



**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-quatrième session**

Genève, 25 novembre-4 décembre 2013

Point 2 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. À sa quarante-troisième session, le Sous-Comité a examiné, sur la base des documents ST/SG/AC.10/C.3/2013/33 et INF.17, le classement des matières qui polymérisent et qui ne satisfont aux critères d'aucune classe de danger. En fin de session, le DGAC a été prié de diviser un groupe de travail intersessions chargé de déterminer comment ces matières pourraient être visées dans le Règlement. Le présent document est censé servir de base de discussion aux membres du Sous-Comité qui s'intéressent à cette question, dont les observations seront communiquées à la quarante-quatrième session.

2. Voici ce que l'on peut retenir en résumé de la quarante-troisième session:

- Plusieurs participants ont demandé que le terme «matières qui polymérisent» soit mieux défini;
- Les participants sont généralement convenus, avec l'accord du groupe des matières énergétiques et comburantes (EOS) de l'IGUS, que ces matières ne présentent pas de risque de détonation et/ou de déflagration, contrairement aux matières autoréactives. En outre, certaines épreuves applicables aux matières autoréactives ne sont pas applicables aux matières qui polymérisent, par exemple à cause de l'obturation des orifices. D'une manière générale, les participants ont conclu que ces matières ne devraient pas être soumises aux mêmes épreuves que les matières autoréactives;

¹ Conformément au programme de travail du Sous-Comité pour la période 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).

- Plusieurs participants ont estimé que ces matières devraient être classées différemment des matières autoréactives; et
- Les participants sont convenus de la nécessité de définir des critères de classement.

3. Ainsi que l'a déjà fait remarquer le DGAC, le Règlement type contient déjà des prescriptions applicables aux matières d'autres classes qui polymérisent. Les prescriptions pertinentes sont indiquées en annexe parce qu'elles pourraient être utiles à la discussion.

Terminologie

4. Alors que le DGAC parlait de matières qui polymérisent dans ses précédents documents, le Règlement type parle de ces matières, quelle que soit la classe dont elles relèvent, comme de «matières stabilisées par régulation de température (autres que les matières autoréactives et les peroxydes organiques)» – voir paragraphe 7.1.6. Aux fins de la présente discussion, seules les matières qui ne présentent pas le même danger qu'une autre classe de danger seront considérées. Il est recommandé qu'elles soient qualifiées de «Matières stabilisées par régulation de température, N.S.A.».

Matières considérées

5. Comme noté précédemment, il existe environ 45 matières dans la liste des marchandises dangereuses 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 poser un risque analogue. Les matières qui polymérisent (et qui donc doivent être stabilisées) possèdent généralement une double liaison qui se brise lors de la polymérisation. Il se peut qu'elles contiennent le terme «STABILISÉ» dans leur désignation de transport telle qu'elle apparaît dans la Liste des marchandises dangereuses, 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 arrive souvent 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 utilise la régulation de la température.

6. Comme indiqué dans le paragraphe 3.1.2.6, le risque pour une matière devant être stabilisée est que «sans stabilisation, [elle] serait 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». La suite du texte laisse entendre que ces matières peuvent être stabilisées au moyen d'une régulation de température «afin d'empêcher l'apparition de toute surpression dangereuse». Étant donné que les matières stabilisées par régulation de température ne posent pas d'autre danger visé dans le Règlement type, on peut considérer que le seul danger qu'elles présentent est celui d'une surpression due à un échec de la stabilisation.

7. Si parmi les matières inscrites la plus forte chaleur de polymérisation relevée avoisine les 2 500 J/g (pour un gaz à faible masse moléculaire présentant deux doubles liaisons), on peut s'attendre à ce que les matières stabilisées par régulation de température n'atteignent pas cette valeur. La plus forte chaleur évoquée lors de la quarante-troisième session était d'environ 800 J/g. Pour ces matières, une réaction de polymérisation à l'intérieur d'un récipient peut provoquer un dégagement de chaleur, la vaporisation d'éléments volatils et une accumulation de pression au fur et à mesure du développement

de la réaction de polymérisation. Dans le cas d'une matière dont la chaleur de polymérisation est d'environ 500 J/g, une réaction peut, dans des conditions adiabatiques, se traduire par une pression de 14 bar due à l'élévation de la température de l'eau entraînée. Pour ce type de matière, il est important de s'assurer que le système de confinement est suffisamment ventilé en cas d'échec de la régulation de la température.

