelques pays (Allemagne, Pays-Bas et USA) ont des règlements spécifiques ou des recommandations pour les revêtements avec des fluoropolymères. Dans les deux cas, la conformité aux règlements dépend de la famille de polymère et du grade utilisé. En conséquence, les utilisateurs doivent contacter leurs fournisseurs pour avoir les informations nécessaires. C'est un domaine très complexe de la législation Européenne qui est sujet à de fréquentes évolutions. Il est important que les fournisseurs d'articles destinés à entrer en contact avec la nourriture prennent l'avis d'un expert pour obtenir les informations à jour les plus récentes.

En cas d'exportation vers les Etats-Unis, on notera que de nombreux polymères fluorocarbonés ont été autorisés par la US Food and Drug Administration en vue d'une utilisation en contact avec des aliments. Les réglementations essentielles qui régissent les résines fluorées sont 21 CFR § 177.1380, § 177.1550 et § 177.2510. Toutefois, les additifs qui ne sont pas un élément essentiel du processus de polymérisation doivent être autorisés selon un règlement approprié sur les additifs alimentaires, comme 21 CFR § 175.300 ou 21 CFR partie 178, ou faire l'objet d'une sanction préalable, d'une notification contact alimentaire ("food contact"), être considérés comme GRAS (Generally Recognised As Safe), ou ne pas être normalement destinés à devenir un composant alimentaire. Pour les limites et tous détails, il faut s'informer auprès du fournisseur.

Chapitre VIII

Applications médicales

Historiquement, les polymères fluorés ont été développés pour des applications industrielles. En raison de leurs excellentes propriétés, ils sont aussi utilisés depuis de nombreuses années pour un large éventail d'applications médicales. On a évalué toute une série de dispositifs contenant des polymères fluorés.

Divers tubes en PTFE, petits ou plus grands, divers petits articles et films sont généralement utilisés pour des applications à court terme. A notre connaissance, toutefois, aucun producteur de polymères fluorés n'a jamais mis au point un produit à base de polymères fluorés en vue d'une utilisation médicale spécifique. Il n'existe aucune approbation réglementaire générale d'une résine fluorée à des fins médicales. Chaque type spécifique de produit médical doit être soumis aux autorités réglementaires adéquates en vue de son approbation.

Les fabricants de ces articles ou dispositifs doivent examiner minutieusement la littérature médicale, tester et déterminer si le polymère fluoré convient à l'utilisation prévue. Ils doivent obtenir toutes les approbations nécessaires des organes réglementaires pour le produit médical, y compris tous les composants éventuels des matières premières.

Des exemples de cas qui ont sauvé des vies et de dispositifs inappropriés peuvent être trouvés dans la littérature médicale publiée. Dans les pays membres de l'UE, la Directive européenne sur les dispositifs médicaux sera suivie, de même que toute réglementation nationale applicable.

Les fournisseurs de polymères fluorés membres de Plastics Europe ont des politiques restreignant les ventes de leurs matières en vue d'applications médicales. Avant d'investir des ressources dans des essais et de rechercher une autorisation réglementaire pour un dispositif médical qui comporte un polymère fluoré, les utilisateurs feront bien de consulter leur fournisseur de manière à garantir un accès continu à la matière.

Annexe A

Adresses des producteurs de fluoropolymères membres de PlasticsEurope

AGC CHEMICAL EUROPE, LIMITED

Hillhouse Int., P.O. Box 4
Thornton Cleveleys
Lancashire
FY5 4QD
Grande-Bretagne
Tél : +44 (1253) 861975
Fax : +44 (1253) 861950
Web : www.agcce.com
Email : Info@agcce.com

ARKEMA

Rue d'Estienne d'Orves
92705 Colombes CEDEX
France
Tél : +33 (1) 49 00 80 80
Fax : +33 (1) 49 00 83 96
Web : www.arkema.com

DAIKIN CHEMICAL EUROPE

Immermannstrasse 65D
40210 Düsseldorf
Allemagne
Tél : +49 211 179 22 50
Fax : +49 211 164 0732
Web : www.daikinchem.de
www.daikin.com

DUPONT DE NEMOURS INTERNATIONAL

2, Chemin du Pavillon
P.O. Box 50 CH-1218
Le Grand-Saconnex (Genève)
Suisse
Tél : +41 (22) 717 51 11
Fax : +41 (22) 717 51 09
Web : www.dupont.com

DYNEON GmbH

Industrieparkstrasse 1
84508 Burgkirchen
Allemagne
Tél : +49(0)8679-74709
Fax : +49(0)8679-3992
Web : www.dyneon.com
www.dyneon.eu

HEROFLON S.R.L.

