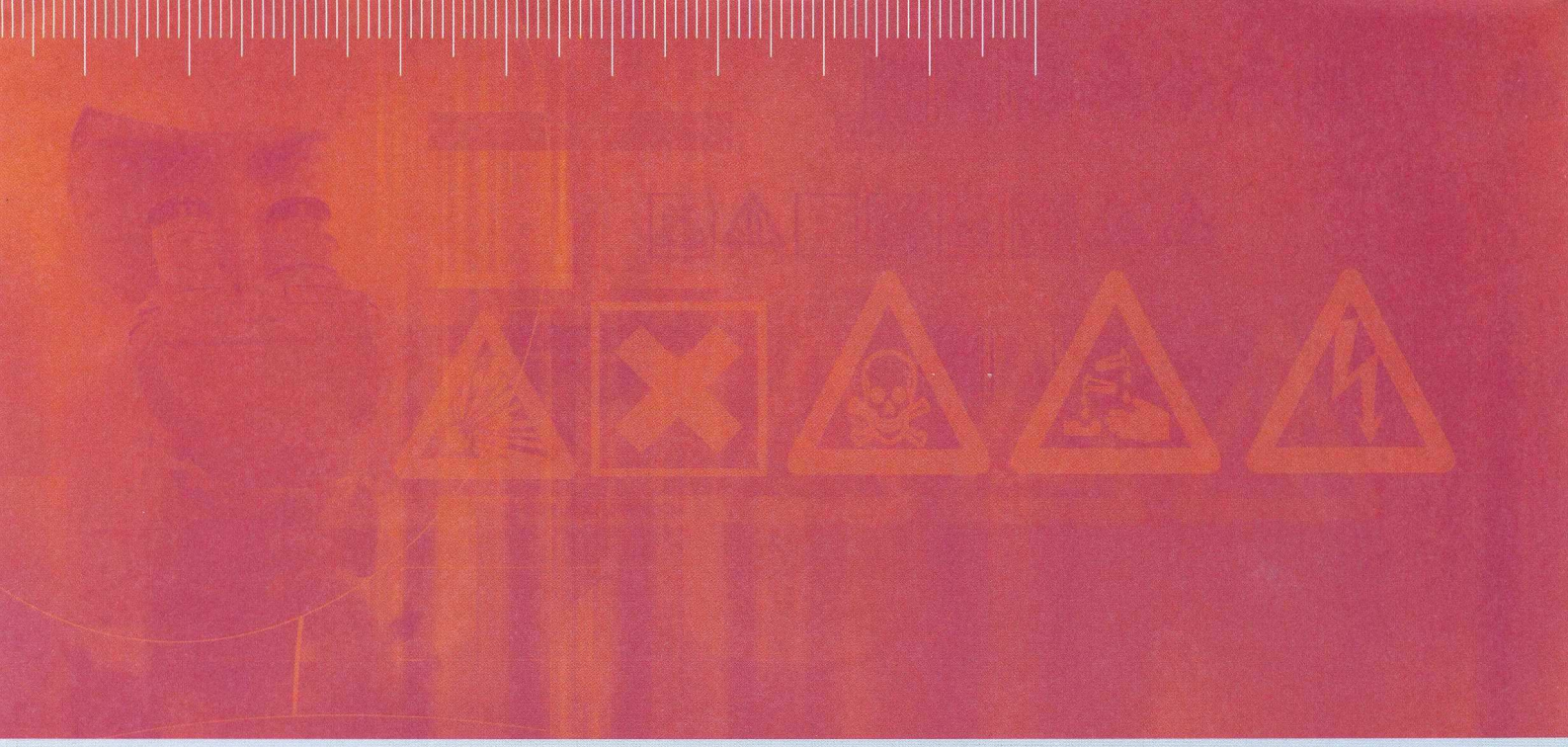


RAPPORT D'ÉTUDE 25/06/2012

N°DRC-12-115721-01528A

Principaux usages et possibilités de réduction des risques pour certains perturbateurs endocriniens avérés ou suspectés

INERIS

maîtriser le risque
pour un développement durable

Principaux usages et possibilité de mesures de gestion des risques pour certains perturbateurs endocriniens avérés ou suspectés

INERIS, Verneuil-en-Halatte (France, Oise)

Unité EDEN (Économie et Décision pour l'Environnement)
Pôle DECI (Modélisation environnementale et Décision)

Client: MEDDE

Liste des personnes ayant participé à l'étude : Nathalie GUITARD, Marie JEHANNE

PRÉAMBULE

Le présent rapport a été établi sur la base des informations fournies à l'INERIS, des données (scientifiques ou techniques) disponibles et objectives et de la réglementation en vigueur.

La responsabilité de l'INERIS ne pourra être engagée si les informations qui lui ont été communiquées sont incomplètes ou erronées.

Les avis, recommandations, préconisations ou équivalent qui seraient portés par l'INERIS dans le cadre des prestations qui lui sont confiées, peuvent aider à la prise de décision. Etant donné la mission qui incombe à l'INERIS de par son décret de création, l'INERIS n'intervient pas dans la prise de décision proprement dite. La responsabilité de l'INERIS ne peut donc se substituer à celle du décideur.

Le destinataire utilisera les résultats inclus dans le présent rapport intégralement ou sinon de manière objective. Son utilisation sous forme d'extraits ou de notes de synthèse sera faite sous la seule et entière responsabilité du destinataire. Il en est de même pour toute modification qui y serait apportée.

L'INERIS dégage toute responsabilité pour chaque utilisation du rapport en dehors de la destination de la prestation.

	Rédaction	Vérification	Approbation
NOM	Aurélien GOUZY	Jean-Marc BRIGNON	Laurence ROUÏL
Qualité	Ingénieur de l'Unité Economie et Décision pour l'Environnement (EDEN) Direction des Risques Chroniques	Responsable de l'Unité Economie et Décision pour l'Environnement (EDEN) Direction des Risques Chroniques	Responsable du pôle Modélisation Environnementale et Décision (DECI) Direction des Risques Chroniques
Visa			

TABLE DES MATIÈRES

GLOSSAIRE 9

1. INTRODUCTION ET SYNTHESE 10

2. LES AMMONIUMS QUATERNAIRES 13

2.1 Généralités 13

2.1.1 Définition et caractéristiques chimiques 13

2.1.2 Réglementation 15

2.1.3 Classification et étiquetage 16

2.2 Production et utilisations 18

2.2.1 Production et vente 18

2.2.2 Secteurs d'utilisation 19

2.3 Perspectives de substitution ou de réduction 22

2.3.1 Préambule 22

2.3.2 Produits d'entretien écologiques et agents tensio-actifs 22

2.3.3 Alternatives végétales aux biocides 24

2.3.4 Quelques éléments économiques 25

2.3.4.1 Secteur des tensio-actifs 25

2.3.4.2 Secteur des biocides 26

3. LE TOLUENE ET SES DERIVES 28

3.1 Généralités 28

3.1.1 Définitions et caractéristiques chimiques 28

3.1.2 Réglementation 29

3.1.2.1 Textes relatifs aux COV et HAP 29

3.1.2.2 Textes spécifiques au toluène 30

3.1.3 Classification et étiquetage 30

3.2 Production et utilisations 32

3.2.1 Production et vente 32

3.2.1.1 Données économiques 32

3.2.1.2 Procédés de production 32

3.2.2 Secteurs d'utilisation 33

3.3 Perspectives de substitution ou de réduction 35

3.3.1 Le toluène commercial 35

3.3.1.1 Les Solvants 35
3.3.1.2 Le toluène, intermédiaire réactionnel 39
3.3.2 Le toluène en mélange dans les essences 40
3.3.3 Conclusion 41
4. LE N-HEXANE 43
4.1 Généralités 43
4.1.1 Définitions et caractéristiques chimiques 43
4.1.2 Réglementation 44
4.1.2.1 Textes généraux 44
4.1.2.2 Autres textes 44
4.1.3 Classification et étiquetage 45
4.1.4 Sources naturelles 46
4.2 Production et utilisations 47
4.2.1 Production et vente 47
4.2.2 Secteurs d'utilisation 48
4.3 Perspectives de substitution ou de réduction 50
4.4 Conclusion 53
5. LE 4-TERT-BUTYLPHENOL 54
5.1 Généralités 54
5.1.1 Définitions et caractéristiques chimiques 54
5.1.2 Réglementation 54
5.1.2.1 France et Union Européenne 54
5.1.2.2 Réglementation Extra-européenne 55
5.1.3 Classification et étiquetage 55
5.2 Production et utilisations 56
5.2.1 Production et vente 56
5.2.2 Secteurs d'utilisation 56
5.3 Perspectives de substitution ou de réduction 60
5.4 Conclusion 63
6. LES ETHERS DE GLYCOL 64
6.1 Généralités 64
6.1.1 Définitions et caractéristiques chimiques 64
6.1.2 Réglementation 67
6.1.3 Classification et étiquetage 69

6.2 Production et utilisations 71
6.2.1 Production et vente 72
6.2.2 Secteurs d'utilisation 73
6.2.2.1 Données économiques 76
6.2.2.2 Secteurs d'utilisation 76
6.3 Perspectives de substitution ou de réduction 81
6.3.1 Préambule 81
6.3.2 Ethers de glycol classés toxiques pour la reproduction 81
6.3.3 Ethers de glycol classés non toxiques pour la reproduction 82
6.3.4 Premiers états des lieux sur la substitution 83
6.3.5 Quelques éléments économiques 86
6.3.6 Conclusion 87

7. LE CHLOROACETAMIDE 90
7.1 Généralités 90
7.1.1 Définitions et caractéristiques chimiques 90
7.1.2 Réglementation 91
7.1.3 Classification et étiquetage 92
7.2 Production et utilisations 93
7.2.1 Production et vente 93
7.2.2 Secteurs d'utilisation 93
7.3 Perspectives de substitution ou de réduction 96
7.3.1 Préambule 96
7.3.2 Alternatives végétales aux biocides 96
7.3.3 Alternatives dans le secteur des cosmétiques 98
7.3.4 Quelques éléments économiques 98

