



---

**Comité d'experts du transport des marchandises dangereuses  
et du Système général harmonisé de classification  
et d'étiquetage des produits chimiques****Sous-Comité d'experts du transport  
des marchandises dangereuses****Quarante et unième session**

Genève, 25 juin-4 juillet 2012

Point 3 b) de l'ordre du jour provisoire

**Inscription, classement et emballage: divers****Classement des matières autoréactives****Communication du Dangerous Goods Advisory Council (DGAC)<sup>1</sup>****Introduction**

1. L'attention du DGAC a été attirée sur l'existence possible d'incohérences dans les pratiques de classement des matières autoréactives et sur le fait que certaines de ces pratiques s'écartent du système de classement décrit dans le Règlement type. Dans l'intérêt d'une uniformisation internationale accrue, le DGAC propose que le présent document serve de base de discussion. Il s'avère en particulier que plusieurs monomères susceptibles de former des polymères sont classés comme étant des matières autoréactives. Eu égard à l'historique du classement de ces monomères, à la définition des matières autoréactives et aux dispositions actuellement applicables aux matériaux qui doivent être transportés à l'état stabilisé, le DGAC s'interroge sur la pertinence de la pratique qui consiste à classer les monomères susceptibles de former des polymères en tant que matières autoréactives.

2. Traditionnellement, les matières susceptibles de se polymériser ont été affectées à la classe de danger correspondant au risque primaire qui leur est associé (par exemple division 2.1, classe 3 et division 6.1). On peut citer par exemple les numéros ONU 1086 chlorure de vinyle, ONU 1301 acétate de vinyle, ONU 1303 chlorure de vinylidène et ONU 3073 vinylpyridines (une liste plus complète d'environ 45 matières figure dans le document ST/SG/AC.10/1998/10). Les désignations officielles de transport pour ces matières comportent généralement le mot «STABILISE», comme le précisent les paragraphes 3.1.2.6 et 5.4.1.5.4, un mot qui est défini dans le glossaire comme suit:

---

<sup>1</sup> Conformément au programme de travail du Sous-Comité pour 2011-2012 approuvé par le Comité à sa cinquième session (voir ST/SG/AC.10/C.3/76, par. 116 et ST/SG/AC.10/38, par. 16).

«Stabilisé, dans le cas des monomères polymérisables, signifie que la matière est dans un état tel que toute réaction de polymérisation incontrôlée est impossible. Les méthodes permettant de parvenir à cet état sont l'adjonction d'un inhibiteur chimique, le dégazage de la matière pour éliminer l'oxygène dissous et la mise en atmosphère inerte de l'emballage, ou le **maintien de la matière sous régulation de température.**».

Si la stabilisation se fait par régulation de la température, il faut préciser dans le document de transport la température de régulation et la température critique. S'il peut s'avérer nécessaire de réguler la température pour transporter ces matières en toute sécurité, il est important de relever que les 45 matières nommées n'ont jamais subi l'épreuve applicable aux matières autoréactives dans le cadre de leur classement.

3. Le texte du Règlement type de l'ONU qui porte sur les matières autoréactives laisse penser que les matières capables de se polymériser n'entrent pas dans cette catégorie. La définition des matières autoréactives qui figure au paragraphe 2.4.2.3.1.1 se limite à parler de matières «susceptibles de subir une **décomposition** fortement exothermique». Les critères minimaux permettant d'envisager de classer une matière comme autoréactive au paragraphe 2.4.2.3.1.1 d) comportent notamment une chaleur de **décomposition** de 300 J/g. Au paragraphe 2.4.2.3.1.1 e) il est question d'une température de **décomposition** auto-accelérée (TDAA) de 75 C. Le paragraphe 2.4.2.3.1.2, décrit en outre les propriétés des matières autoréactives. On y évoque également une possible réaction de décomposition en donnant des exemples de structures chimiques susceptibles de subir une telle réaction. Les matières figurant dans le tableau des matières autoréactives sont toutes susceptibles de se décomposer.

