

Peroxyde de méthyléthylcétone commercial

Note établie par les services techniques et médicaux de l'INRS

CARACTERISTIQUES

Numéro CAS

N° 1338-23-4

Synonyme

Peroxyde de 2-butanone

Utilisation [1 à 3]

Industrie des matières plastiques : durcisseur pour les résines de polyesters insaturés ; agent de polymérisation et de réticulation pour d'autres polymères.

Propriétés physiques [1 à 4]

Les produits commerciaux sont des mélanges de plusieurs isomères de peroxydes et d'hydroperoxydes dérivés de la 2-butanone, dont la proportion est fonction du procédé de fabrication. En raison de la grande instabilité de ces produits, et notamment de leur sensibilité au choc, ils sont habituellement livrés sous forme de dilution à 50-60 % (soit 9 à 11 % d'oxygène actif) dans un flegmatisant, généralement le phtalate de diméthyle. Les liquides mobiles et incolores ainsi obtenus sont insolubles dans l'eau mais solubles dans un grand nombre de solvants usuels (cétones, esters, alcools, hydrocarbures aromatiques...).

Leur *point de fusion* est inférieur à - 10 °C.

Leur *point d'éclair*, supérieur à la température de début de décomposition, varie, selon les produits, de 50 à 125 °C.

Propriétés chimiques [1 à 5]

Les solutions commerciales de peroxyde de méthyléthylcétone, relativement stables à la température ordinaire dans des conditions normales de manipulation, se décomposent facilement sous l'action de la chaleur ou de différents facteurs, avec libération d'oxygène. La décomposition, lente à la température ordinaire, s'accélère au-dessus de 50 °C. Une réaction explosive peut avoir lieu vers 93 °C pour des

solutions contenant 11 % d'oxygène actif, vers 123 °C pour des solutions à 9 % d'oxygène actif. Une décomposition violente peut également se produire sous l'effet d'un choc, d'un frottement, de la lumière solaire ou par contact avec des flammes, des étincelles ou des objets très chauds (cigarettes, surfaces métalliques chauffées...). La décomposition peut être aussi catalysée par des métaux (acier doux, cuivre, chrome, plomb...) et par des sels métalliques.

Le peroxyde de méthyléthylcétone, oxydant hautement réactif, réagit violemment avec un grand nombre de produits chimiques : acides organiques et minéraux (notamment l'acide sulfurique concentré), bases fortes, amines, alcools, composés soufrés et, en général, tous les produits facilement oxydables. En raison de son importance pratique, il faut souligner sa réaction violente avec des accélérateurs de polymérisation (diméthylaniline ou autres amines, naphthénates et octoates métalliques...).

Récipients de stockage

Le stockage s'effectue habituellement dans des récipients en polyéthylène, en polypropylène ou en acier émaillé. Le verre est également utilisable, à condition qu'il soit teinté en brun, en raison de l'effet catalytique de la lumière solaire.

Le peroxyde de méthyléthylcétone se décompose lentement dès la température ordinaire, avec un léger dégagement gazeux. Il est nécessaire de prévoir une évacuation de ces gaz sur les récipients de stockage.

Méthodes de détection et de détermination dans l'air

– Prélèvement par barbotage dans le phtalate de diméthyle et analyse spectrophotométrique après réaction avec un mélange de diphénylcarbazide et d'acide acétique glacial [6].

* Mise à jour de l'édition 1988 portant sur la réglementation seulement.

– Prélèvement par barbotage dans une solution acide de tétrachlorure de titane et détermination spectrophotométrique du complexe peroxytitanyle obtenu [7].

RISQUES

Risques d'incendie [4, 5, 8, 9]

Les solutions commerciales de peroxyde de méthyléthylcétone sont inflammables. La chaleur et un grand nombre de facteurs, physiques ou chimiques, peuvent provoquer des incendies et des explosions lors de leur utilisation : la contamination par des accélérateurs de polymérisation, des impuretés métalliques, organiques ou acides représente à cet égard le risque le plus important.

