



**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-cinquième session**

Genève, 23 juin-2 juillet 2014

Point 4 a) de l'ordre du jour provisoire

Inscription, classement et emballage: matières qui polymérisent**Classement des matières (stabilisées) qui polymérisent****Communication du Conseil consultatif des marchandises
dangereuses (DGAC)¹****Introduction**

1. Lors de ses deux précédentes sessions, le Sous-Comité a examiné la question du classement des matières qui polymérisent ne remplissant les critères d'aucune classe de danger, en se basant sur des documents soumis par le DGAC, notamment à la quarante-quatrième session (document ST/SG/AC.10/C.3/2013/62). Bien qu'aucune conclusion finale n'ait été tirée, plusieurs principes fondamentaux ont été acceptés en ce qui concerne le classement de telles matières. Il a notamment été décidé, sur la base d'éléments communiqués par le groupe des matières énergétiques et comburantes (EOS) de l'IGUS, que ces matières ne devaient pas être classées comme étant des matières autoréactives de la division 4.1 ni soumises aux épreuves correspondantes. En outre, alors que le DGAC avait suggéré à l'origine de ne prendre en considération que les matières stabilisées par régulation de température, plusieurs membres du Sous-Comité ont été d'avis que les matières stabilisées chimiquement devaient l'être également. Des points de vue différents ont été exprimés quant à la classe dans laquelle il conviendrait de placer ces matières, les divisions 4.1 et 4.2 ainsi que la classe 9 étant proposées comme candidates. Il a aussi été proposé d'envisager la création d'une nouvelle division 4.4 – même si l'on s'est demandé si le nombre de matières susceptibles d'être concernées et le risque encouru justifiaient une nouvelle division assortie de nouvelles plaques et étiquettes. C'est à la lumière de ces

¹ Conformément au programme de travail du Sous-Comité pour 2013-2014, adopté par le Comité à sa sixième session (voir ST/SG/AC.10/C.3/84, par. 86 et ST/SG/AC.10/40, par. 14).



débats antérieurs que le DGAC a continué à étudier cette question et qu'il soumet par le présent document des propositions nouvelles à pour examen par le Sous-Comité.

2. Ainsi que l'avait fait remarquer le DGAC, le Règlement type contient déjà des prescriptions applicables aux matières qui polymérisent d'autres classes. Ces prescriptions pertinentes sont indiquées en annexe et pourraient être utiles à la discussion.

Matières concernées, classement et emballage

3. Comme noté précédemment, il existe dans la liste des marchandises dangereuses environ 45 matières qui ont besoin d'être stabilisées. Il s'agit de matières qui présentent un risque de classe 2, 3, 5.1, 6.1 ou 8. On peut citer par exemple le chlorure de vinyle (No ONU 1086), l'acétate de vinyle (No ONU 1301), le chlorure de vinylidène (No ONU 1303) et les vinylpyridines (No ONU 3073). Bien qu'il s'agisse de matières à l'état pur, les mélanges de ces matières (par exemple les plastiques thermoformés et les mélanges résine époxy/durcisseur) peuvent présenter un risque analogue. Les matières qui polymérisent (et qui doivent donc être stabilisées) possèdent généralement au moins une double liaison qui se brise lors de la réaction de polymérisation. Il arrive que leur désignation de transport dans la Liste des marchandises dangereuses contienne le terme «STABILISÉ», ou que ce terme doive être ajouté compte tenu du paragraphe 3.1.2.6 (par exemple MATIÈRE LIQUIDE TOXIQUE ORGANIQUE, N.S.A., STABILISÉE). Il est fréquent que la stabilisation (c'est-à-dire la prévention de la polymérisation) soit obtenue grâce à l'utilisation d'un inhibiteur chimique. Dans d'autres cas, on a recours à la régulation de température.

