

## Industrie du caoutchouc

### Mots Clefs (Activité - Métier - Poste de travail - Nuisance)

INDUSTRIE DU CAOUTCHOUC - ELASTOMERE - VULCANISATION - N-NITROSAMINES - NOIR DE CARBONE - O-TOLUIDINE - OXYDE DE PLOMB - SILICE CRISTALLINE - N-PHENYL-2-NAPHTHYLAMINE - 2-NAPHTHYLAMINE (PBN) - HYDROCARBURES AROMATIQUES POLYCYCLIQUES - 4,4'-METHYLENE BIS (2-CHLOROANILINE) (MOCA)- 4-4' DIAMINODIPHENYLMETHANE (MDI) - 1,3-BUTADIENE - FORMALDEHYDE - TRICHLOROETHYLENE - DICHLOROMETHANE - RAYONS X - PREVENTION - CANCER PROFESSIONNEL

### Description de l'activité, du métier, du poste

**La formulation** d'un élastomère [caoutchouc naturel, caoutchouc synthétique spécial (exemples de code : NBR, EPDM, CR...), élastomère silicone...] est liée aux propriétés recherchées pour le produit fini et fait intervenir un nombre important d'ingrédients (additifs) qui sont ajoutés à l'élastomère de base dans des unités spécialisées ou directement par l'entreprise transformatrice :

- charges (renforçantes ou non) : noir de carbone, oxyde de zinc, silices précipitées...
- plastifiants (huiles),
- agents de protection (contre les UV et/ou la lumière),
- produits servant à la vulcanisation (soufre, oxydes métalliques, peroxydes, accélérateurs...),
- produits divers (colorants, agents gonflants, ignifugeants...).



Copyright CRAMIF

*Cette fiche ne concerne que les risques cancer liés à cette activité. Les autres risques (chimiques, physiques, biologiques...) ne sont pas pris en compte. Les photos ci-dessus illustrent des situations de travail sans préjuger de la pertinence des mesures de prévention présentées.*

Le mélange obtenu est solide et se présente généralement sous forme de bandes voire de granulés. Il est ensuite mis en forme, de façon continue ou non, selon 3 grands types de procédés :

### 1) Le moulage par injection

### 2) Le moulage par compression

Pour ces deux procédés, la vulcanisation se fait pendant le moulage par action de la chaleur.

### 3) L'extrusion, pour obtenir des pièces de grande longueur. La vulcanisation se fait alors en sortie de filière par passage dans une source de chaleur.

Trois types différents de procédés de vulcanisation :

- sur bain de sels de nitrates et nitrites fondus,
- par un générateur de micro-ondes UHF (Ultra Haute Fréquence),
- par un tunnel à air chaud.

Une ligne de production comprend : le malaxage et l'extrusion du mélange au travers d'une filière, la vulcanisation, le refroidissement et la réception du produit.

**Vulcanisation** : Opération consistant à incorporer généralement du soufre dans le caoutchouc afin d'améliorer sa résistance en lui conservant son élasticité. Après chauffage à haute température, il en résulte un caoutchouc insensible aux variations de température. Ce procédé est à la base de l'industrie du caoutchouc. La température et le temps de vulcanisation sont variables selon l'accélérateur de vulcanisation employé.

Lors de la vulcanisation à chaud du caoutchouc, il se dégage d'abondantes fumées accompagnées de produits volatils. Les constituants des fumées sont d'une grande variété en fonction des mélanges mis en œuvre. Ce sont, soit les constituants du mélange, soit des impuretés présentes au départ, soit des produits de dégradation thermique ou de recombinaison (nitrosamines par exemple).

#### ■ Repérage du risque

Lors de la préparation des mélanges (pesée, malaxage...), les substances cancérigènes suivantes peuvent être présentes : noir de carbone, o-toluidine, oxyde de plomb, N-phényl-2-naphthylamine (PBN), 2-naphthylamine, hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), 4,4'-méthylène bis (2-chloroaniline) (MOCA), 1,3-butadiène.

Une exposition à ces substances est alors possible, ainsi que lors du réchauffage et calandrage, le cas échéant, et de la vulcanisation où l'exposition est augmentée sous l'effet de la température (calandrage : consiste à recouvrir de caoutchouc un textile ou des fils métalliques).