8. CONCLUSION 99

9. BIBLIOGRAPHIE 100

10. ANNEXES 105
annexe 1 – liste des principales sources consultées concernant la substitution des ammoniums quaternaires 105
annexe 2 – liste des principales sources consultées concernant la substitution du chloroacetamide 106

GLOSSAIRE

ADEME	Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie
AFSSET	Agence Française de Sécurité Sanitaire de l'Environnement et du Travail
ANSES	Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail
ATSDR	Agency for Toxic Substances and Disease Registry
CETIM	Centre technique des industries mécaniques
CITEPA	Centre Interprofessionnel Technique d'Etudes de la Pollution Atmosphérique
CLP	Classification, Labelling, Packaging
COV	Composés organiques volatils
COVNM	Composés organiques volatils non méthaniques
HAP	Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques
IAR	Association Industries et Agro-ressources
INRS	Institut National de Recherche et de Sécurité
SGH	Globally Harmonised System

1. INTRODUCTION ET SYNTHESE

Un perturbateur endocrinien est, selon la définition de l'Union européenne[1], « une substance ou un mélange exogène altérant les fonctions du système endocrinien et induisant donc des effets nocifs sur la santé d'un organisme intact, de ses descendants ou sous-populations ». Depuis le début des années 1990, les perturbations endocriniennes sont au cœur des préoccupations de la communauté scientifique internationale. Les experts cherchent à mieux en connaître les dangers et à en évaluer les risques associés.

Cette étude porte sur une exploration préliminaire des principaux leviers d'action envisageables pour la réduction des risques liés à un ensemble de substances avec un effet perturbateur endocrinien avéré ou suspecté, dont la liste a été arrêtée avec le Ministère de l'Ecologie, du Développement Durable et de l'Energie. Ce travail concerne les substances ou groupes de substances suivants, chacun faisant l'objet d'un chapitre de ce rapport :

- la famille des ammoniums quaternaires ;
- le toluène et ses dérivés ;
- le n-hexane ;
- le 4-tert-butylphénol ;
- la famille des éthers de glycol ;
- le chloroacétamide.

En 2011, l'INERIS a entamé ce travail pluriannuel par une première étude ayant pour but de sélectionner les substances et secteurs d'activités qui feront l'année prochaine l'objet d'une étude approfondie de l'intérêt des mesures de gestion possibles (notamment compte-tenu de leurs coûts et leurs impacts sanitaires et, si cela est pertinent, sur les écosystèmes).

Les premières conclusions pouvant être retenues à l'aide des résultats obtenus montrent qu'il existe des usages (principalement destinés au grand public) pour lesquels la substitution pourrait être plus précisément étudiée, en focalisant les recherches sur les molécules les plus significatives lorsqu'une famille étendue est concernée (ce qui est le cas pour les ammoniums quaternaires et éthers de glycols) :

- Pour certains ammoniums quaternaires largement employés dans les domiciles privés et les établissements recevant du public à travers des détergents (agents tensio-actifs ou assouplissant) et des produits biocides (tels que les chlorures de benzalkonium ou de didecyldimethylammonium), et pour lesquels des substituts (comme les alkylglucosides (agro-tensioactif) ou des alternatives végétales aux biocides) seraient envisageables ;

[1] http://ec.europa.eu/environment/endocrine/index_en.htm

- Pour des utilisations du toluène en tant que solvant (peintures, encres…). En effet, des solutions telles que les produits contenant peu ou pas de COV (peinture à l'eau, désaromatisation du white-spirit…) ou des techniques sans solvants (peintures poudres, encres UV…) sont de plus en plus utilisées ;
- Pour certaines utilisations du n-hexane, notamment dans l'agroalimentaire (comme solvant d'extraction d'huiles végétales) mais également dans la formulation de certaines colles, et certains adhésifs. Certains leviers de substitution pour le toluène peuvent également se révéler pertinents pour le n-hexane notamment en ce qui concerne la substitution en tant que solvant organique dans les peintures ou les encres ;
- Pour le 4-tert-butylphénol, à la base de résines phénoliques largement employées dans des applications pour le grand public (colles, contact alimentaire). Son utilisation dans les résines époxydes (résines utilisées dans les réservoirs et conduites d'eau) et les articles en polycarbonates en contact avec les aliments peuvent également conduire à une exposition des consommateurs. On notera que ces applications (dans les résines époxydes et articles en polycarbonate) correspondent également à des utilisations du bisphénol A. Ainsi, les recherches de matériaux alternatifs dans le cadre de la problématique sur le bisphénol A seront également susceptibles d'apporter des solutions alternatives à l'emploi du 4-tert-butylphénol.

Il semblerait que les éthers de glycols classés reprotoxiques ne soient quasiment plus employés en France et ne sont donc pas prioritaires à étudier, d'autres substances de la famille l'étant encore largement. Les perspectives de substitution aux EGPHE, EGBE et DEGBE dans le secteur des peintures et coatings peuvent être un axe de travail intéressant étant donné les applications « grand public » des produits et les pistes alternatives déjà mises en évidence. De plus, deux de ces trois éthers de glycol (EGBE et DEGBE) sont parmi les éthers de glycol les plus utilisés pour l'usage solvant.

Le chloroacétamide dont les principaux usages recensés dans la littérature sont un emploi en tant que biocide (colles, revêtements, peintures) et en tant que conservateur (cosmétique…) semble comparativement moins employé et d'un moindre enjeu que ces autres substances.

Toutes ces informations sont synthétisées dans le Tableau 1 ci-après. De plus, un classement des domaines d'action est également proposé. On notera enfin que cette étude devra être complétée par des enquêtes auprès des professionnels concernant les faisabilités technique et économique des alternatives identifiées.

Tableau 1. Synthèse de l'étude.

Substance ou famille de substance	Ammoniums quaternaires (chlorures de benzalkonium et chlorures de didecyldimethylammonium)	Toluène	n-Hexane	4-tertbutylphénol	Ethers de glycol	Chloroacétamide
Classification CLP : reprotoxique	Non pour ceux cités au paragraphe 2.1.1. Liste non exhaustive	Oui	Oui	Pas de classification officielle mais substance candidate pour l'appellation « perturbateurs endocriniens » (cf. paragraphe 5.1.3)	Oui pour certains éthers de glycol. *Les éthers classés ne sont quasiment plus utilisés en France.*	Oui
Usages ciblés pour des actions futures	Détergents (agents tensio-actif/assouplissant) et produits biocides	Solvants (encres, peintures…)	Solvant d'extraction en agroalimentaire. *Subs. également utilisée en tant que solvant dans les encres, peintures…*	Monomère dans les résines phénoliques (colles, contacts alimentaires...)	Usage de l'EGPHE, EGBE et DEGBE (non classés) dans les peintures et coatings	Biocide ou conservateur. *Ne semble pas être très utilisé en France.*
Exposition liée à ces usages	Grand public et/ou professionnel	Grand public et/ou professionnel	Professionnels principalement *(15 000 salariés en France en moyenne annuelle ; estimation INRS)*	Grand public et/ou professionnel	Grand public et/ou professionnel	Exposition limitée du grand public et/ou des professionnels car très peu utilisé en France
Identification d'alternatives potentielles/ envisageables	Oui (alternatives non spécifiques aux ammoniums quaternaires)	Oui	Oui	Quelques alternatives potentielles. A approfondir.	Oui mais des discussions étaient en cours en 2007 concernant les substituts.	Oui (alternatives non spécifiques au chloroacétamide)
Niveau global d'intérêt pour l'étude des mesures de gestion	+++	++	+	+++	+++	0

2. LES AMMONIUMS QUATERNAIRES

2.1 GENERALITES

2.1.1 DEFINITION ET CARACTERISTIQUES CHIMIQUES

Les ammoniums quaternaires sont des composés dérivés de l'ammoniac et dans lesquels les 4 ions hydrogènes sont remplacés par des groupements « alkyle ». Leur formule générale est $NR4^+$ où R est un groupement alkyle (cf. Figure 1 ci-après).

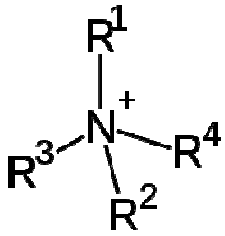


Figure 1. Ammonium quaternaire[2] (les groupes R peuvent être des groupes identiques ou différents alkyle ou aryle ; les groupes R peuvent également être connectés).

Les composés de l'ion ammonium quaternaire peuvent être utilisés dans de nombreuses applications : comme désinfectants, agents tensioactifs, adoucissants, agents antistatiques … (ces usages sont détaillés dans le paragraphe 2.2.2).

Il existe un très grand nombre de composés d'ammonium quaternaire, le Tableau 2 ci-après présente quelques exemples référencés sur le portail Substances Chimiques de l'INERIS[3] et sur le site de la Commission Européenne[4] (liste non exhaustive).

[2] http://en.wikipedia.org/wiki/Quaternary_ammonium_cation#cite_note-1.

[3] http://www.ineris.fr/substances/fr/.

[4] http://esis.jrc.ec.europa.eu/.

Tableau 2. Identification chimique de quelques composés de l'ion ammonium quaternaire (INERIS, 2011 ; Commission Européenne, 2009b).