En cas d'incendie, l'agent d'extinction préconisé est essentiellement l'eau, en grande quantité, de préférence par pulvérisation. Les poudres et le dioxyde de carbone peuvent éventuellement convenir en début d'incendie ou pour de petits feux.

Pathologie - Toxicologie [10 à 12]

Toxicité expérimentale

Aiguë [13 à 16]

La DL 50 par voie orale est de 484 mg/kg chez le rat, de 470 mg/kg chez la souris. La CL 50 par inhalation est de 200 ppm chez le rat et de 170 ppm chez la souris, pour une exposition de 4 heures. Quelles que soient l'espèce et la voie d'intoxication, les effets observés sont surtout neurologiques (faiblesse et troubles de l'équilibre à faible dose, prostration à forte dose) ; à fortes doses on note une déposition de porphyrine dans les narines.

L'inhalation provoque en plus une irritation des voies respiratoires. L'autopsie des animaux morts révèle une congestion des poumons avec pétéchies ou hémorragies importantes et quelques lésions hépatiques ou rénales mineures.

L'application cutanée chez le lapin donne une réaction tardive qui peut être sévère : à forte dose on observe, en 2 à 3 jours, un érythème, un œdème et l'apparition de vésicules. À cet égard le peroxyde de méthyléthylcétone est l'un des peroxydes organiques les plus irritants. La plus forte concentration sans effet est de l'ordre de 1,5 % en cas de dilution dans du phtalate de diméthyle (produit commercial dilué 40 fois).

L'instillation oculaire, chez le lapin ou le cobaye, entraîne de très graves altérations pouvant aller jusqu'à la fonte de la cornée et à la destruction du globe oculaire ; là encore le peroxyde de méthyléthylcétone est l'un des peroxydes organiques les plus irritants. La plus forte concentration sans effet est de l'ordre de 0,6 % (produit commercial dilué 100 fois). Le mécanisme d'action du produit sur les tissus de l'œil est encore inconnu. Les expériences réalisées chez le cobaye ont montré que seul un lavage intensif et immédiat du cul de

sac conjonctival pouvait diminuer la gravité des lésions : avec de l'eau pure, le temps entre l'instillation du produit et le lavage ne doit pas dépasser 30 secondes ; avec une solution de bicarbonate de soude à 2 % ou d'acide ascorbique à 10 %, les lavages conservent encore une certaine valeur au bout de 60 secondes. En revanche, les solutions huileuses renforcent la nocivité du peroxyde [15].

Chronique [13]

L'administration orale à des rats d'un cinquième de la DL 50, 3 fois par semaine, pendant 7 semaines, révèle un effet cumulatif du produit, avec une action marquée sur la courbe de poids et la mort de tous les animaux à la fin de l'expérience. L'autopsie montre chez tous les rats des altérations hépatiques mineures (diminution du taux de glycogène, dissociation de certaines structures cellulaires).

Mutagénèse

Aucune étude approfondie du potentiel mutagène du peroxyde de méthyléthylcétone n'a été publiée. Le produit donne un résultat légèrement positif dans le test de Ames. Une expérimentation réalisée chez le rat a montré d'autre part que des injections du produit pouvaient entraîner, au niveau de l'ADN du cerveau, des modifications significatives (réticulations entre brins et réticulations ADN-protéines) ; l'administration préalable de vitamine E protège contre ces effets liés, semble-t-il, à l'action oxydante du produit [17].

Cancérogénèse

Deux expérimentations parcellaires réalisées chez la souris ont amené à suspecter un certain pouvoir cancérogène du peroxyde de méthyléthylcétone : apparition, chez quelques animaux, de tumeurs malignes 15 mois après l'administration d'une dose totale de 7 mg de produit [3] ; faible pouvoir promoteur du produit vis-à-vis des tumeurs initiées par irradiation UV [18].