Dans le cas du réchauffage et calandrage du mélange, il peut y avoir une exposition au formaldéhyde libéré par certains accélérateurs de vulcanisation et agents gonflants.

Des N-nitrosamines sont générées lors de la vulcanisation, dans des conditions particulières selon les formulations et les modes opératoires.

Les N-nitrosamines sont formées par réaction entre les composés aminés (issus de la dégradation de certains agents de vulcanisation) et des composés nitrés (nitrites des bains de sel, oxydes d'azote). Les nitrosamines formées varient selon les additifs de vulcanisation employés, la principale est la NDMA (N-nitrosodiméthylamine).

Les opérateurs peuvent être exposés en particulier lors des opérations suivantes :

- démoulage manuel des pièces,
- démandrinage en sortie d'autoclave,
- réception des pièces en bout de ligne,
- réglages sur les lignes de vulcanisation, intervention pour réparation de bande dans l'alimentation,
- stockage des pièces fraîches.

Lors des opérations de finition (ébavurage, perçage...) des HAP peuvent être libérés à l'échauffement des pièces.

Les rayons X peuvent être utilisés pour le contrôle de production.

Le trichloréthylène et dichlorométhane peuvent être utilisés comme dégraissants des éléments métalliques.

## Nuisances cancérigènes

L'industrie du caoutchouc est classée cancérigène avéré par le CIRC.

### Substances ou procédés :

Substance cancérigène	Classification UE actuelle	CIRC	Organes cibles des cancers
Noir de carbone	-	2B	Chez l'animal : poumons
o-toluidine	2	2A	Vessie
Oxyde de plomb	-	2A	Chez l'animal : reins
N-phényl-2-naphthylamine (PBN)	3	3	Vessie
2-naphtylamine	1	1	Vessie
Hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) dont benzo(a)pyrène	2	1	Peau, poumons, vessie, Reins (suspectés)
4,4'-méthylène bis (2-chloroaniline) (MOCA)	2	2A	Vessie
4-4'-diaminophénylméthane (MDA)	2	2B	Chez l'animal : foie et thyroïde
1,3-butadiène	1	2A	Leucémie, cancers hématopoïétiques

Substance cancérigène	Classification UE actuelle <sup>(a)</sup>	CIRC	Organes cibles des cancers
Formaldéhyde *	3	1	Nasopharynx Cavités nasales et sinus (suspectés) Leucémie (suspectée)
Trichloroéthylène	2	2A	Sites différents en fonction des espèces animales, chez l'homme : cancers du foie et voies biliaires, lymphomes non hodgkiniens sont suspectés dans des études épidémiologiques
Dichlorométhane	3	2B	Foie et poumons chez la souris
N-Nitrosamines **	Certaines N-nitrosamines sont classées 2 (ex : NDMA)	2A (ex : NDMA), 2B ou 3	Vessie (suspecté) Autres organes cités selon les N-nitrosamines
Rayons X	-	1	Leucémie, thyroïde, os
Silice cristalline	-	1	Poumons

- **Autres maladies possibles pour l'industrie du caoutchouc :**
  - **Aiguë** : urticaire, rhinite, asthme (allergie aux protéines de latex)
  - **Chronique** : eczéma de contact.

## Voies de contamination habituelle

- **Inhalation** : Oui
- **Passage à travers la peau** : nitrosamines, HAP, MOCA, o-toluidine, MDA, formaldéhyde, trichloréthylène, dichlorométhane, noir de carbone.
- **Ingestion** : Oui
- **Diffusion du risque hors du poste de travail** : Les nitrosamines sont des polluants qui diffusent très rapidement une fois émis. Les risques d'exposition pour les personnes travaillant dans le même atelier ne sont pas négligeables, particulièrement lorsqu'il s'agit de bain de sels.