Substance chimique	N° CAS	N° EINECS
composés de l'ion ammonium quaternaire, benzyl bis(alkyl de suif hydrogéné)méthyles, sels avec la montmorillonite	97952-68-6	308-361-9
composés de l'ion ammonium quaternaire, benzyl(alkyl de suif hydrogéné)diméthyles, chlorures, composés avec l'hectorite	71011-26-2	275-126-4
composés de l'ion ammonium quaternaire, benzyl(alkyl de suif hydrogéné)diméthyles, chlorures, composés avec la bentonite	71011-24-0	275-124-3
composés de l'ion ammonium quaternaire, benzyl(alkyl de suif hydrogéné)diméthyles, chlorures, composés avec la bentonite et les chlorures de bis(alkyl de suif hydrogéné)diméthylammonium	71011-25-1	275-125-9
composés de l'ion ammonium quaternaire, alkyl en C8-18 benzyl-diméthyle, chlorures	63449-41-2	264-151-6
composés de l'ion ammonium quaternaire, benzylalkyl en C12-18 diméthyles, chlorures	68391-01-5	269-919-4
composés de l'ion ammonium quaternaire, benzylalkyl en C10-22 diméthyles, sels avec la smectite	91080-56-7	293-551-3
composés de l'ion ammonium quaternaire, benzylalkyl en C16-18 diméthyles, sels avec la smectite	91080-57-8	293-552-9
composés de l'ion ammonium quaternaire, benzylbis(alkyl de suif hydrogéné)méthyles, chlorures, composés avec la bentonite	68153-30-0	268-875-3
composés de l'ion ammonium quaternaire, bis(alkyl de suif hydrogéné)diméthyles, chlorures	61789-80-8	-
composés de l'ion ammonium quaternaire, bis(alkyl de suif hydrogéné)diméthyles, chlorures, composés avec l'hectorite	71011-27-3	275-128-5
composés de l'ion ammonium quaternaire, bis(alkyl de suif hydrogéné)diméthyles, sels avec la bentonite	68953-58-2	273-219-4
composés de l'ion ammonium quaternaire, bis(alkyl de suif hydrogéné)diméthyles, sels avec la montmorillonite	68911-87-5	272-790-7
composés de l'ion ammonium quaternaire, dialkyl en C8-10 diméthyles, chlorures	68424-95-3	270-331-5
composés de l'ion ammonium quaternaire, dialkyl en C10-22 diméthyles, sels avec la smectite	91081-06-0	293-607-7
composés de l'ion ammonium quaternaire, diméthyldisuif alkyles, chlorures	68783-78-8	-
chlorure de didécyldiméthylammonium	7173-51-5	230-525-2

Les ammonium quaternaires (cations) qui composent une partie des catégories décrites ci-dessus ont comme formule générale $N^+R_1R_2R_3R_4$ où R_1, R_2, R_3 et R_4 sont des substitutions de l'atome d'azote présent sur l'ion quaternaire de la manière suivante: 1) methyl - 1 ou 2 substitutions ; 2) benzyl - 0 ou 1 substitution; 3) alkyl(C14-22) - 1, 2 ou 3 substitutions (INERIS, 2012).

Les argiles (anions) sont faits de silicone, hydrogène et oxygène (hectorite, montmorillonite, bentonite, et smectite) et sodium, lithium et magnésium (hectorite); sodium, calcium, aluminium et magnésium (montmorillonite et bentionite) ou aluminium (smectite) (INERIS, 2012).

2.1.2 REGLEMENTATION

Sans être exhaustifs, nous avons choisi de mettre en avant certains textes à portée réglementaire permettant de dresser un panorama préliminaire des usages et restrictions affectant cette famille de substances.

Cosmétiques

Certains composés de l'ion ammonium quaternaire sont inscrits dans la liste des substances que les produits cosmétiques ne peuvent contenir en dehors des restrictions et conditions prévues (**Directive 2003/15/CE du Parlement européen et du Conseil du 27 février 2003 modifiant la directive 76/768/CEE** du Conseil concernant le rapprochement des législations des États membres relatives aux produits cosmétiques) et en particulier pour les chlorures de benzalkonium.

Produits d'entretien

L'ÉCOLABEL[5] européen correspond au label écologique des pays membres de l'Union européenne institué par le règlement CEE n°880/92 du conseil du 23 mars 1992. Parmi les critères de ce label, les composés de l'ion ammonium quaternaire sont interdits dans les nettoyants universels et sanitaires, les détergents pour vaisselle à main et dans les détergents pour textiles (pour les sels d'ammonium quaternaires non biodégradables) (Eau et Rivières de Bretagne, 2008).

Produits Biocides et phytosanitaires

Certains composés de l'ion ammonium quaternaire sont concernés par les **décisions 2007/565/CE de la Commission du 14 août 2007 et 2007/597/CE de la Commission du 27 août 2007** qui interdisent de mise sur le marché et d'autorisation de certains produits biocides.

[5] http://ec.europa.eu/environment/ecolabel/

Le chlorure de didécyl-diméthylammonium a fait l'objet d'une évaluation afin de décider ou non de son inscription en tant que substance active sur l'annexe I de la directive 91/414/CEE (directive concernant la mise sur le marché des produits phytopharmaceutiques). La **Directive n° 2009/70/CE du 25/06/09** modifiant la directive 91/414/CEE du Conseil en vue d'y inscrire les substances actives difénacoum, chlorure de didécyl-diméthylammonium et soufre précise que pour cet ammonium quaternaire, seules les utilisations en tant que bactéricide, fongicide, herbicide et algicide sur des plantes ornementales situées à l'intérieur de bâtiments peuvent être autorisées.

2.1.3 CLASSIFICATION ET ETIQUETAGE

Le **règlement (CE) n°790/2009** de la Commission du 10 août 2009 modifiant le règlement dit CLP[6] (CE) n°1272/2008 du Parlement européen et du Conseil indique la réglementation relative à la classification, à l'étiquetage et à l'emballage de certains composés de l'ion ammonium quaternaire.

A titre d'exemple, la classification et l'étiquetage de certains composés sont présentés dans le Tableau 3. Ces informations relatives à la classification et l'étiquetage des ammoniums quaternaires non cités dans ce document sont disponibles sur le site de la Commission Européenne : http://esis.jrc.ec.europa.eu/index.php?PGM=cla.

[6] Le règlement (CE) n°1272/2008 du Parlement européen et du Conseil du 16 décembre 2008 dit CLP (L'acronyme « CLP » signifie en anglais, « Classification, Labelling, Packaging » c'est-à-dire « classification, étiquetage, emballage ».), modifie et abroge les directives 67/548/CEE et 1999/45/CE et modifie le règlement (CE) n°1907/2006. Ce texte européen définit les nouvelles règles en matière de classification, d'étiquetage et d'emballage des produits chimiques pour les secteurs du travail et de la consommation. Il s'agit du texte officiel de référence en Europe qui permet de mettre en application le SGH au sein de l'Union européenne dans ces secteurs.

Tableau 3. Informations relatives à la classification et à l'étiquetage et à l'emballage associées à certains composés d'ammonium quaternaire selon le règlement (CE) n°790/2009 de la commission du 10 ao ût 2009.

Substance	Classification	Etiquetage	
Identification chimique internationale Numéros CE / CAS	**Codes des mentions de danger**	**Code des pictogrammes mention d'avertissement**	**Code des mentions des dangers**
alkyl en C8-18 benzyl-diméthyle, chlorures 264-151-6/ 63449-41-2	H312 H302 H314 H400	GHS05 GHS07 GHS09 	H312 H302 H314 H400
chlorure de didécyldiméthylammonium 230-525-2 / 7173-51-5	H302 H314	GHS05 GHS07 GHS09 	H302 H314

Les Tableau 4 et Tableau 5 ci-après présentent la signification des codes de danger et des informations additionnelles d'après la Commission Européenne et la signification des pictogrammes du règlement CLP.

Tableau 4. Signification des codes de danger et des informations additionnelles associées aux certains composés d'ammonium quaternaire d'après la Commission Européenne (2009a).

Code de danger et information additionnelle	
H302	Nocif en cas d'ingestion.
H312	Nocif par contact cutané.
H314	Provoque des brûlures de la peau et des lésions oculaires graves.
H400	Très toxique pour les organismes aquatiques.

Tableau 5. Pictogramme du système SGH associées aux certains composés d'ammonium quaternaire (INRS, 2011b).

HSG05 : Corrosif Rend SGH07 facultatif	HSG07 : Toxique, irritant, sensibilisant, narcotique	HSG09 : Danger pour l'environnement

2.2 PRODUCTION ET UTILISATIONS

2.2.1 PRODUCTION ET VENTE

Les composés d'ammonium quaternaire sont obtenus par alkylation d'amines tertiaires. De façon générale, les amines tertiaires qui ont 1 ou 2 groupements alkyls longs sont utilisées comme composé de départ pour la synthèse des ammoniums quaternaires. Sur ces amines, on fait réagir un groupement alkyl plus court comme le chlorométhane, le chloroéthane, le bromoéthane ou le sulfate de diméthyle. On obtient ainsi les chlorures d'ammonium, des bromures d'ammonium correspondants. Ces réactions requièrent un solvant polaire (alcool) (Kosswig, 2000).

Dans le cas des chlorures d'alkyl, des températures entre 50 et 100 °C ainsi que des temps de réactions de plusieurs heures sont également requis. Le process peut être simplifié en effectuant la réaction sous pression et dans un excès d'agents alcalins (par exemple, dans un solvant de chlorure de méthyle) (Kosswig, 2000).

Les chlorures de benzyles réagissent facilement comme agent d'alkylation. A titre d'exemple, précisons que le désinfectant Zephirol est obtenu par addition au dodécyldimethylamine (cf. Figure 2 ci-après).

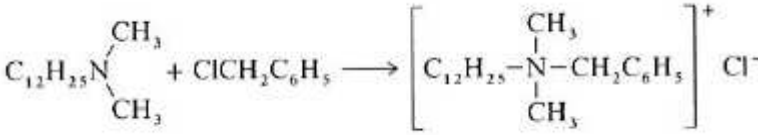


Figure 2. Synthèse du Zephirol (Kosswig, 2000).

Une autre méthode de synthèse est la réaction entre une amine tertiaire, l'oxyde d'éthylène et de l'eau et en absence de catalyseur (cf. Figure 3 ci-après).