Effets sur la reproduction [12]

Aucune donnée n'est disponible sur l'embryotoxicité ou la tératogénicité du produit chez les mammifères.

Toxicocinétique et métabolisme

La cinétique et le métabolisme du produit sont inconnus. En revanche, il est établi que le mécanisme d'action toxique met en jeu l'inhibition irréversible des activités NADPH- et surtout NADH-péroxydases associées au cytochrome P-450 ; l'inhibition croît en fonction du temps d'exposition [19].

Toxicité sur l'homme [14]

Aiguë

Le peroxyde de méthyléthylcétone est **particulièrement** dangereux pour les yeux. Les atteintes oculaires peuvent être très graves et, dans certains cas, irréversibles ; elles peuvent aller jusqu'à la cécité par opacité étendue de la cornée. Une seule goutte de produit commercial suffit pour détruire un œil [20].

Le peroxyde de méthyléthylcétone est également très agressif pour la peau. Capable de pénétrer en profondeur à travers l'épithélium intact, il peut déterminer des lésions très semblables à celles que l'on observe expérimentalement chez l'animal.

L'ingestion accidentelle entraîne des brûlures du tractus gastro-intestinal qui peuvent laisser des séquelles (cicatrices, rétrécissement de l'œsophage) [3]. Si la quantité ingérée est importante, on observe en plus une dépression respiratoire, une bradycardie, une hypothermie et une dépression du système nerveux central [21].

Chronique

Des contacts cutanés répétés peuvent entraîner une irritation locale et une sensibilisation allergique se manifestant par un eczéma. En revanche, la relation qui avait été suspectée entre exposition professionnelle au peroxyde de méthyléthylcétone et effets hémolytiques n'est pas démontrée et, d'une façon générale, on ne connaît pas d'effet systémique lié à cette exposition.

Valeur limite d'exposition

En France, le ministère du Travail a fixé à 0,2 ppm, soit 1,5 mg/m³, la valeur limite d'exposition (VLE) indicative qui peut être admise pour le peroxyde de méthyléthylcétone dans l'air des locaux de travail.

REGLEMENTATION

Hygiène et sécurité du travail

1° Règles générales de prévention des risques chimiques

– Articles R. 231-54 à R. 231-54-8 du Code du travail.

2° Aération et assainissement des locaux

– Articles R. 232-5 à R. 232-5-14 du Code du travail.

– Circulaire du ministère du Travail du 9 mai 1985 (non parue au J.O.).

– Arrêtés des 8 et 9 octobre 1987 (J.O. du 22 octobre 1987) et du 24 décembre 1993 (J.O. du 29 décembre 1993) relatifs aux contrôles des installations.

3° Prévention des incendies

– Articles R. 232-12 à R. 232-12-22 du Code du travail.

– Décret du 14 novembre 1988 (J.O. du 24 novembre 1988), section V, articles 43 et 44 (installations électriques) et arrêtés d'application.

– Décret du 17 juillet 1978 modifié et arrêtés d'application relatifs au matériel électrique utilisable dans les atmosphères explosives.

4° Valeur limite d'exposition

– Circulaire du ministère du Travail du 13 mai 1987 (non parue au J.O.).

5° Maladies de caractère professionnel

— Articles L. 461-6 et D. 461-1 et annexe du Code de la Sécurité sociale : déclaration médicale de ces affections.

6° Classification et étiquetage

des préparations renfermant du peroxyde de méthyléthylcétone :

— arrêté du 21 février 1990 modifié (J.O. du 24 mars 1990)

7° Entreprises extérieures

— Arrêté du 19 mars 1993 (J.O. du 27 mars 1993) fixant en application de l'article R. 237-8 du Code du travail la liste des travaux dangereux pour lesquels il est établi par écrit un plan de prévention.