<sup>(a)</sup> Equivalence entre la classification UE actuelle et la nouvelle classification selon le règlement CLP

Classification UE actuelle*	Cancérogène de catégorie 1 R45 ou R49	Cancérogène de catégorie 2 R45 ou R49	Cancérogène de catégorie 3 R40
Règlement CLP	Catégorie 1A H 350	Catégorie 1B H 350	Catégorie 2 H 351

\* **NB : Depuis le 1<sup>er</sup> janvier 2007, le décret CMR 2001-97 du 1<sup>er</sup> février 2001 s'applique aux travaux exposant au formaldéhyde (arrêté du 13 juillet 2006).**

\*\* **En France, les nitrosamines figurent sur la liste des substances cancérigènes d'une circulaire générale du Ministère du Travail (14 mars 1988).**

## Outils d'évaluation

### Prélèvements atmosphériques :

Substance	VME mg/m <sup>3</sup>	VLCT mg/m <sup>3</sup>
Noir de carbone	3,5	
o-toluidine	9	
2-Naphtylamine	0,005	
Hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) dont benzo(a)pyrène	Recommandation CNAMTS : VME = 150 ng/m <sup>3</sup>	
4,4'-méthylène-bis-(2-chloroaniline) (MOCA)	0,22	
4-4'-Diaminodiphénylméthane (MDA)	0,81 (ACGIH)	
Formaldéhyde	0,61	1,23
Trichloroéthylène	405	1080
Dichlorométhane	180	350
N-Nitrosamines	Allemagne : 2,5 µg/m <sup>3</sup> pour la somme de toutes les N-nitrosamines présentes, pour les procédés de vulcanisation et les travaux ultérieurs à la vulcanisation (y compris le stockage des articles en caoutchouc). 1µg/m <sup>3</sup> pour les autres ateliers (antérieur à la vulcanisation).	
Fumées de vulcanisation des caoutchoucs, fraction soluble dans le cyclohexane	0,6	
Silice cristalline	0,1mg/m <sup>3</sup> pour le quartz 0,05 mg/m <sup>3</sup> pour la tridymite et cristobalite	

#### Attention !

- Les VME/VLCT ne constituent pas un seuil de protection pour le risque cancer et ne prennent pas en compte la contamination cutanée et/ou digestive.
- Pour les cancérigènes, même lorsque les VME/VLCT existent, il convient de maintenir une concentration dans l'air la plus faible techniquement possible.

### Frottis de surface : possible pour MDA

- **Dosage sanguin ou urinaire** : en fonction des nuisances cancérigènes, il est possible de faire les dosages suivants :
  - Dichlorométhane : Dosage urinaire, dosage carboxyhémoglobine sanguin (tenir compte du tabagisme)
  - MOCA : Dosage urinaire : reflet de l'exposition récente de la semaine
  - HAP : dosage de dérivés urinaires (3 hydroxybenzo(a)pyrène)
  - MDA : Dosage urinaire
  - O-toluidine : Dosage urinaire.
  - Oxyde de plomb : dosage du plomb sanguin. La valeur limite biologique réglementaire à ne pas dépasser est fixée à 400 µg/l pour l'homme et 300 µg/l pour la femme.

## Prévention

Les mesures suivantes visent plus particulièrement la prévention des expositions aux fumées de vulcanisation.

- **Suppression - Autre procédé** : Lorsque cela est possible, renoncer à la vulcanisation sur bain de sels et utiliser d'autres procédés de vulcanisation moins émissifs (UHF, air chaud).
- **Substitution** : Remplacer les précurseurs de nitrosamines dans les formulations de caoutchouc. L'utilisation d'inhibiteurs de nitrosation et l'élimination des sources d'amines secondaires génératrices de nitrosamines semblent être les voies les plus intéressantes.
- **Travail en vase clos** : L'automatisation permet d'éloigner l'opérateur de la source des fumées.
- **Captage au plus près** :
  - Capotage intégral sur la plus grande partie possible des installations, associé à une extraction efficace avec rejet en toiture dans le respect des règles environnementales.
  - Captage des émanations de fumées lors de la fabrication et de la transformation des élastomères.
  - Captage aux postes comme celui de démoulage manuel sur presse à injection.
  - L'ébarbage doit être réalisé, si possible, sur des pièces refroidies, sinon le dispositif d'aspiration doit intégrer le poste où est pratiqué cette opération.
- **Ventilation générale** :
  - Mettre en service une ventilation générale des locaux avec extraction mécanique en toiture.