Via Alcide de Gasperi 4
25060 Collebeato (Brescia)
Italie
Tél : +39 030 25 20 211
Fax : +39 030 25 11 495

SOLVAY SPECIALTY POLYMERS ITALY S.p.A

Via Lombardia 20
20021 Bollate (Milano)
Italie
Tél : +39 (02) 38 35 1
Fax : +39 (02) 38 35 26 14
Web : www.solvaysolexis.com

Annexe B

Nouvelle évaluation de la toxicologie du monomère TFE – Effets sur la sécurité d'utilisation des polymères fluorés

DECLARATION DE PLASTICSEUROPE

Il a été démontré que le tétrafluoroéthylène (TFE) provoque le cancer chez les rats et les souris exposés à des concentrations relativement élevées de vapeurs de TFE pendant leur vie. Divers types de tumeurs des reins, du foie et du système hématopoïétique ont été observés. Des études comparant le métabolisme du TFE chez l'homme et l'animal suggèrent que le risque de développer certaines de ces tumeurs est plus faible chez l'homme que chez le rat et la souris. Une étude épidémiologique multicentre impliquant les producteurs les plus importants de TFE est en cours à l'heure actuelle.

Le TFE est utilisé comme unité modulaire pour la fabrication de matières plastiques solides comme le PTFE et d'autres polymères fluorés, normalement vendues sous la forme de poudres, de granulés ou de dispersions aqueuses à des transformateurs spécialisés qui convertissent ces polymères en articles finis.

Des tests effectués sur des polymères fluorés solides vendus par les fabricants de PTFE à des transformateurs n'ont pas permis de détecter de TFE. Les dispersions aqueuses peuvent contenir des traces (moins de 1 ppm) de TFE résiduel.

De hautes températures de transformation peuvent générer de faibles quantités de TFE. Toutefois une ventilation efficace, qui est normalement nécessaire pour prévenir des problèmes de santé aigus, comme la fièvre des fumées de polymère ou l'exposition à l'HF, suffit pour empêcher toute exposition potentielle au TFE.

L'analyse des articles fabriqués ne démontre aucun TFE détectable : ceci s'applique à des articles fabriqués à partir de polymères fluorés solides et de dispersions aqueuses transformés dans les conditions recommandées.

Annexe C

Manipulation en sécurité des dispersions de polymères fluorés

Les dangers liés à la manipulation des dispersions de fluoropolymère proviennent principalement du type de tensioactif utilisé dans le produit. Nous vous invitons à vous référer aux Fiches de données de sécurité pour connaître les informations liées à la manipulation. Il est généralement recommandé d'éviter l'ingestion ainsi que tout contact avec la peau et les yeux.

Se référer aux chapitres II & III sur la décomposition des polymères lors de la mise en œuvre des dispersions.

Les dispersions ne doivent pas être rejetées dans les lacs, cours d'eau ou canaux. L'élimination dans l'eau donne un aspect laiteux à celle-ci. Le composant fluoré n'est pas toxique. Les tensioactifs stabilisateurs présentent des profils d'écotoxicité variables. Les utilisateurs prendront contact avec leur fournisseur pour de plus amples informations écotoxicologiques concernant le produit qu'ils utilisent.

Les options préférentielles pour l'élimination sont mentionnées dans le chapitre VI.

Auxiliaires de polymérisation du polymère fluoré (FPA)

Dans les éditions précédentes de ce guide, l'annexe C décrivait la MANIPULATION EN SECURITE DES DISPERSIONS DE POLYMÈRES FLUORES contenant des FPAs-tensioactifs fluorés tels que les perfluoro-octanoates d'ammonium et de sodium.

Les sociétés membres de PlasticsEurope ont mis en place des technologies pour réduire significativement les FPAs dans les produits en dispersion. Des mesures de sécurité spécifiques des FPAs ne sont dorénavant plus recommandées pour les dispersions fournies par les membres de PlasticsEurope. Toutefois des dispersions sont proposées par des producteurs qui ne sont pas membres de PlasticsEurope et qui n'ont pas mis en place ces technologies. En cas d'utilisation de ces produits, il faut contacter le fournisseur pour obtenir les instructions appropriées.

Annexe D

Toxicité par inhalation des produits de combustion du PTFE et des polymères fluorés similaires

De très nombreuses études ont été menées pour investiguer la toxicité des produits de combustion/dégradation thermique du PTFE.