Protection de l'environnement

Installations classées pour la protection de l'environnement. Paris, Imprimerie des Journaux officiels, brochures n° 1001 :

- n° 1211, fabrication ;
- n° 1212, emploi et stockage ;
- arrêté du 15 septembre 1993 relatif aux dépôts et aux ateliers utilisant des peroxydes organiques ;
- arrêté du 31 mars 1980 portant réglementation des installations électriques des établissements susceptibles de présenter des risques d'explosion ;
- arrêtés du 10 juillet 1990 et du 1^{er} mars 1993 modifiés relatifs aux rejets.

Protection de la population

Décret du 29 décembre 1988 relatif à certaines substances et préparations vénéneuses (articles R. 5149 à R. 5170 du Code de la Santé publique) et décret du 29 décembre 1988 relatif à certaines substances et préparations dangereuses (J.O. du 31 décembre 1988) et circulaire du 2 septembre 1990 (J.O. du 13 octobre 1990) :

- détention dans des conditions déterminées ;
- étiquetage (cf. 6°).

Transport

Se reporter éventuellement aux règlements suivants.

1° Transport par route et chemin de fer

Transport national, ADR et RID : cette substance doit être déclarée sous l'une des trois rubriques suivantes :

3101-Peroxyde de méthyléthylcétone, type b, liquide

- Classe : 5.2
- Code matière : 3101
- Chiffre/lettre : 1°b
- Étiquettes : 5.2, 01 et 8

3105-Peroxyde de méthyléthylcétone, type d, liquide

- Classe : 5.2
- Code matière : 3105
- Chiffre/lettre : 5°b
- Étiquette : 5.2

3107-Peroxyde de méthyléthylcétone, type e, liquide

- Classe : 5.2
- Code matière : 3107
- Chiffre/lettre : 7°b
- Étiquette : 5.2

2° Transport par air

— IATA.

3° Transport par mer

— IMDG.

RECOMMANDATIONS

En raison du danger d'incendie et d'explosion d'une part, de la gravité des risques d'atteinte oculaire d'autre part, des mesures de prévention sévères s'imposent lorsqu'on est amené à stocker ou à manipuler du peroxyde de méthyléthylcétone.

I. Au point de vue technique [1, 9, 22, 23]

Stockage

- Il s'effectuera dans des locaux spéciaux construits en matériaux non combustibles et légers (pour amortir les effets de l'explosion en cas de décomposition imprévue). Ces locaux seront maintenus à une température inférieure à 25 °C ; ils seront bien ventilés et séparés de toute autre construction ou installation. Le matériel électrique, éclairage compris, sera conforme à la réglementation en vigueur.
- Les récipients doivent être tenus à l'abri des rayons solaires et de toute source d'ignition (allumettes, cigarettes, étincelles, surfaces métalliques chauffées...). Les autres produits chimiques — notamment les accélérateurs de polymérisation — doivent être proscrits des lieux de stockage.
- Les récipients doivent porter la date d'entrée au magasin ; ils doivent être rangés par ordre d'arrivée de manière à toujours utiliser les plus anciens.
- Le produit sera toujours stocké dans son emballage d'origine et ne sera jamais transvasé à l'intérieur des locaux de stockage. Les récipients seront convenablement étiquetés et conservés bien fermés pour éviter toute contamination et, le cas échéant, l'évaporation du solvant.
- Il sera interdit de fumer.

Manipulation

Les prescriptions relatives aux locaux de stockage sont applicables aux ateliers où est manipulé le peroxyde de méthyléthylcétone. En outre :

- Instruire le personnel des risques présentés par le produit, des précautions à observer et des mesures à prendre en cas d'accident. Les procédures spéciales en cas d'urgence feront l'objet d'exercices d'entraînement.

- Entreposer dans les locaux de travail des quantités relativement faibles du produit et, de toute manière, ne dépassant pas celles nécessaires au travail d'une journée.

- Éviter les manipulations brutales et les chocs.

- Éviter le contact direct avec le produit. Des vêtements de protection, des gants et des lunettes de sécurité seront mis à la disposition du personnel. Ces effets seront maintenus en bon état et nettoyés fréquemment.