- **Mode opératoire - organisation - maintenance :**
  - Contrôler la température de vulcanisation qui sera aussi basse que possible,
  - Séparer la vulcanisation sur bains de sel de toute autre activité,
  - Utiliser des dispositifs automatiques de démoulage,
  - Refroidir les pièces vulcanisées dans les locaux ventilés spécifiques pour cette activité.
- **Equipement de protection individuelle (= EPI) :**
  - Protection cutanée : gants de protection étanches incluant une protection mécanique.
  - Protection respiratoire : filtre particulaire de type P3 (HAP particulaires), A2 (HAP gazeux),
  - Vêtements de travail en coton, régulièrement nettoyés.
- **Mesures d'hygiène :**
  - Local pour les vêtements de ville et local pour les vêtements de travail, séparés par une douche,
  - Ne pas manger, boire, fumer, mâcher du chewing-gum dans l'atelier,
  - Manger dans des locaux propres, après avoir quitté ses vêtements de travail et s'être nettoyé le visage et les mains,
  - Ne pas emporter les vêtements de travail à l'extérieur. Leur nettoyage doit être organisé par l'entreprise.
- **Indicateurs de contrôle de l'efficacité des mesures prises :**
  - Vérification de l'efficacité du captage et contrôle atmosphérique.

## Réparation

- **Tableau de maladie professionnelle (MP) :**
  - **Tableau 12 (trichloroéthylène et dichlorométhane) :** le cancer n'est pas inscrit au tableau. Il est alors nécessaire de faire une demande devant le Comité Régional de Reconnaissance des Maladies Professionnelles.
  - **Tableau 15ter (o-toluidine, MOCA) :** cancer de la vessie.
  - **Tableau 25 (silice) :** Cancer broncho-pulmonaire.
  - **Tableau 43bis (formaldéhyde) :** cancer du nasopharynx. Pour les autres cancers, il est nécessaire de faire une demande devant le Comité Régional de Reconnaissance des Maladies Professionnelles.
- **Droit au suivi cancérogène post professionnel :** Oui pour les cancérogènes de catégorie 1 et 2 de l'UE ou si le cancer est cité dans un tableau de maladie professionnelle. Un texte de référence décrit les examens obligatoires pour le suivi post professionnel pour les amines aromatiques (art-D461-25 du code de la sécurité sociale).

## Autres activités pouvant être concernées par les nitrosamines

- Usinage des métaux/Huiles de coupe
- Industrie liée à la conservation ou à la transformation de poissons
- Fabrication de colorants azoïques
- Industrie du cuir
- Industrie des savons et détergents
- Fonderie, fabrication et utilisation de diméthylhydrazine (ergol très utilisé pour la propulsion des fusées)
- Utilisation des antigels
- Fabrication d'amines

## Pour en savoir plus

- FAR 16, fabrication d'objets en caoutchouc
- N-nitrosamines volatiles de l'industrie du caoutchouc. INRS Note Documentaire ND 2059-168-97
- Risques présentés par les produits chimiques dangereux - CNAMTS - R 382 -
- Pollution par les fumées de vulcanisation dans l'industrie du caoutchouc. INRS. ND 1950-154-94
- Consulter la base de données MetroPol sur le site INRS : Recueil de méthodes de prélèvement et d'analyse de l'air pour l'évaluation de l'exposition professionnelle aux agents chimiques.
- Biotox : Guide biotoxicologique pour le médecin du travail. [INRS/BIOTOX](#). ED 791.

## Evolution de la fiche

Cette fiche est appelée à être modifiée en fonction des connaissances toxicologiques et des techniques utilisées dans les entreprises.

Vos remarques nous intéressent et vous pouvez nous les faire parvenir à l'adresse suivante : [dst.prevention@cramif.cnamts.fr](mailto:dst.prevention@cramif.cnamts.fr)

## Autres outils disponibles

Le réseau prévention CNAMTS-CRAM/CARSAT-CGSS-INRS met à votre disposition d'autres outils complémentaires :

- Sur le site INRS ([www.inrs.fr](http://www.inrs.fr)), le dossier [Agir sur le risque chimique cancérigène en entreprise](#) dans lequel vous trouverez :
  - les fiches FAR (Fiches d'Aide au Repérage par activité),
  - les fiches FAS (Fiches d'Aide à la Substitution par activité),
- un cd-rom (CD 0371) « Agir pour prévenir les cancers professionnels d'origine chimique », que vous pouvez vous procurer :
  - ⇒ si vous êtes en Ile de France, auprès de la [CRAMIF](#)
  - ⇒ si vous êtes en province, prenez contact auprès de votre CRAM/CARSAT.

La CRAMIF programme régulièrement des formations ([www.cramif.fr](http://www.cramif.fr)) concernant les cancérigènes professionnels dont l'amiante.