Avant 1982, on considérait que les produits majeurs, y compris le fluorure d'hydrogène et le fluorure de carbonyle, étaient responsables des effets toxiques observés chez les rats exposés aux produits de combustion du PTFE, cette toxicité étant environ dix fois supérieure à celle observée pour les produits de combustion du bois. En 1982, toutefois, Levin et al., qui utilisaient la méthode d'essai à petite échelle récemment développée par l'Office national de normalisation pour évaluer la toxicologie des produits de combustion, ont fait état d'une toxicité dont le niveau était totalement inattendu dans le cadre de tests effectués sur le PTFE. Ils ont découvert une LC₅₀ de 0,045 mg/l pour les produits à base de PTFE contre 20 à 40 mg/l pour un échantillon de bois standard (pin Douglas). Ce résultat surprenant ne pouvait s'expliquer que par les produits de combustion attendus et a entraîné une investigation poussée de ce phénomène par divers laboratoires.

Plusieurs analyses de ces études ont été présentées à l'occasion de la Conférence Interflam '90 (Purser, 1990, Fardell, 1990 ; Clarke van Kuijk, et al., 1990a ; Clake, Seidel, et al., 1990b), qui, avec plusieurs autres publications (Warheit et al., 1990, Lee and Seidel, 1991) fournissent une explication intéressante sur la toxicité extrême associée exclusivement aux produits de dégradation thermique du PTFE ou de polymères fluorocarbonés similaires.

En résumé, quelques paramètres critiques sont essentiels pour l'expression d'une toxicité extrême. La dégradation thermique doit se produire sans flamme. Le dispositif expérimental doit autoriser la recirculation des fumées développées à travers la zone de combustion, comme dans l'appareillage NBS, ou une exposition rapide à des fumées qui viennent d'être générées selon la description de Warheit et al., (1990).

La phase particulaire des produits de dégradation est clairement responsable, notamment en ce qui concerne les dimensions des particules émises.

Lorsque des fumées sont générées dans un domaine de températures compris entre environ 450 et 800 °C, les particules produites sont extrêmement fines (généralement moins de 0,05 micron) et, dans un appareil comme la chambre NBS, seront confinées à un volume relativement restreint. Elles vont rapidement subir une coagulation thermique qui produit des particules de fumée de dimension supérieure et de concentration numérique inférieure et qui va se disséminer dans l'ensemble de la chambre d'exposition de 200 litres. Etant donné qu'elles circulent à nouveau dans le four, elles peuvent subir une désagrégation et une dispersion pour se stabiliser à la dimension de particule ultrafine et donner lieu à une extrême toxicité. Dans un système dynamique, comme celui décrit par Warheit et al., (1990), si l'exposition a lieu avant que la coagulation ne se produise, une extrême toxicité est également observée, mais si la coagulation se produit initialement, la toxicité est diminuée dans une mesure considérable. Il a été suggéré que l'exigence spécifique qui veut qu'une fumée fraîche ou recyclée induise une toxicité extrême peut aussi être liée à la production de radicaux libres pendant la pyrolyse et, effectivement, des radicaux alcoylfluoroperoxy relativement stables sont signalés comme ayant été détectés (Fardell, 1990). Néanmoins, le facteur le plus critique semble être la dimension des particules inhalées. Ceci dicte la proportion qui va se déposer dans la région alvéolaire où le dommage a été observé, mais, et ceci est peut-être plus important, l'interaction de la particule avec les cellules épithéliales. Il y a des preuves croissantes que les particules ultrafines aux dimensions inférieures à environ 0,05 microns de matières même hautement inertes comme le dioxyde de titane sont substantiellement plus toxiques pour les

poumons si on les compare à des particules plus grandes (Oberdorster, 1990, Johnston 1996) en raison de leur pénétration directe dans les cellules épithéliales ou de leur réaction avec celles-ci. L'extrême toxicité des produits de pyrolyse du PTFE correspond à ce tableau.