- Prévoir des douches et des fontaines oculaires à proximité des postes de travail.

- N'utiliser le produit que dans des locaux convenablement ventilés.

- Bannir les appareils susceptibles de produire une flamme ou de porter à haute température une surface métallique, de même que les instruments et les vêtements susceptibles de générer de l'électricité statique.

- Ne jamais ajouter le produit dans des solvants, des monomères ou des réacteurs chauds.

- Ne jamais mélanger directement le peroxyde et un accélérateur avant que n'ait été effectuée la dilution avec d'autres composants de la résine.

- Lorsqu'on mesure les quantités nécessaires de peroxyde et d'accélérateur, nettoyer soigneusement après chaque emploi l'instrument de mesure ou, mieux encore, employer des instruments de mesure séparés pour chaque matière utilisée. Il s'est déjà produit des accidents dus à une violente décomposition du peroxyde par des traces d'accélérateur restées dans les récipients.

- Ne jamais remettre les résidus dans les récipients d'origine.

- Recueillir prudemment et le plus vite possible le peroxyde répandu accidentellement (rupture d'emballage par exemple). Absorber les liquides avec une grande quantité de vermiculite ou de sable et détruire sans délai le mélange absorbant-peroxyde. Ne pas conserver ce mélange dans un récipient clos.

- La destruction des déchets de peroxyde de méthyléthylcétone est une opération délicate. Elle peut se faire par incinération à l'air libre, par petites quantités de l'ordre du kilogramme. On peut également décomposer le peroxyde en le versant très lentement, avec agitation constante, dans dix fois son poids d'une solution de soude à 10 %. Après un contact de vingt-quatre heures et après dilution, puis neutralisation, on peut rejeter le tout à l'égout. Dans tous les cas, traiter les déchets dans les conditions autorisées par la réglementation (traitement dans l'entreprise ou dans un centre spécialisé).

II. Au point de vue médical

- A l'embauchage, éviter d'exposer les sujets atteints de dermatoses chroniques évolutives.

- Lors des examens périodiques, rechercher plus particulièrement des atteintes de la peau et des yeux.

- Le personnel sera averti du danger particulièrement important des projections cutanées et surtout oculaires du peroxyde de méthyléthylcétone et des mesures à

prendre en cas d'accident même mineur. Il sera recommandé aux porteurs de lentilles de contact d'utiliser de préférence des verres correcteurs au cours de leur travail. On insistera sur l'utilité de porter des lunettes de sécurité ou des écrans faciaux.

- En cas de projection oculaire, laver immédiatement et abondamment à l'eau pendant au moins 10 minutes ; compléter ce lavage en infirmerie si cela est possible ; consulter systématiquement un ophtalmologiste, même s'il n'existe pas d'embûche de signes de gravité.

- En cas de projection cutanée, laver le plus tôt possible à l'eau, sous la douche, pendant au moins 10 minutes, tout en retirant les vêtements souillés ; ceux-ci ne devront pas être remis avant d'avoir été décontaminés ; s'il apparaît des signes d'irritation, consulter un médecin.

- En cas d'ingestion, noter la quantité ingérée, l'heure de l'accident et les symptômes éventuellement observés ; faire appel immédiatement à un médecin, au centre antipoison régional et/ou aux services d'aide médicale urgente, pour renseignements complémentaires et transfert en milieu hospitalier ; débiter s'il y a lieu des manœuvres de secourisme.

- En cas d'inhalation de vapeurs ou d'aérosols, si des signes d'irritation des voies respiratoires apparaissent (toux, gêne respiratoire, douleur thoracique...), retirer le sujet de la zone polluée ; effectuer une décontamination cutanée par lavage à l'eau après avoir retiré les vêtements, mettre en œuvre les gestes d'assistance respiratoire s'ils s'avèrent nécessaires et faire immédiatement appel à un médecin, au centre antipoison et/ou aux services d'aide médicale urgente.

- Dans tous les cas, prévenir le médecin du travail et les responsables de l'entreprise de la survenue d'un incident ou accident.