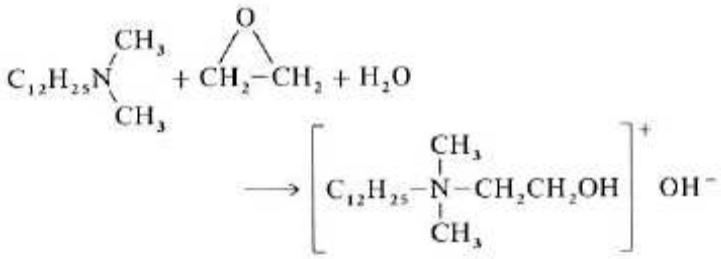


Figure 3. Réaction de synthèse des composés d'ammonium quaternaire (Kosswig, 2000).

Pour des applications particulières, les composés quaternaires peuvent également être obtenus à partir de dérivés d'acides gras comme les amides de diamines ($RCONHCH_2CH_2N(CH_3)_2$) ou des esters de triéthanolamines ($RCOOCH_2CH_2N(CH_2CH_2OH)_2$) (Kosswig, 2000).

Un autre groupe d'amines, approprié pour la quaternisation, est obtenu par hydrogénation de propionitriles substitués, lesquels sont formés par addition d'amines ou d'alcools gras à l'acrylonitrile : $ROCH_2CH_2CH_2NH_2$ et $RNHCH_2CH_2CH_2NH_2$ (Kosswig, 2000).

Production en France :

Parmi les adhérents de l'ASPA (Syndicat national des fabricants d'agents de surface et de produits auxiliaires industriels), il est répertorié un producteur d'ammonium quaternaire dont l'usine est localisée à Grenoble, un autre dans le Nord de la France et un troisième acteur sur le territoire français.

2.2.2 SECTEURS D'UTILISATION

En 2004, la consommation mondiale annuelle de composés d'ammonium quaternaire était de 500 000 tonnes (CESIO, 2004 cité par Ismail *et al.*, 2010) avec une tendance à la hausse.

Les composés d'ammonium quaternaire sont largement utilisés dans un grand nombre de produits (Ismail *et al.*, 2010) :

- domestiques et industriels ;
- agricoles ;
- pharmaceutiques (traitement des infections mineures de l'œil, la bouche et la gorge et en tant que conservateur dans les préparations à usage externe ; INCHEM, 1999);
- cosmétiques.

On peut également, les retrouver dans (Ismail *et al.*, 2010) :

- des tensioactifs (Ils sont fortement adsorbés par de nombreuses substances. La charge positive confère des propriétés antistatiques à la laine, au coton et autres fibres cellulosiques ainsi que certaines fibres synthétiques ; INCHEM, 1999);
- des émulsifiants ;
- les assouplissants ;
- des désinfectants ;
- des pesticides ;
- des inhibiteurs de corrosion.

Dans les documents BREF (documents de référence sur les meilleures techniques disponibles - http://eippcb.jrc.es/reference/), les composés d'ammonium quaternaire sont cités en tant que :

- colorant (additif donnant au papier une certaine couleur et/ou un certain degré de blanc) dans l'industrie du papier (Commission Européenne, 2001b) ;
- biocide dans l'industrie du papier, du cuir et de l'abattage / équarrissage ainsi que dans les systèmes de refroidissements industriels (Commission Européenne, 2001b ; Commission Européenne, 2003b ; Commission Européenne, 2005 ; Commission Européenne, 2001a) ;
- tensio-actif dans l'industrie du papier et du textile (Commission Européenne, 2001b ; Commission Européenne, 2003c) ;
- tensio-actif, agent complexant et comme bactéricide dans l'industrie du cuir (Commission Européenne, 2003b) ;
- fixateur cationique dans l'industrie du textile (Commission Européenne, 2003c) ;
- produit fixateur de teinture, agent d'unisson, antistatique, adoucissant dans l'industrie du textile (Commission Européenne, 2003c).

Le Syndicat ASPA contacté pour cette étude a confirmé les usages des ammoniums quaternaires en tant que bactéricide, additif textile et dans les émulsions bitume (ASPA, 2011).

L'INRS détaille deux grandes familles d'ammonium quaternaire :

- les chlorures d'alkyldiméthylbenzylamminium ;
- les chlorures de didecyldimethylammonium.

Les usages de ces composés d'ammonium quaternaire sont détaillés ci-après.

o Chlorure de benzalkonium / chlorures d'alkyldiméthylbenzylamminium

Le chlorure de benzalkonium (CAS : 8001-54-5) est un mélange de chlorures d'alkyldiméthylbenzylamminium de formule générale $[C_6H_5\text{-}CH_2\text{-}N+(CH_3)_2\text{-}R]Cl^-$ où R représente des radicaux alkyl de C_8 à C_{18}. Sa composition dépend du procédé de fabrication, notamment de la composition de l'amine tertiaire de départ (INRS, 2005d).

Les principaux composés de la famille de ces chlorures d'ammonium quaternaires sont présentés dans la fiche toxicologique n°253 rédigée par l'INRS (INRS, 2005d).

Les utilisations du chlorure de benzalkonium sont essentiellement liées à ses propriétés tensio-active et de biocide (bactéricide, fongicide, algicide, bactériostatique) selon l'INRS (2005d) :

- Désinfectant, spermicide, virucide dans l'industrie pharmaceutique ;
- Désinfectant, agent de nettoyage ménager et industriel à action désinfectante (notamment industrie alimentaire et milieu hospitalier …) ;
- Biocide et algicide pour piscines et réservoirs ou circuits d'eau ;
- Agent pour le traitement anti-mousse des toitures, terrasses, dallages ou courts de tennis ;
- Agent tensio-actif cationique ;
- Assouplissant des fibres synthétiques, coton, laine, fibres cellulosiques ;
- Agent de dispersion de pigments ;
- Additifs adoucissant pour produits capillaires (industrie cosmétique).

La teneur en chlorure de benzalkonium dans les produits peut varier de 0,005 % à 25 % ou plus dans les produits concentrés (INRS, 2005d).

Au moment de la rédaction de cette fiche, le chlorure de benzalkonium est identifié dans 6 produits cosmétiques sur les 1411 produits répertoriés dans une base de données non-officielle : Le Flacon (http://leflacon.free.fr/ingredient.php?fiche=957).

On notera que l'US EPA confirme, dans son rapport datant de 2006b, les usages cités précédemment de cette famille d'ammonium quaternaire.

o chlorures de didecyldimethylammonium

Le chlorure de didecyldimethylammonium est un biocide utilisé pour combattre des algues, des bactéries, des champignons ou des mollusques aux endroits suivants (US EPA, 2006a ; Santé Canada, 2009) :

- surfaces dures d'intérieur (par exemple, planchers, murs, comptoirs) ;
- autres surfaces d'intérieur (par exemple, tapis, buanderies) ;
- liquides de procédés industriels (par exemple, circuits ouverts ou fermés de refroidissement d'eau et dispositifs d'évacuation de l'eau injectée ou de l'eau salée dans les puits de pétrole) ;
- bois.

D'après la responsable de la Business Unit de Brenntag Spécialités[7], qui confirme ces usages en Europe et en France, le chlorure de didecyldiméthylammonium peut également être utilisé comme agent anti-statique dans les produits de nettoyage pour carrosseries des automobiles.

[7] Brenntag Spécialités est un distributeur de spécialités chimiques européen.

Remarque : Selon une étude américaine (Maher, 2008), deux produits chimiques largement utilisés dans les produits de nettoyage pour les maisons, les bureaux et les hôpitaux pourraient provoquer des malformations congénitales et des problèmes de fertilité chez les souris. Ces deux produits sont des ammoniums quaternaires :

- les chlorures d'alkyldiméthylbenzylamminium ;
- les chlorures de didecyldimethylammonium.

2.3 PERSPECTIVES DE SUBSTITUTION OU DE REDUCTION

2.3.1 PREAMBULE

Dans cette partie concernant les substitutions, nous nous sommes concentrés dans un premier temps sur les familles de substances identifiées ci-dessus (voir paragraphe 2.2.2) et donc sur leurs principaux usages (biocide et tensioactif).

Au vu du peu d'informations identifiées sur la substitution de ces ammoniums quaternaires sur les sites consultés et listés en annexe, nous présentons, ici, différentes alternatives non spécifiques à ces familles mais liées aux secteurs d'activité dans lesquels ces substances sont employées. Afin d'approfondir ces premières pistes évoquées, il semble incontournable de mener des enquêtes/ interviews auprès des professionnels des secteurs industriels concernés pour cibler au mieux les problématiques liées aux ammoniums quaternaires. Ces études de filières permettront, ainsi d'élargir ou de réduire la liste des ammoniums quaternaires pour lesquelles il semble réalisable d'entreprendre une démarche de substitution.

2.3.2 PRODUITS D'ENTRETIEN ECOLOGIQUES ET AGENTS TENSIO-ACTIFS

L'association Eau et Rivières de Bretagne a édité un guide technique à l'usage des collectivités « utiliser des produits d'entretien écologiques : un atout pour la santé et l'environnement » (Eau et Rivières de Bretagne, 2008). Selon cette source, il existe actuellement des produits d'entretien écologiques de performance équivalente aux produits classiques, mais dont l'impact est moindre à la fois sur la santé et sur l'environnement.

Par exemple, concernant les tensioactifs, ceux à base végétal sont conseillés par rapport à ceux à base pétrochimique tels que les ammoniums quaternaires. Ce guide conseille également une liste de produits d'entretien (nettoyants multi-usages ; nettoyants pour vitres ; lessives ; nettoyants sanitaires ; gels WC ; produits vaisselle main ; produits pour lave-vaisselle ; dégraissants alimentaires).

Les principales familles d'agro-tensioactifs ont été recensées et sont présentées dans le Tableau 6 ci-après (IAR, 2009).

Tableau 6. Principales familles d'agro-tensioactifs (IAR, 2009).