4. Comme l'indique le paragraphe 3.1.2.6, le risque pour une matière devant être stabilisée est que «sans stabilisation», [elle] soit «interdite au transport en vertu des dispositions du 1.1.2 parce qu'elle est susceptible de réagir dangereusement dans les conditions normales de transport». Dans le cas de matières qui polymérisent mais qui ne répondent à la définition d'aucune classe, on peut considérer que le seul danger qu'elles présentent est celui d'une surpression due à un échec de la stabilisation et au dégagement de chaleur qui l'accompagne. L'accumulation incontrôlée de chaleur et de pression peut provoquer un incendie ou une explosion, ou même l'éclatement de conteneurs fermés dans les cas les plus graves. Selon le matériau, l'augmentation de la température résultant d'une exposition climatique telle que le rayonnement solaire ou l'arrimage à proximité de sources de chaleur peut réduire la quantité de l'inhibiteur et déclencher de telles réactions. Afin de conjurer ce risque, il est important de veiller à ce que le système de confinement soit convenablement ventilé pour éviter toute surpression en cas de perte de stabilisation. S'agissant des exigences modales, qui ne doivent pas nécessairement être traitées dans le Règlement type, il pourrait suffire de prendre des précautions visant à éviter l'exposition à des sources de chaleur, y compris rayonnée ou dégagée par un autre chargement transporté à une température supérieure à la température ambiante.

5. Le DGAC estime qu'il est important de fixer pour la chaleur de polymérisation une valeur limite au-dessous de laquelle les matières ne seraient pas soumises à réglementation. Compte tenu du précédent des substances autoréactives, qui sont par définition sujettes à des réactions de *décomposition*, une valeur de 300 J/g est jugée convenable. Le DGAC est en outre d'avis que les éventuelles prescriptions ne devraient concerner que les matières et les mélanges qui ne correspondent à la définition d'aucune autre classe, afin de ne pas affecter les rubriques concernant depuis longtemps des matières dangereuses qui polymérisent déjà classées (par exemple le No ONU 1086, chlorure de vinyle). Le DGAC considère aussi qu'il faudrait dans la mesure du possible appliquer les prescriptions visant déjà les matières de la liste qui nécessitent une stabilisation (autres que les matières autoréactives). Les matières concernées seraient dès lors celles qui:

- Ont (en absence de stabilisation) une TDAA égale ou inférieure à 50 °C dans l'emballage, le GRV ou la citerne mobile devant servir à les transporter;
- Ont une chaleur de réaction supérieure à 300 J/g (voir le paragraphe 2.4.2.3.1.1 d)); et
- Ne remplissent pas les critères de classement dans une autre classe.

6. Le DGAC observe à ce propos que si techniquement «TDAA» veut dire «température de *décomposition* auto-accélérée», le même terme est communément appliqué aux réactions de polymérisation et que les épreuves de TDAA de la section 28 du Manuel d'épreuves et de critères peuvent également servir à déterminer la température initiale d'une réaction de polymérisation auto-accélérée. Ainsi, plutôt que d'introduire une nouvelle terminologie, le DGAC estime que le terme «TDAA» et les épreuves associées peuvent être appliqués aux réactions de polymérisation dans le contexte du Règlement type et du Manuel d'épreuves et de critères.

7. Au paragraphe 9 du document ST/SG/AC.10/C.3/2013/62, le DGAC a présenté quelques uns des avantages et inconvénients qu'il y aurait à affecter ces matières qui polymérisent à l'une ou l'autre des diverses classes ou divisions proposées. Cette évaluation ne sera pas reproduite ici mais les membres du Sous-Comité souhaitent peut-être examiner les avantages et inconvénients mis en évidence dans le document susmentionné. Se fondant sur ce qui précède ainsi que sur les observations faites lors de la dernière session, le DGAC est d'avis qu'il convient, pour différentes raisons, de classer ces matières qui polymérisent dans la classe 9. D'abord, comme il a déjà été relevé, dans le cas de matières qui polymérisent mais ne correspondent à la définition d'aucune classe, le risque à prendre en considération se limite à la suppression liée à la perte de stabilisation et au dégagement de chaleur qui l'accompagne. Il s'agit sans aucun doute d'un danger «divers» qui n'est pas spécifiquement rattaché à une autre classe de danger. De plus, le classement de matières qui polymérisent dans la classe 9 pourrait engendrer une certaine confusion et des incompatibilités apparentes avec le classement de nombreuses matières qui polymérisent bien connues et très souvent transportées, qui figurent déjà sur la liste et qui appartiennent à d'autres classes (par exemple à la classe 3).