4. Les paragraphes 3.1.2.6 et 5.4.1.5.4 ont été introduits sur la base du document ST/SG/AC.10/C.3/1999/81 par l'expert du Royaume-Uni. Il ressort clairement de ce document que ces paragraphes ont été ajoutés pour tenir compte des matières qui se polymérisent. Le paragraphe 3.1.2.6 prescrit que pour les matières **autres que les matières autoréactives et les peroxydes organiques**, le mot STABILISE soit ajouté à la désignation officielle de transport des matières susceptibles de réaction dangereuse. On y montre en guise d'exemple le mot «stabilisé» associé à un liquide toxique. Cette prescription semble donner le droit à l'expéditeur de classer lui-même une matière polymérisante non nommée. Pour les matières non nommées, il paraîtrait possible d'utiliser des désignations officielles de transport telles que:

«ONU 1993 Liquide inflammable, N.S.A., stabilisé»

«ONU 3082 Matière dangereuse pour l'environnement, liquide, stabilisé»

lorsque la matière répond à l'un des critères de danger. Le texte actuel présente toutefois l'inconvénient de ne pas comporter de désignation officielle de transport pour les matières qui présentent seulement un risque de polymérisation sans répondre à aucun des critères du Règlement type.

5. Les résines constituent un groupe de matériaux susceptibles de ne présenter qu'un risque de polymérisation. Elles sont parfois transportées avec un durcisseur déjà ajouté. Au cours de leur application au lieu de destination, on les laisse sécher de manière exothermique. Elles peuvent être transportées à l'état réfrigéré. Elles réagissent à basse température et libèrent parfois une énergie légèrement supérieure à 300 J/g. Une réaction violente n'est cependant pas caractéristique de ce type de matières. En réalité, compte tenu du fait qu'elles sont utilisées comme matières plastiques thermodurcissables, il n'est pas souhaitable qu'elles aient une quelconque propension à déflagrer ou à détonner. Il peut arriver que la chaleur de polymérisation entraîne un échauffement de la résine jusqu'au point où l'eau entraînée est vaporisée, mais aucun autre gaz n'est produit. Que signifie dès

lors «réaction dangereuse» dans un contexte où de telles matières risquent seulement de former des polymères? Quelle désignation officielle de transport faut-il leur attribuer?

6. Le DGAC considère que les essais applicables aux matières autoréactives ne sont pas prévus par dispositions actuelles et que de tels essais vont au-delà de ce qui est nécessaire. Compte tenu du niveau de risque que ces matières présentent, il semble que les expéditeurs devraient pouvoir continuer à les classer eux-mêmes. Dans l'intérêt d'une uniformisation accrue, des critères devraient être définis et une désignation officielle de transport attribuée aux matières qui ne présentent pas d'autre risque que celui de se polymériser.

7. Sur la base de ce qui précède, nous souhaiterions qu'un débat soit consacré par le Sous-Comité aux questions suivantes:

a) Les matières qui se polymérisent doivent-elles être classées comme matières autoréactives?

b) Les méthodes d'épreuve applicables aux matières autoréactives sont-elles appropriées? S'agissant des matières qui présentent une réaction exothermique par polymérisation (par exemple avec une TDAA égale ou inférieure à 50 °C et une chaleur de réaction supérieure à 300 J/g) des épreuves plus limitées pourraient-elles suffire (par exemple une épreuve pression/temps (Série C))?

c) Compte tenu du faible niveau de risque, faut-il que les matières susceptibles de former des polymères soient classées par l'autorité compétente ou faut-il continuer à autoriser le classement par l'expéditeur?

d) Quelle désignation officielle de transport faut-il attribuer à une matière qui ne présente pas d'autre risque que de former des polymères? Comment faut-il la classer?

Le cas échéant, le DGAC préparera une proposition écrite pour la quarante-deuxième session sur la base des observations du Sous-Comité.

**Nota:** Les documents ST/SG/AC.10/1998/10 préparé par l'expert des États-Unis d'Amérique et ST/SG/AC.10/C.3/1999/81 préparé par l'expert du Royaume-Uni, sont disponibles à l'adresse <http://documents.un.org/>.