Agro-tensioactifs	Secteur d'utilisation	Commentaires
Les esters de sorbitan ou mannitan	Utilisés en cosmétiques et en santé animale (vaccination)	-
Les alkylpolyglucosides (APG)	Utilisés en tant qu'agents moussants ou comme émulsifiants, co-tensioactifs en détergence (produit vaisselle), tensioactifs doux pour les soins corporels (crème, gels douches), nettoyants et agents mouillants pour les produits phytosanitaires	Principaux producteurs : Cognis, Seppic, BASF…
Les sucro-esters	Utilisés dans le domaine de l'agro-alimentaire et de la cosmétique. Certains sucro-esters présentent des propriétés antimicrobiennes et bactériostatiques	Principaux producteurs : La stéarinerie Dubois, MCF, DSK, Croda, Sistrena, SKW…
Les esters de polyglycérol	Utilisés notamment dans l'industrie agro-alimentaire et la cosmétique	Solvay commercialise une gamme de di à poly-4-glycérol.
Les glucamides	Utilisés majoritairement en détergence	-
Les alcools gras et esters gras éthoxylés	Ceux sont d'excellents détergents même à basse température. Ils sont également utilisés dans la formulation de crèmes et dans l'industrie textile.	-
Agro-tensioactif à partir d'hydrolysats d'inuline (polymères de fructose) et de chaînes alkyles	Utilisés dans les cosmétiques, peintures, vernis, produits pharmaceutiques	Gamme INUTEC de Beneo orafti (en France : Lavollée Chimie)
Les lipo-aminoacides	Utilisés en cosmétiques (gels douches, shampoings…)	Protéol de Seppic
Les phospholipides (extraits des huiles de soja, colza, tournesol, œuf)	Les lécithines sont utilisés comme émulsifiants dans l'industrie alimentaire par exemple	Distributeur : Henry Franc
Les alpha Sulfonyl-méthyl-esters	100 % biodégradables et disposant d'un fort pouvoir détergent.	

On notera que le 1,6-dimethylhexanedioate (qui était un composé d'ammonium quaternaire très utilisé en tant qu'assouplissant) a été remplacé par des composés moins toxiques : des esters quaternaires (composés biodégradables rapidement). Ces substances sont obtenues à partir des acides gras, le triéthylamine ou le N-méthyldiéthanolamine et sulfate de diméthyle (Kosswig, 2000).

2.3.3 ALTERNATIVES VEGETALES AUX BIOCIDES

Il existe actuellement des alternatives végétales aux biocides (IAR, 2010). Ces alternatives sont présentées dans le Tableau 7 ci-après.

Tableau 7. Alternatives végétales aux biocides (IAR, 2010).

Biocides végétaux	Secteur d'utilisation	Commentaires
Les antibactériens végétaux		
Le monolaurate de glycérol (produit à partir d'acide gras et de glycérol)	Surfactant non ionique notamment utilisé en cosmétique et référencé comme émulsifiant	Sociétés Oleon et Mosselman
L'huile de Neem (extrait de l'argousier).	Cette substance possède un large spectre d'application : bactéricide, fongicide et insecticide (interdit en France comme produit phytopharmaceutique) et est utilisée pour le traitement des fibres en cosmétique	Société Proneem
Les flavonoïdes, les huiles essentielles, les vitamines	Certaines vitamines et flavonoïdes se révèlent de bons antibactériens.	-
Les inhibiteurs de métabolisme d'origine végétale		
Les huiles essentielles	Elles inhibent le développement des bactéries, des moisissures et des levures. Les principaux inconvénients restent leur coût et leurs spectres d'action plus restreints ainsi que des problèmes d'allergie et d'odeurs. Les plus connues sont les extraits de pépins de pamplemousse, de raisins ou l'huile essentielle d'arbre à thé	-
Les acides organiques	En abaissant le pH du milieu, ils se révèlent comme de bons fongicides mais une faible efficacité bactéricide. Parmi eux, l'acide déhydroacétique (application cosmétique et détergence), l'acide propionique (détergence), l'acide laurique, l'acide lactique, l'acide sorbique …	Société Bio-AntiBact
Les chélatants	Ils inhibent le développement bactérien grâce à la complexation des métaux nécessaires aux enzymes bactériennes. Le gluconolactone se présente comme un substitut végétal de l'EDTA en cosmétique	Sociétés Roquette et Lonza
Les alcools comme l'éthanol ou l'isopropanol	Ils empêchent le développement microbien	Société Gojo qui fabrique un désinfectant pour les mains à partir de bioéthanol

Biocides végétaux	Secteur d'utilisation	Commentaires
Les batériostatiques végétaux		
Les batériostatiques végétaux	Les agents bactériostatiques ont pour rôle de suspendre la prolifération bactérienne. Le glycéryl caprylate (produits à partir d'acides gras) est utilisé en cosmétiques	Société Oleon et Dr Staetmans

En raison de ses propriétés anti-bactériennes, le cuivre est également utilisé dans des applications allant des produits antiseptiques et antifongiques, au matériel médical et aux produits d'hygiène buccale de l'industrie pharmaceutique, ainsi que dans d'autres applications, telles que les systèmes de distribution d'eau, de ventilation et de climatisation[8].

2.3.4 QUELQUES ELEMENTS ECONOMIQUES

Dans ce paragraphe, nous avons reporté quelques informations économiques concernant les ammoniums quaternaires et certaines substances chimiques identifiées comme alternative potentielle dans différentes applications évoquées ci-dessus.

2.3.4.1 SECTEUR DES TENSIO-ACTIFS

Concernant les agro-tensioactifs, le pôle IAR a réalisé une étude comparative des prix (IAR, 2009).

Le prix moyen d'un tensioactif est de 1 à 1,5 euro/kg (pour plus de 90 % du marché). Dans le domaine de la détergence, ce prix varie entre 0,6 et 0,8 euro/kg et sur certains marchés plus spécifiques entre 3 et 4 euros/kg.

Les auteurs du document ont également reporté sur un graphique le prix des tensio-actifs (euro/kg) en fonction des quantités mondiales consommées (milliers de tonnes). Ce graphique est reporté sur la Figure 4 ci-après.

[8] http://www.eurocopper.org/cuivre/index.html et http://antimicrobialcopper.com/

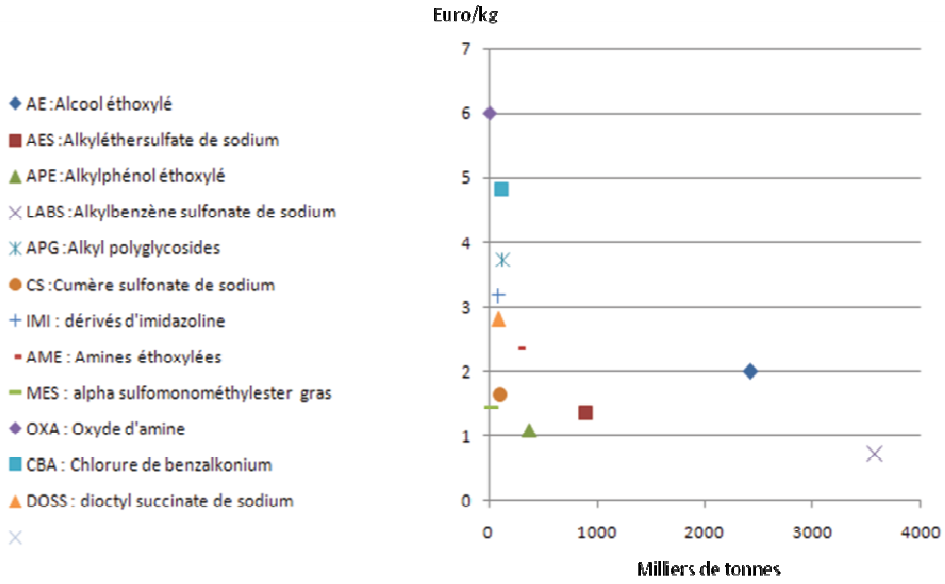


Figure 4. Prix des tensioactifs (euros/kg) en fonction des quantités mondiales consommées (milliers de tonnes) (IAR, 2009).

D'après cette étude, le chlorure de benzalkonium est parmi les tensioactifs les plus onéreux et certains agro-tensioactifs comme les alkylpolyglucosides sont jusqu'à deux fois moins chers.

Néanmoins, nous n'avons pas d'information sur les quantités de substance alternative nécessaire dans les différents process. Sans cette donnée, il n'est pas possible de juger de la facilité ou non de substituer les ammoniums quaternaires du point économique aussi bien que technique. Seule une enquête auprès des différents acteurs du secteur nous permettrait d'évaluer le cout et la faisabilité des alternatives aux ammoniums quaternaires en tant que tensio-actifs.

2.3.4.2 SECTEUR DES BIOCIDES

Concernant le secteur des biocides, les quelques éléments économiques recueillis sont présentés dans le Tableau 8 ci-après.

Tableau 8. Prix de certains ammoniums quaternaires et substances identifiées comme alternatives dans le domaine des biocides.

Substance	Prix	Source
Chlorure de benzalkonium	2 680 – 2 880 $ / tonne	Site internet commercial[9]
Chlorure de didecyldiméthylammonium	1 100 – 1 110 $ / tonne	Site internet commercial[9]
Agro-biocides		
Monolaurate de glycérol	3 000 – 8 800 $ / tonne	Site internet commercial[9]
Huile de Neem	2 – 3,9 $ / litre	Site internet commercial[9]

[9] Etude de prix réalisée d'après les offres proposées sur le site http://french.alibaba.com/.

Substance	Prix	Source
Acide déhydroacétique	500 – 2 000 $ / tonne	Site internet commercial[10] catégorie comestible acide déhydroacétique 99%
Acide sorbique	3800 - 4400 $ / tonne	Site internet commercial[10]
Ethanol	1230-1400 euros/tonne	Juillet 2011 ; ICIS, 2012c
Isopropanol	780 – 820 euros/tonne	Juillet 2011 ; ICIS, 2012a

[10] Etude de prix réalisée d'après les offres proposées sur le site http://french.alibaba.com/.

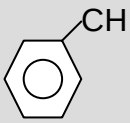
3. LE TOLUENE ET SES DERIVES

3.1 GENERALITES

3.1.1 DEFINITIONS ET CARACTERISTIQUES CHIMIQUES

Le Tableau 9 ci-dessous présente les caractéristiques générales du toluène.