8. Lorsqu'on a recours à la stabilisation chimique, il est important de veiller à ce que le niveau de stabilisation soit suffisant pour prévenir toute réaction dangereuse dans des conditions normales de transport. Ce niveau dépend d'un certain nombre de facteurs, notamment de la durée prévue du voyage et des conditions ambiantes probables dans lesquelles il se déroulera. C'est la raison pour laquelle le DGAC estime qu'il serait difficile d'imposer une méthode très précise et contraignante de détermination du degré de stabilisation requis et qu'une approche plus «axée sur la performance» serait préférable. Il propose donc que le degré de stabilisation chimique au moment où l'emballage, le GRV ou la citerne sont présentés au transport soit de nature à assurer que la température moyenne de la matière contenue dans l'emballage, le GRV ou la citerne ne dépasse pas 50 °C dans des conditions normales de transport. Pour ce faire, les facteurs dont il faut tenir compte sont, notamment, la capacité et la géométrie du colis, du GRV ou de la citerne, la présence éventuelle d'une isolation et ses effets, la température de la matière lorsqu'elle est présentée au transport, la durée du voyage et les conditions de température ambiante attendues pendant le trajet (compte tenu de la saison de l'année), ainsi que l'efficacité et les autres propriétés du stabilisateur employé, entre autres facteurs pertinents. En procédant à cette détermination, la personne qui présente le colis, le GRV ou la citerne au transport doit pouvoir présumer que les transporteurs procèdent à tous les contrôles opérationnels appropriés susceptibles d'être prescrits par les autorités modales (par exemple concernant la protection des colis contre la chaleur rayonnante, leur arrimage loin de sources de chaleur, etc.).

Proposition

9. Compte tenu de ce qui précède, le DGAC propose les modifications suivantes au Règlement type:

a) Ajouter au chapitre 2.9 une nouvelle section 2.9.5 ainsi conçue:

«2.9.5 Matières et mélanges (stabilisés) qui polymérisent

Les matières et mélanges (stabilisés) qui polymérisent sont des matières et des mélanges qui, sans stabilisation, seraient interdits au transport en vertu de la section 1.1.2 car susceptibles de réagir dangereusement dans des conditions normales de transport. De telles matières et mélanges sont affectés à la classe 9 lorsqu'ils:

- Ont (en absence de stabilisation) une TDAA égale ou inférieure à 50 °C dans l'emballage, le GRV ou la citerne mobile qui doit servir à les transporter;
- Ont une chaleur de réaction supérieure à 300 J/g (voir le paragraphe 2.4.2.3.1.1 d)); et
- Ne remplissent pas les critères de classement dans une autre classe.

NOTA 1: Si techniquement «TDA» veut dire «température de décomposition auto-accélérée», puisque le même terme est communément appliqué aux réactions de polymérisation et que les épreuves de TDAA de la section 28 du Manuel d'épreuves et de critères peuvent également servir à déterminer la température initiale d'une réaction de polymérisation auto-accélérée, le terme «TDAA» et les épreuves associées peuvent être appliqués aux réactions de polymérisation dans le contexte du Règlement type et du Manuel d'épreuves et de critères.».

NOTA 2: La mention «stabilisé» fait référence à l'adjonction d'un inhibiteur ou à la régulation de la température.

b) Ajouter les quatre nouvelles rubriques suivantes à la Liste des marchandises dangereuses du chapitre 3.2:

(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7a)	(7b)	(8)	(9)	(10)	(11)
AAAA	SUBSTANCE SOLIDE QUI POLYMERISE, N.S.A, STABILISEE	9		III	274 XYZ	0	E0	P002 IBC07	PPaa Bc	T3	TP33 TPee
BBBB	SUBSTANCE LIQUIDE QUI POLYMERISE N.S.A, STABILISEE	9		III	274 XYZ	0	E0	P001 IBC03	PPbb Bd	T4	TP1 TPee
CCCC	SUBSTANCE SOLIDE QUI POLYMERISE, N.S.A, STABILISÉES PAR RÉGULATION DE TEMPÉRATURE	9		III	274 XYZ	0	E0	P002 IBC07	PPaa Bc	T3	TP33 TPee
DDDD	SUBSTANCE LIQUIDE QUI POLYMERISE, N.S.A, STABILISÉES PAR RÉGULATION DE TEMPÉRATURE	9		III	274 XYZ	0	E0	P001 IBC03	PPbb Bd	T4	TP1 TPee