La toxicité des produits de pyrolyse du PTFE influence les décisions des auteurs de réglementations concernant de nombreuses utilisations potentielles du PTFE en raison de leur extrapolation directe à des scénarios d'incendies réels à grande échelle au cours desquels des humains peuvent être exposés à des produits de combustion. Toutefois, il faut faire preuve de prudence à propos de semblables extrapolations. La seule fois où une toxicité extrême a été démontrée, elle l'a été dans des conditions expérimentales étroitement contrôlées. Il n'est pas inconcevable que ces conditions puissent être reproduites au cours d'un incendie réel, mais d'autres facteurs doivent aussi être pris en compte. En premier lieu, des études expérimentales ont montré des effets uniquement lors de l'utilisation de PTFE ou de polymères fluorés seuls. Un certain nombre d'études ont été menées sur des matières «mixtes», par exemple

lorsque du PTFE était incinéré avec du bois (Purser, 1990) et aucune toxicité extrême n'a été observée. Ceci se rapproche plus d'incendies réels qui impliquent généralement des mélanges de matières, les particules de fumées qui s'en échappent étant d'une taille supérieure et tendant à balayer et, donc, à détoxifier les particules fines de PTFE. En second lieu, dans des essais d'incendie à grande échelle qui utilisent plusieurs sources d'inflammation potentielles pour des câbles isolés au moyen de polymères fluorocarbonés (Clarke, van Kuijk, et al., 1990b), la toxicité signalée chez les rats exposés aux produits de combustion correspondait à celle qui était escomptée pour les principaux agents toxiques, à savoir le monoxyde de carbone, le fluorure d'hydrogène et le fluorure de carbone, sans indication de toxicité extrême. En conséquence, il est plus probable, en cas d'incendie réel, que les polymères fluorés éventuellement présents contribueront à la toxicité du fait des produits de dégradation thermique normalement attendus, mais ne seront pas déterminants dans la toxicité liée à la production de produits extrêmement toxiques.

Annexe E

Adresses de sociétés de recyclage

MIKRO-TECHNIK GMBH & CO Betriebe KG

Postfach 1640

D-63886 Miltenberg am Main

Allemagne

Tél : +49 9371 400592

Fax : +49 9371 400570

Web : www.mikro-technik.com

SHAMROCK TECHNOLOGIES bvba

Heersterveldweg 21

B-3700 Tongeren

Belgique

Tél : +32 12 45 83 30

Fax : +32 12 45 83 40

Web : www.shamrocktechnologies.com

UNITED POLYMER MIXERS

Ramgatseweg 14

NL-4941 VS Raamsdonkveer

Pays-Bas

Tél : +31 1625 14 945

Fax : +31 1625 22 219

Références

Levin, B.C., et al "Further Development of a Test Method for the Assessment of Acute Inhalation Toxicity of Combustion Products," National Bureau of Standards (US), NBSIR 82-2532 (1982).

Clarke, F B, van Kuijk, H, Valentine, R, Mokovec, G T, Seidel, W C , Baker, B B, Kasprzak, D, Marovec, G J, Bonesteel, J K , Janssens, M and Herpol, C H (1990).The inhalation toxicity of smoke from fires involving perfluoropolymers : full scale fires, proceedings of Interflam '90, 287-295.

Clarke, F B , Seidel,W C, SchererV Jnr, Clins D Jnr, Olsen, A and Bonesteel, J. (1990). Formation, identity and coagulation of fluoropolymer-derived smoke aerosols. The relationship between aerosol behaviour and observed toxicity of fluoropolymer smoke. Proceedings of Interflam '90, 297-304.

Fardell, P. (1990). UK studies of the toxic potency of PTFE in fire. Proceedings in Interflam '90, 257-271.

Johnston C J, Finkelstein J N, Gelein R and Oberdorster G (1996). Characterization of early pulmonary inflammatory response associated with PTFE fume exposure. Toxicology and applied pharmacology, article 0208, academic press, May 1996.

Lee, K P and Seidel, W C. (1991). Pulmonary response of rats exposed to polytetrafluoroethylene and tetrafluoroethylene hexafluoropropylene copolymer fume and isolated particles. Inhalation Toxicology, 3, 237-264.

Oberdorster, G, Ferin, J, Finkelstein, J, Soderholm, S and Gelein R. (1990). Ultrafine TiO₂ particles as a model for studying overload related mechanisms. J.Aerosol Med. 3, 79.

Purser, D A. (1990). Recent developments in understanding of the toxicity of PTFE thermal degradation products. Proceedings of Interflam '90, 273-286.

Warheit, D B, Seidel, W C, Carakostas, M C and Hartsky, M. (1990). Attenuation of perfluoropolymer fume pulmonary toxicity : effects of filters, combustion methods. and aerosol age. Exp. Mol. Path. 52, 309-329.

PlasticsEurope AISBL
Avenue E. van Nieuwenhuyse 4/3
1160 Bruxelles – Belgique
Tél +32 (0)2 675 32 97
Fax +32 (0)2 675 39 35
info@plasticseurope.org
www.plasticseurope.org
© 2012 PlasticsEurope. Tous droits réservés.