Tableau 9. Caractéristiques générales du toluène (Commission Européenne, 2003d).

Substance	N° CAS	N° EINECS	Synonymes	Forme physique (*)
Toluène $C_6H_5CH_3$ 	108-88-3	203-625-9	Methylbenzene Phenyl methane Toluol Methyl benzol Methacide	liquide

(*) dans les conditions ambiantes habituelles

Le toluène est un composé de la famille des hydrocarbures aromatiques issus des matières fossiles. Sa forme simple en fait une des molécules de base de la chimie et de la pétrochimie. Il se présente sous la forme d'un liquide volatil et fait donc partie de la famille des composés organiques volatils (COV).

Cette substance est principalement utilisée comme intermédiaire réactionnel mais également en tant que solvant. Ces usages sont détaillés au paragraphe 3.2.2.

Remarque : Toluène et dérivés

Parmi les principales substances chimiques dérivées du toluène, à savoir le benzène, le diisocyanate de toluène et le phénol (voir paragraphe 3.2.2), on notera que :

- le benzène, selon l'INRS (2011a), renferme moins de 0,1 % de toluène en tant qu'impuretés ;
- le toluène intervient lors de la première étape de synthèse du diisocyanate et ne se retrouve pas ou en quantité infime dans le produit final (nitration du toluène ; Commission Européenne, 2003d);
- la synthèse de phénol employant du toluène est la méthode DOW qui consiste à oxyder le toluène pour former de l'oxyde benzoïque puis à procéder à une décarboxylation oxydante (INERIS, 2005).

On peut donc penser que dans ce contexte, l'exposition du public au toluène via ses dérivés est faible. Ainsi, les dérivés ne seront pas traités dans ce document.

3.1.2 REGLEMENTATION

Sans être exhaustifs, nous avons choisi de mettre en avant certains textes à portée réglementaire permettant de dresser un panorama préliminaire des usages et restrictions affectant cette substance.

3.1.2.1 TEXTES RELATIFS AUX COV ET HAP

Le toluène étant un COV, son utilisation est soumise à la **directive 1999/13/CE** qui vise à réduire les plafonds d'émissions de COV émis par chaque état membre en Europe. Cette directive est complétée par la **directive 94/63/CEE** du 20 décembre 1994 relative à la lutte contre les émissions de composés organiques volatils (COV) résultant du stockage de l'essence et de sa distribution des terminaux aux stations-service.

Le **décret n°2007-1467 du 12/10/07** relatif au livre V de la partie réglementaire du code de l'environnement précise que « un programme national d'action destiné à prévenir, réduire ou éliminer la pollution des eaux de surface, des eaux de transition et des eaux marines intérieures et territoriales par les substances (dont le toluène) est approuvé par le ministre chargé de l'environnement ».

Dans ce cadre, la **décision 2009/544/CE** de la Commission du 13 août 2008 établissant des critères écologiques pour l'attribution du label écologique communautaire aux peintures et vernis d'intérieur fixe une teneur en COV à ne pas dépasser suivant le type de peinture (à titre d'exemple, une valeur limite en COV de 15 g/L avec eau est donnée pour les peintures d'intérieur mates (murs/plafonds)). Il en va de même pour la **décision 2009/543/CE** qui concernent les peintures et vernis d'extérieur (à titre d'exemple, une valeur limite en COV de 90 g/L avec eau est donnée pour les vernis et lasures extérieure pour finitions, y compris lasures opaques).

Le toluène est également concerné par la **Directive n° 98/70/CE du 13/10/98** concernant la qualité de l'essence et des carburants diesel et modifiant la directive 93/12/CEE du Conseil, directive limitant la composition des carburants en hydrocarbures aromatiques. Ainsi, parmi les spécificités environnementales applicables aux carburants sur le marché destinés aux véhicules équipés de moteur à allumage commandé, la valeur limite maximale pour les hydrocarbures aromatiques est de 35 %.

On notera l'existence :

- de valeurs limites d'exposition professionnelle pour le toluène ;
- d'une concentration en toluène recommandée vis-à-vis de la santé humaine, définie par l'OMS ;
- d'une norme de qualité environnementale dans les eaux.

3.1.2.2 TEXTES SPECIFIQUES AU TOLUENE

Dans les adhésifs ou dans les peintures en spray destinés au marché grand public, la concentration maximale de toluène (en tant que substance ou dans un mélange) est fixée à 0,1 % en poids (Annexe XVII du Règlement REACh, telle que mise à jour par le Règlement No 552/2009 du 22 Juin 2009).

3.1.3 CLASSIFICATION ET ETIQUETAGE

Le **règlement (CE) n°790/2009** de la Commission du 10 août 2009 modifiant le règlement dit CLP[11] (CE) n°1272/2008 du Parlement européen et du Conseil indique la réglementation relative à la classification, à l'étiquetage et à l'emballage du toluène.

Les données présentées dans le Tableau 10 ci-après sont relatives à la classification, à l'étiquetage et à l'emballage du toluène.

Tableau 10. Informations relatives à la classification et à l'étiquetage et à l'emballage du toluène selon le règlement (CE) n°79 0/2009 de la commission du 10 août 2009.

Substance	Classification	Etiquetage	
Identification chimique internationale Numéros CE Numéros CAS	**Codes des mentions de danger**	**Code des pictogrammes mention d'avertissement**	**Code des mentions des dangers**
Toluène; 203-625-9 108-88-3	H225 H361d H304 H373 H315 H336	SGH02 SGH08 SGH07 	H225 H361d H304 H373 H315 H336

[11] Le règlement (CE) n°1272/2008 du Parlement européen et du Conseil du 16 décembre 2008 dit CLP (L'acronyme « CLP » signifie en anglais, « Classification, Labelling, Packaging » c'est-à-dire « classification, étiquetage, emballage ».), modifie et abroge les directives 67/548/CEE et 1999/45/CE et modifie le règlement (CE) n°1907/2006. Ce texte européen définit les nouvelles règles en matière de classification, d'étiquetage et d'emballage des produits chimiques pour les secteurs du travail et de la consommation. Il s'agit du texte officiel de référence en Europe qui permet de mettre en application le SGH au sein de l'Union européenne dans ces secteurs.

Les Tableau 11 et Tableau 12 ci-après présentent la signification des codes de danger et des Informations additionnelles d'après la commission européenne et la signification des pictogrammes du règlement CLP.

Tableau 11. Signification des codes de danger et des Informations additionnelles pour le toluène d'après la Commission Européenne (2009a).

Code de danger et information additionnelle	
H225	Liquide et vapeurs très inflammables.
H361d	**Susceptible de nuire au fœtus.**
H304	Peut être mortel en cas d'ingestion et de pénétration dans les voies respiratoires.
H373	Risque présumé d'effets graves pour les organes à la suite d'expositions répétées ou d'une exposition prolongée.
H315	Provoque une irritation cutanée.
H336	Peut provoquer somnolence ou vertiges.

Tableau 12. Pictogramme du système SGH pour le toluène.

SGH02 : Inflammable	SGH08 : sensibilisant, mutagène, cancérogène, reprotoxique Rend SGH07 facultatif	SGH07 : Toxique, irritant, sensibilisant, narcotique

Bien que le toluène n'appartienne pas à la liste des substances prioritaires définies par la Communauté Européenne dans le cadre de la Stratégie communautaire concernant les perturbateurs endocriniens, cette substance est toutefois classée comme susceptible de nuire au fœtus dans le cadre de la classification CLP[12].

[12] Règlement (CE) n°1272/2008 dit « CLP » pour la classification, l'étiquetage et l'emballage des substances et des mélanges dangereux.

3.2 PRODUCTION ET UTILISATIONS

3.2.1 PRODUCTION ET VENTE

3.2.1.1 DONNEES ECONOMIQUES

En 2003, il existait trois sites de production en France, situés à Berre, Feyzin et Gonfreville l'Orcher (Commission Européenne, 2003a). Parmi ces trois sites, deux (Feyzin et Gonfreville l'Orcher) appartenaient au groupe Total, principal producteur de toluène en France. Le groupe Shell produisait le toluène dans sa raffinerie de l'étang de Berre. Actuellement, le groupe Shell ne produit plus de toluène en France[13]. En 2007, le site de Gonfreville (Total Petrochemicals) a produit 27 800 tonnes de toluène[14].

Selon (SESSI, 2008), la production française de toluène commercial est restée relativement stable voire en légère hausse ces dernières années. Ainsi, en 2006, cette production s'établissait à 164 000 tonnes, alors qu'elle était en 2001 de 134 000 tonnes.

De plus, selon la Commission Européenne (2003c), l'Union Européenne produisait dans les années 1995-1997 chaque année près de 16,75 millions de tonnes de toluène dont 14 millions de tonnes sous forme de mélange incorporés à l'essence et 2,75 millions sous forme de toluène commercial.

Le prix moyen du toluène en France était en 2004 de 380 €.t^{-1}, représentant une vente de 51 millions d'Euros[15]. Le toluène étant un produit dérivé du pétrole, son prix dépend entre autres facteurs, du prix de cette matière première, ainsi que de l'accroissement de la demande et des capacités de raffinage. Ainsi, selon les chiffres du commerce extérieur, le prix du toluène a augmenté de 30 % entre 2003 et 2005 (Direction générale des douanes, 2005).

3.2.1.2 PROCEDES DE PRODUCTION

Le toluène est issu de la transformation de matières premières fossiles (pétrole, gaz et charbon). Il est produit en mélange avec d'autres substances (benzène, xylènes…) à la suite de différents procédés pétrochimiques tels que le reformage catalytique, le vapocraquage et la désalkylation (Commission Européenne, 2003d).

A la suite des opérations pétrochimiques, les fractions de mélange les plus riches en toluène vont être distillées et purifiées pour obtenir du toluène commercial pur à 99 %.