- c) Au chapitre 3.3, ajouter une nouvelle disposition spéciale «XYZ» ainsi conçue:

«XYZ Cette rubrique s'applique aux matières et mélanges affectés à la classe 9 sur la base des critères de la section 2.9.5 et qui, non stabilisés, seraient interdits au transport en vertu des dispositions du 1.1.2 parce que susceptibles de réagir dangereusement dans les conditions normales de transport. Si ces matières sont stabilisées par régulation de température, ce sont les dispositions de la section 7.1.6 qui s'appliquent. Si l'on a recours à la stabilisation chimique, la personne qui présente le colis, le GRV ou la citerne au transport doit veiller à ce que le niveau de stabilisation soit suffisant pour éviter que la température moyenne de la matière contenue dans l'emballage, le GRV ou la citerne dépasse 50 °C afin que dans des conditions normales de transport la matière ne se mette pas à polymériser dangereusement. Pour ce faire, les facteurs dont il faut tenir compte sont, notamment, la capacité et la géométrie du colis, du GRV ou de la citerne, la présence éventuelle d'une isolation et ses effets, la température de la matière lorsqu'elle est présentée au transport, la durée du voyage et les conditions de température ambiante attendues pendant le trajet (compte tenu de la saison de l'année), l'efficacité et les autres propriétés du stabilisateur employé, les contrôles opérationnels prescrits par la réglementation (par exemple concernant la protection contre les sources de chaleur, y compris d'autres chargements transportés à température supérieure à la température ambiante.), entre autres facteurs pertinents.».

- d) Dans les instructions d'emballage du paragraphe 4.1.4.1 –

- i) Pour l'instruction d'emballage P001, ajouter une nouvelle disposition spéciale «Pbb» ainsi conçue:

«Pbb Pour les numéros ONU BBBB et DDDD, les emballages doivent être conçus et fabriqués de façon à laisser s'échapper le gaz ou la vapeur afin d'éviter une accumulation de la pression qui risquerait de provoquer la rupture des emballages en cas de perte de stabilisation.».

- ii) Pour l'instruction d'emballage P002, ajouter une nouvelle disposition spéciale «Paa» ainsi conçue:

«Paa Pour les numéros ONU AAAA et CCCC, les emballages doivent être conçus et fabriqués de façon à laisser s'échapper le gaz ou la vapeur afin d'éviter une accumulation de la pression qui risquerait de provoquer la rupture des emballages en cas de perte de stabilisation.».

- e) Dans les instructions d'emballage pour les GRV du paragraphe 4.1.4.2 –

- i) Pour l'instruction d'emballage IBC03, ajouter une nouvelle disposition spéciale «Bd» ainsi conçue:

«Bd Pour les numéros ONU BBBB et DDDD, les GRV doivent être conçus et fabriqués de façon à laisser s'échapper le gaz ou la vapeur afin d'éviter une accumulation de la pression qui risquerait de provoquer la rupture des emballages en cas de perte de stabilisation.».

- ii) Pour l'instruction d'emballage IBC07, ajouter une nouvelle disposition spéciale «Bc» ainsi conçue:

«Bc Pour les numéros ONU AAAA et CCCC, les GRV doivent être conçus et fabriqués de façon à laisser s'échapper le gaz ou la vapeur afin d'éviter une accumulation de la pression qui risquerait de provoquer la rupture des emballages en cas de perte de stabilisation.».

- f) Au paragraphe 4.2.5.3, ajouter une nouvelle disposition spéciale TPee applicable au transport en citernes mobiles ainsi conçue:

«TPee Pour éviter l'éclatement de la citerne en toute circonstance, y compris en cas d'immersion dans les flammes, elle doit être munie d'un ou plusieurs dispositif(s) de décompression adapté(s) à sa capacité et à la nature de la matière transportée.».