Bibliographie

1. Peroxyde de méthylethylcétone – Notice technique et fiche de données de sécurité. Compiègne, Akzo Chemie France.
2. KIRK-OTHEMER – Encyclopedia of Chemical Technology, 3^e éd. New York, John Wiley and sons, 1982, vol. 17, pp. 27-90.
3. SITTING M. – Handbook of toxic and hazardous chemicals. Park Ridge, Noyes Publications, 1981, p. 453.
4. Methyl ethyl ketone peroxide – Information sheets on hazardous materials H 26. *Fire prevention*, 1974, 103, pp. 35-36.
5. MOHAN V.K., BECKER K.R., HAY J.E. – Hazard evaluation of organic peroxides. *J. hazardous materials*, 1982, 5, pp. 197-220.
6. NIOSH – manual of analytical methods, 2^e éd. Cincinnati, DHEW, 1980, vol. 6, méthode 331.
7. PURNELL C.J., MARTIN G.L., WOLFSON H. – The determination of airborne methyl ethyl ketone peroxide in the glass reinforced plastics industry. *Ann. Occup. Hyg.*, 1979, 22, pp. 383-387.
8. Les feux de peroxydes organiques : essais d'inflammation et d'extinction. *Fire protection review*, 1964, 27, n° 283 (trad. INS 88 A-64).
9. KÜHN R., BIRETT K. – Merkblätter gefährliche Arbeitsstoffe. Lech, Verlag Moderne Industrie, 1981, Blatt Nr M 17.
10. ARINGER L. – Criteria document for exposure limits. Benzoyl peroxide, cyclohexanone peroxide, dicumyl peroxide, MEKP. Solna, Arbetskyddsstyrelsen Publikationsservice, 1985, 64 p.
11. Registry of toxic effects of chemical substances, supplément 1983-84 à l'édition 1981-82. Cincinnati, NIOSH, 1985, vol. 1, p. 537.
12. Documentation of the threshold limit values and biological exposure indices, 5^e éd. Cincinnati, ACGIH, 1986, p. 396.
13. FLOYD E.P., STOKINGER H.E. – Toxicity studies of certain organic peroxides and hydroperoxides. *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, 1958, 19, pp. 205-212.
14. OLOFFS J. – Troubles et lésions provoqués par les peroxydes organiques utilisés comme durcisseurs de matières plastiques. *Zentralblatt für Arbeitsmedizin und Arbeitsschutz*, 1966, 16, pp. 25-28 (trad. INS 71 B-66).
15. KÜCHLE H.J. – Recherches sur l'action des peroxydes organiques sur l'œil. *Zentralblatt für Arbeitsmedizin und Arbeitsschutz*, 1958, 8, pp. 25-31.
16. Toxicological data of organic peroxides and azo compounds. Amersfoort, Akzo Chemie.
17. SUMMERFIELD F.W., TAPPEL A.L. – Vitamin E protects against MEKP-induced peroxidative damage to rat brain DNA. *Mutat. Res.*, 1984, 126, pp. 113-120.
18. LOGANI M.K. et coll. – Skin-tumour promoting activity of methyl ethyl ketone peroxide, a potent lipid-peroxidizing agent. *Food Chem. Toxicol.*, 1984, 22, pp. 879-882.
19. ANDO M., TAPPEL A.L. – MEKP damage to cytochrome P-450 peroxidase activities. *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, 1985, 81, pp. 517-524.
20. GRANT A. – Optical danger of fiberglass hardener. *Med. J. Australia*, 1979, 1, p. 23.
21. RUMACK – Poisindex 1975.
22. Notice concernant les peroxydes organiques. Berufsgenossenschaft der chemischen Industrie, Merkblatt NF 6, 1963 (trad. INS 80 A-65).
23. Sécurité d'abord. Directives pour la manipulation et le stockage des durcisseurs pour résines polyester insaturées. Compiègne, Akzo Chemie France.