[13] http://www.shell.com/home/content/chemicals/products_services/our_products/aromatics/toluene/manufacturing_locations/

[14] http://www.societechimiquedefrance.fr/extras/Donnees/orga/benzene/texbenz.htm

[15] http://www.insee.fr/sessi/panorama/pano05/so_pano05.htm

3.2.2 SECTEURS D'UTILISATION

Le toluène commercial a de multiples applications. Celles-ci sont détaillées dans le Tableau 13 (Commission Européenne, 2003d).

Tableau 13. Répartition des principales applications du toluène commercial.

Utilisation		Pourcentage
Intermédiaire réactionnel	Synthèse de Benzène	32 %
	Produits de dismutation[16] du toluène (formation de composés en C_6, C_8 ou C_9)	16 %
	Synthèse de Diisocyanate de toluène	11 %
	Synthèse de Phénol	7 %
	Synthèse de Nitrotoluène/Caprolactam/Phtalates	2 %
Solvant		19 %
Adjuvant pour carburant diesel		3 %
Divers		10 %

Ainsi, on peut constater que le toluène est principalement utilisé en tant qu'intermédiaire réactionnel (à 68 %) puis en tant que solvant (19 %).

A l'échelle de l'Union Européenne, on va donc retrouver le toluène commercial dans un grand nombre d'industries (cf. Tableau 14 ci-après, Commission Européenne, 2003d) :

Tableau 14. Utilisations industrielles du toluène commercial en Europe (chiffres datant de 1997 et 1999).

Catégorie d'industrie	Utilisation	Quantité (kT/an)
Industrie Chimique	Intermédiaire réactionnel	1 945
	Solvant	200
	Agent d'extraction	150
Industrie pétrochimique	Solvant	161
Industrie des polymères	Régulateur de polymérisation	113
Industrie agrochimique	Intermédiaire réactionnel	8
Biens de consommation	Solvant	8
Industrie électronique	Solvant	0.2
Industrie du textile	Gommage des tissus	0.1
Peinture	Solvant	90

[16] La dismutation est une réaction d'oxydo-réduction dans laquelle une espèce chimique joue à la fois le rôle d'oxydant et de réducteur.

Catégorie d'industrie	Utilisation	Quantité (kT/an)
Impression	Solvant	15
Total		2 690

On notera que le toluène est également recensé comme solvant de substitution à certains amides (diméthylformamide ou dans une moindre mesure, le N,N-diméthylacétamide) utilisé comme solvant de nettoyage ou de dilution (INRS, 2010f).

Les utilisations du toluène en tant que solvant, à l'échelle française, sont présentées dans le Tableau 15 ci-après (INRS, 2005e).

Tableau 15. Répartition des utilisations de toluène en tant que solvant (chiffres datant de 2004).

	En tant que composant d'un solvant	utilisé en tant que solvant			
Secteur	Secteur des peintures, vernis, encre	peinture	Fabrication d'articles divers en matières plastiques	Fabrication de meubles meublants[17]	Fabrication de meubles de cuisine
Pourcentage (%)	25	15	35	4,5	20,5

A noter que ces pourcentages sont calculés sur la base de la quantité de toluène totale utilisée dans les domaines des solvants, c'est-à-dire pour l'année 2004, environ 18 000 tonnes.

De plus, le toluène est un des principaux additifs des essences sans plomb. Il a été massivement incorporé à l'essence au milieu des années 80 pour remplacer le tétraméthyle de plomb : il sert à améliorer l'indice d'octane. Ainsi, selon différentes sources citées par la Commission Européenne (2003d), on considère qu'en moyenne, les essences contiennent 8,6 % de toluène. Avec une consommation d'essence de 11 675 kt par an (CPDP, 2005), en 2004, en France, la consommation de toluène dans les essences s'élevait environ à 1 million de tonnes. Toutefois ces dernières années, de nouvelles réglementations[18] ont pu faire évoluer ce pourcentage.

[17] Les meubles meublants sont les meubles destinés à l'usage et à l'ornement des appartements.

[18] Directive 98/70/CE sur la composition des carburants en Europe.

3.3 PERSPECTIVES DE SUBSTITUTION OU DE REDUCTION

3.3.1 LE TOLUENE COMMERCIAL

3.3.1.1 LES SOLVANTS

De façon générale, le meilleur moyen pour réduire les rejets de COV et donc de toluène est de limiter avant tout son utilisation et donc d'agir à la source de la pollution. Pour cela plusieurs solutions sont envisageables, lorsque le toluène est, en particulier, employé comme solvant (ADEME, 2004).

Il est tout d'abord important de développer des bonnes pratiques au sein des unités utilisant des solvants (ADEME, 2004) :

- Sensibilisation et formation du personnel vis à vis de la pollution des COV ;
- Bon entretien des équipements ;
- Confinement des machines pour organiser des circuits fermés ;
- Optimisation des rendements des procédés de nettoyage (rinçage à contre courant) utilisant les solvants ;
- Récupération et recyclage des solvants dans les procédés chimiques.

Le Tableau 16 suivant fournit des exemples de produits de substitution pour certaines activités qui pourraient limiter l'usage du toluène :

Tableau 16. Produits de substitution ne nécessitant pas l'usage de solvants organiques en peinture (xylène, toluène, éthylbenzène…) selon ADEME, 2004.

	Produits de substitution	Avantages	Inconvénients
Revêtement	Peinture à haut extrait sec (peinture nécessitant moins de solvant)	Pas ou peu de modification de procédé.	Nettoyage des matériels à base de solvants Séchage plus long Coulures plus importantes
	Peinture en phase aqueuse (le solvant majoritaire est l'eau)	Nettoyage à l'eau	Préparation très soignée des surfaces nécessaire Modification de procédés important Coût des produits plus élevé (20 à 30 %)
	Peinture liquide sans solvants (peinture UV)	Séchage rapide Sans solvant	Surtout pour vernis transparent car sinon les UV ne passent pas à travers la peinture
	Peinture en poudre (peinture solide donc sans solvant)	Rendement de près de 85 % si un système de recyclage de la poudre mis en place. Diminution des déchets	Température de cuisson élevée Préparation des surfaces très soignée

	Produits de substitution	Avantages	Inconvénients
Encre	Encres à l'eau (Les liants sont mélangés à l'eau sous forme de solution ou d'émulsion)	Peu ou pas de solvants Energie nécessaire au séchage moins importante Nombreuses possibilités techniques	
Encre	Encres offset à base d'huile végétale (les solvants minéraux sont remplacés par des dérivés d'huiles végétales)	Pas de changement de procédé	Propriétés de pénétration différentes Coût des produits plus élevé
	Les encres UV (ni solvant, ni eau, l'encre sèche sous l'action des UV)	Pas de COV Pas de séchage	Matériel spécialisé

En 2003, en France, sur les 840 000 t de peintures et vernis produits, 375 000 t étaient à base de solvant aqueux, 36 000 t à base de poudre thermodurcissable et 5 000 t à séchage UV. Ainsi, près de la moitié des peintures et vernis produits en France ne contiennent plus de solvant d'origine minérale (comme l'eau) (FIPEC, 2004). A noter que selon cette même source, pour l'année 2007, 937 500 t de peintures et vernis ont été produits dont 439 000 t à base de solvant aqueux et 46 000 t à base de poudre thermodurcissable.

Selon la FIPEC[19], les COV sont amenés à disparaître progressivement du secteur des peintures et encres sauf pour de rares applications pour lesquelles il n'existe pas encore de solutions de remplacement (marine, aérospatiale) (FIPEC, 2004). Néanmoins, certaines nouvelles solutions comme les peintures à l'eau posent encore quelques problèmes de pollution. Souvent les utilisateurs nettoient leurs matériels directement à l'eau alors qu'il est préférable de récupérer les eaux de nettoyage ainsi que les restes de produits pour les faire ensuite traiter. Une solution pourra être des peintures aqueuses composées de plastifiants d'origine végétale.

De nombreuses entreprises proposent aujourd'hui des produits sans solvants dangereux servant à divers usages (décapages, peintures, nettoyage des surfaces, dégraissage). On peut citer, l'exemple de la société SID[20] qui propose des produits à base de solvants oxygénés ou à base végétale, en substitution de diluants comme le xylène ou le toluène. Des entreprises telles Novance et Oléon ont développé des agro-solvants[21]. De même, le groupe Total remplace le toluène par une gamme naphténique à haut pouvoir solvant[22].

[19] FIPEC : Fédération des industries des peintures, encres, couleurs, colles et adhésifs.

[20] SID : société industrielle de diffusion : www.sid.tm.fr

[21] http://www.novance.com/ et http://www.oleon.com/solvents.html

[22] http://www.total.be/be/becorporate.nsf/VS_OPM/1318808E6A557118C1256F0B00457314?OpenDocument

Deux autres exemples de substitution ayant été mis en place dans le secteur de l'imprimerie où des diluants contenant du toluène étaient utilisés sont présentés ici :

- dans une usine de sérigraphie où était utilisé un diluant contenant environ 50 % de toluène. Ce diluant a été remplacé par deux produits de substitution (diluants organique sans toluène[23]). Il n'y a pas d'information sur le coût de cette alternative. Néanmoins, les employés ont approuvé ce changement, essentiellement du fait que l'odeur des nouveaux diluants est moins forte et plus agréable ;
- dans une imprimerie d'étiquettes, le toluène était également présent dans un diluant cellulosique. Deux solutions alternatives ont été mises en place à base de diluants organiques sans toluène pour deux processus de nettoyage différents[24].

Des retours d'expérience sont également décrits dans la présentation du CETIM sur les réductions de COV en Bourgogne et concernant les peintures hydrosolubles, les peintures à haut extrait sec et les peintures en poudre (CETIM, 2012).

On peut également utiliser des procédés moins coûteux en matières premières donc de façon indirecte, contenant moins de solvant (cf. Tableau 17 ci-après).

Tableau 17. Procédés permettant de réduire les émissions de COV (ADEME, 2004 ; CETIM, 2012).