Amendements corollaires

10. Ajouter à la fin de la section 2.9.2:

«Matières et mélanges (stabilisé(e)s) qui polymérisent

AAAA	SUBSTANCE SOLIDE QUI POLYMERISE, N.S.A, STABILISEE
BBBB	SUBSTANCE LIQUIDE QUI POLYMERISE, N.S.A, STABILISEE
CCCC	SUBSTANCE SOLIDE QUI POLYMERISE, N.S.A, STABILISÉE PAR RÉGULATION DE TEMPÉRATURE
DDDD	SUBSTANCE LIQUIDE QUI POLYMERISE, N.S.A, STABILISÉE PAR RÉGULATION DE TEMPÉRATURE

11. Ces désignations sont utilisées pour les matières et mélanges qui ne remplissent les critères de classement d'aucune autre classe mais qui, sans stabilisation ou régulation de température, seraient interdits au transport en vertu des dispositions de la section 1.1.2 car susceptibles de réagir dangereusement dans les conditions normales de transport.».

Annexe

Prescriptions actuelles du Règlement type applicables aux matières stabilisées nécessitant une régulation de température

1. La désignation officielle de transport doit comprendre le mot «STABILISÉ»
 - 3.1.2.6 Sauf pour les matières autoréactives et les peroxydes organiques et à moins qu'elle ne figure déjà en majuscules dans le nom indiqué dans la Liste des marchandises dangereuses, la mention «STABILISÉ» doit être ajoutée comme partie intégrante de la désignation officielle de transport lorsqu'il s'agit d'une matière qui, sans stabilisation, serait interdite au transport en vertu des dispositions de la section 1.1.2 car elle est susceptible de réagir dangereusement dans les conditions normales de transport (par exemple: «LIQUIDE ORGANIQUE TOXIQUE, N.S.A., STABILISÉ».).
 -
2. Le document de transport doit indiquer la température de régulation et la température critique
 - 5.4.1.5.4 Matières stabilisées par régulation de température
 - Si le mot «STABILISÉ» fait partie de la désignation officielle de transport (voir également 3.1.2.6), lorsque la stabilisation est obtenue par régulation de température, la température de régulation et la température critique (voir 7.1.5.3.1) doivent être indiquées sur le document de transport comme suit:

«Température de régulation: °C Température critique: °C»

.....
3. Dispositions particulières applicables au transport dans la Partie 7
 - 7.1.6 Dispositions particulières applicables au transport de matières stabilisées par régulation de température (autres que les matières autoréactives ou les peroxydes organiques)
 - 7.1.6.1 Ces dispositions s'appliquent au transport de matières:
 - a) Dont la désignation officielle de transport comporte la mention «STABILISÉ»; et
 - b) Dont la TDAA (voir 7.1.5.3.1.3), lorsqu'elles sont présentées au transport dans le colis, le GRV ou la citerne, est égale ou inférieure à 50 °C.

Lorsqu'il n'est pas recouru à l'inhibition chimique pour stabiliser une matière réactive susceptible de dégager des quantités dangereuses de chaleur et de gaz ou de vapeur dans des conditions normales de transport, cette matière doit être transportée sous régulation de température. Ces dispositions ne s'appliquent pas aux matières qui sont stabilisées par adjonction d'inhibiteurs chimiques de sorte que la TDAA soit supérieure à 50 °C.

NOTA: Certaines matières qui doivent être transportées sous régulation de température sont interdites au transport par certains modes de transport.

7.1.6.2 Les dispositions des paragraphes 7.1.5.3.1.1 à 7.1.5.3.1.3 et du paragraphe 7.1.5.3.2 s'appliquent aux matières répondant aux critères énoncés aux alinéas *a* et *b* du paragraphe 7.1.6.1.

7.1.6.3 La température effective de transport peut être inférieure à la température de régulation (voir 7.1.5.3.1.1) mais doit être choisie de manière à éviter une séparation dangereuse des phases.

7.1.6.4 Lorsque ces matières sont transportées dans des GRV ou des citernes mobiles, il faut appliquer les dispositions concernant la rubrique «LIQUIDE AUTORÉACTIF DU TYPE F, AVEC RÉGULATION DE TEMPÉRATURE». Pour le transport dans des GRV, voir les dispositions particulières du paragraphe 4.1.7.2 et les dispositions supplémentaires de l'instruction d'emballage IBC520; pour le transport en citernes mobiles, voir les dispositions supplémentaires du paragraphe 4.2.1.13.

7.1.6.5 Si une matière dont la désignation officielle de transport comporte la mention «STABILISÉ» et pour laquelle le transport avec régulation de température n'est pas normalement prescrit est transportée dans des conditions telles que la température risque de dépasser 55 °C, la régulation de température peut s'imposer.