Mandat proposé

8. Le mandat suivant est recommandé:

a) Se concentrer sur les matières nécessitant une stabilisation par régulation de la température mais qui ne relèvent pas encore d'une classe de risque. Les matières suivantes seraient dispensées:

- Les matières possédant une désignation officielle de transport (par exemple, chlorure de vinyle No 1086);
- Les matières classées comme autoréactives ou les peroxydes organiques; ou
- Les matières stabilisées au moyen d'un inhibiteur;

b) Dans la mesure du possible, appliquer les prescriptions en vigueur aux matières inscrites nécessitant une régulation de température (autres que les matières autoréactives et les peroxydes organiques). L'effort devrait donc porter sur les matières liquides:

- Qui ont une TDAA égale ou inférieure à 50 °C;
- Qui ont une chaleur de réaction supérieure à 300 J/g (voir 2.4.2.3.1.1 d));

c) Autoriser l'autoclassification des matières qui polymérisent étant donné que c'est le cas pour d'autres matières stabilisées;

d) Affecter les matières qui polymérisent à une classe de danger appropriée, définir des critères de classement, proposer de nouvelles désignations officielles de transport, prescrire des méthodes d'épreuve appropriées et instaurer des conditions de transport.

Classement

9. Lors de la quarante-troisième session, la plupart des participants sont convenus que les matières qui polymérisent ne devraient pas être traitées comme des matières autoréactives. On trouvera ci-dessous quelques pistes de réflexion.

Création d'une subdivision des matières autoréactives:

- Les méthodes d'épreuve appliquées aux matières autoréactives ne peuvent être appliquées aux matières qui polymérisent étant donné que ces dernières ne réagissent pas de la même façon et n'ont pas la même composition chimique;
- Conformément au chapitre 2.0 le danger que présentent les matières autoréactives a prépondérance sur les autres dangers, sachant que le risque d'un échec de la stabilisation n'est pas pris en considération.

Création d'une nouvelle division (division 4.4):

- On peut se demander si les matières qui polymérisent sont transportées en quantité suffisante pour justifier un classement à part, de nouvelles étiquettes, etc.

Affectation à la division 4.2:

- Les critères actuellement appliqués aux matières auto-échauffantes de la division 4.2 sont limités aux matières susceptibles d'auto-échauffement au contact de l'air.

Affectation à la classe 9

Critères de classement

10. Les critères de classement proposés seraient les suivants:
- Une TDAA inférieure à 50° C;
 - Un classement dans aucune autre classe de danger (c'est-à-dire classes 3 et 4, division 5.1 ou 6.1 ou classe 8);
 - Une chaleur de réaction supérieure à 300 J/g; et
 - L'obligation d'être une matière liquide.

Désignation officielle de transport éventuelle

11. Une seule désignation officielle de transport est proposée: «No ONU XXX Matière stabilisée, sous régulation de température, n.s.a.».

Épreuve

12. Le seul critère d'épreuve actuellement utilisé pour les matières qui polymérisent mais qui relèvent d'autres classes est la TDAA. Les procédures d'épreuve figurant actuellement dans le Manuel d'épreuves et de critères concernant la TDAA sont pertinentes.

13. On pourrait mettre au point une méthode d'évaluation de la capacité de ventilation d'un GRV ou d'une citerne mobile. À l'heure actuelle, les matières qui doivent être stabilisées sont soumises aux prescriptions de ventilation imposées aux matières autoréactives et aux peroxydes organiques (voir 7.1.6.4). Il serait aussi possible d'utiliser la méthode présentée à l'appendice 5 (exemple de méthode d'épreuve pour le dimensionnement des ouvertures de ventilation).

Mesure demandée

14. Le DGAC recommande que le présent document serve de base de discussion et demande aux participants au Sous-Comité de faire parvenir leurs observations avant la quarante-quatrième session, à Frits Wybenga à l'adresse fwybenga@dgac.org.

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 du 1.1.2 parce qu'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 de 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) Pour lesquelles la TDAA (voir 7.1.5.3.1.3), telles que présentées au transport, à savoir en emballage, GRV ou 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 générer des quantités dangereuses de chaleur et de gaz ou de vapeur dans des conditions normales de transport, ces matières doivent être transportées 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 7.1.5.3.1.1 à 7.1.5.3.1.3 et du 7.1.5.3.2 s'appliquent aux matières satisfaisant aux critères énoncés aux alinéas *a* et *b* du 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, les dispositions applicables à la rubrique «LIQUIDE AUTORÉACTIF DU TYPE F, AVEC RÉGULATION DE TEMPÉRATURE» sont applicables. Pour le transport dans des GRV, voir les dispositions particulières du 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 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.