Application	Procédé	Description
Peintures liquides	Pulvérisation haute pression sans air	Décomposition de la peinture à haute pression
	Pulvérisation mixte	Pulvérisation à basse pression pour limiter la vitesse des particules
	Pulvérisation haut volume – basse pression	Evite le rebond des gouttes
	Pulvérisation à chaud	Abaisse la viscosité de la peinture.
	Pulvérisation électrostatique	Limite la direction des gouttes.
	Pulvérisation électrostatique pneumatique	Idem
	Pulvérisation électrostatique au bol ou à disque	Idem, seul l'embout de projection change.
	Arrosage	Permet de peindre rapidement tout en récupérant l'excédent de peinture.
	La machine à rideau	Pour grande surface plane
	Le vernisseur à rouleau	Idem

[23] http://www.catsub.eu/singeloplysning.aspx?ID=519&sprog=fr

[24] http://www.catsub.eu/singeloplysning.aspx?ID=523&sprog=fr

Application	Procédé	Description
Les peintures poudres	Pulvérisateur électrostatique par effet corona	L'objet à peindre attire directement la peinture
	Pulvérisation électrostatique par effet triboélectrique	Idem
	Le bain fluidisé	Les objets sont chauffés et plongés dans un bain de peinture
	Le pistolet chalumeau	Pour produits corrosifs
Nettoyage et dégraissage industriel	Procédés de nettoyage à chaud de solvants chlorés	Système fermé
	Procédés de nettoyage à chaud au moyen de solvants à point d'éclair > 55℃	Système fermés Faible consommation
	Procédés de nettoyage à chaud au moyen de solvants fluorés	Solvant du type HFC[25] ou HFE[26]
	Procédés lessiviels	Procédé de nettoyage en phase aqueuse
	Fontaine de nettoyage pour le nettoyage manuel.	Récupération des solvants ou de l'eau qui peut être régénérée.
	Lingettes pré-imprégnées pour le dégraissage manuel	Opération de dégraissage est réalisée au moyen d'un chiffon imprégné d'un produit de nettoyage
	Procédé émergeant : nettoyage au laser	Ce nettoyage est basé sur une réaction photomécanique : actions successives d'une impulsion lumineuse suivie d'une onde choc qui éjecte les polluants
	Procédé émergeant : Billes de glace	Les pièces sont nettoyées par projection sous pression (2 à 20 bars) de particules de glace carbonique (-78℃)
	Procédé émergeant : CO_2 supercritique	Les pièces sont nettoyées dans une chambre de travail par projection sous pression de CO2 à l'état supercritique (au-delà de 73,8 bars et 31℃).
	Procédé émergeant : plasma	Les pièces sont nettoyées par pulvérisation et réaction chimique (oxydations, réductions et autres réactions) dans un milieu appelé plasma froid (gaz ionisé).

On notera que des retours d'expérience sont également décrits dans la présentation du CETIM sur les réductions de COV en Bourgogne et concernant les procédés lessiviels de dégraissage et les procédés manuels de dégraissage (CETIM, 2012).

[25] HFC : hydrofluorocarbures

[26] HFE : hydrofluoroéthers

Il existe donc de nombreuses autres solutions de substitution du toluène lorsqu'il est employé comme solvant. Toutefois, avant de faire de telles substitutions, il est important de savoir si le nouveau procédé ou le nouveau produit utilisé aura moins d'impacts sur l'environnement que le toluène. On peut faire appel, pour cela, à des études d'éco-conception ou d'analyse du cycle de vie. Il existe certains guides ou bases de données qui s'appuient sur des solvants de substitution[27].

Selon des informations recueillies en 2006, en ce qui concerne les prix des produits de substitution, ils sont en général plus chers que le toluène, mais ont une plus faible fluctuation car ils dépendent moins du pétrole.

- le produit proposé par une entreprise de nettoyage des encres et des peintures et pour le dégraissage des surfaces est vendu en moyenne deux fois plus cher que le produit équivalent à base d'hydrocarbures uniquement.
- Une entreprise propose une gamme de produits dérivés d'ester de colza pour le nettoyage et le dégraissage ou pouvant servir d'additif dans les peintures. Ces produits vendus à partir de 1€/kg sont en moyenne deux fois plus chers que les équivalents pétroliers (white spirit), mais une augmentation de la demande et surtout une augmentation des capacités de production pourrait avoir un effet bénéfique sur le coût de ces produits.
- De plus, le marché des peintures sans solvant est beaucoup plus ancien (début des années 50) et beaucoup plus développé. Le prix de ces peintures est donc le même que le prix des peintures contenant des COV.

La société Derivery (peinture pour l'industrie et le bâtiment) a confirmé avoir remplacé le toluène par le xylène dans les peintures depuis 3 ans. De plus, essentiellement dans la formulation de leurs peintures industrielles, ils sont actuellement en phase de substitution du xylène par l'acétate de butyle (Derivery, 2011).

3.3.1.2 LE TOLUENE, INTERMEDIAIRE REACTIONNEL

Le toluène commercial sert en particulier à la synthèse du benzène dont les quantités extraites du pétrole ne suffisent pas à répondre à une demande en augmentation de 3 % par an entre 1998 et 2003 (INERIS, 2005b).

Le toluène sert également à la synthèse du phénol, intermédiaire fortement utilisé en synthèse chimique. Pour cette synthèse, le toluène peut être substitué par d'autres produits comme le benzène et le chlorobenzène. Toutefois ces deux composés sont également considérés comme des substances dangereuses selon la directive 76/464.

[27] Citons : Commission européenne (http://ec.europa.eu/environment/air/pollutants/stationary/solvents/links_en.htm), l'US EPA (http://epa.gov/); solvent alternative guide (*http://www.p2pays.org/ref/19/18161/altern.cfm.htm*); groupe européen de l'industrie des solvants (*http://esig.org*)

En tant qu'intermédiaire réactionnel, il apparaît donc très difficile de substituer le toluène par d'autres composés. En effet, les composés aromatiques sont à la base d'une très grande quantité de produits chimiques, et la substitution du toluène ne peut se faire que par d'autres composés aromatiques également jugés dangereux (benzène, chlorobenzène…) pour les milieux aquatiques.

3.3.2 LE TOLUENE EN MELANGE DANS LES ESSENCES

Les émissions de toluène sont liées d'une part aux pertes par évaporation de carburant, d'autre part aux émissions à l'échappement :

- En Europe, les émissions par évaporation tendent à se réduire, en raison de la généralisation de systèmes de récupération des vapeurs d'essences sur les modèles récents de véhicules. Les constructeurs automobiles installent aujourd'hui des procédés (canister) qui stockent les vapeurs d'essences provenant du réservoir, et permet au moteur de les recycler évitant ainsi une partie des rejets de COV (Peugeot, 2006).
- De même, depuis 2001, les postes de chargement des dépôts et raffineries, les cuves de stations services et les camions de ravitaillement sont équipés d'unités de récupération des COV. A noter que la directive 94/63/CE relative à la récupération des vapeurs d'essence lors du stockage a été complétée par la directive 2009/126/CE concernant la récupération des vapeurs d'essence, lors du ravitaillement en carburant des véhicules à moteur dans les stations-service.
- Depuis 1993, les constructeurs ont équipé les voitures nouvellement fabriquées, de filtres et de pots catalytiques. Actuellement, la meilleure technique disponible pour les véhicules essence est le pot catalytique à trois voies et en boucle fermée (UNECE, 2005). Ces pots ont une efficacité supérieure à 90 % concernant l'élimination des hydrocarbures (Douaud, 2010). Toutefois, les réactions catalytiques se font entre 300°C et 1000°C, elles n'ont donc pas lieu tant que le pot catalytique n'a pas atteint sa température de fonctionnement, ce qui prend en général 3 minutes (correspondance IFP, 2005). La catalyse des hydrocarbures imbrûlés en sortie de pots d'échappements des moteurs à essences n'a donc pas lieu sur des petits parcours. De plus, les pots perdent de leur efficacité avec le temps et l'usure du moteur. Ils doivent donc être changés régulièrement (2 ans en moyenne). Même si elle ne les supprime pas, l'utilisation des pots catalytiques permet de diminuer sensiblement les rejets de COV.

Grâce à ces procédés, les émissions de COVNM, ont diminué, en France, de 984 tonnes entre 1988 et 2004, passant de 1 176 t à 291 t (Commission Européenne, 2003d). Entre 1990 et 2006, une nette diminution des émissions du transport routier (-79% sur la période) a été enregistrée. Cette baisse est consécutive à l'équipement des véhicules à essence en pots catalytiques, par la diésélisation du parc automobile (peu émetteur de COV non méthanique) (IFEN, 2008).

En outre, pour réduire les émissions de toluène à l'échappement, on peut modifier la composition des essences, et en particulier réduire les teneurs en composés aromatiques. La teneur maximale des essences en composés aromatiques était jusqu'en 2005 de 42 %, mais cette valeur limite est passée à 35 % en Janvier 2005 (IFP, 2005).

Pour modifier la composition des carburants, on peut également avoir recours aux biocarburants tels que l'éthanol, l'ETBE et les huiles végétales pures (EMHV). L'utilisation de ces biocarburants peut entrainer d'une part une diminution des émissions d'hydrocarbures (amélioration de la combustion) mais également une augmentation de pression de vapeur saturante[28] entrainant une augmentation des émissions des hydrocarbures. A l'heure actuelle, nous ne savons pas lequel de ces deux effets est prépondérant.

Suite à l'adoption en 2003 d'une directive européenne « biocarburants » (Directive 2003/17/CE), le plan biocarburant français adopté en 2005 a fixé comme objectif 5,75 % d'incorporation de biocarburants en 2007 et 7 % en 2010. Depuis, la directive européenne 2009/28/CE du 23 avril 2009 fixe à chaque Etat Membre l'objectif d'atteindre 10 % d'énergies renouvelables dans la consommation d'énergie du secteur des transports en 2020, objectif atteignable en particulier grâce aux biocarburants (ADEME[29]).

L'amélioration du rendement des moteurs à essence, le recours à des voitures hybrides moins consommatrices, l'augmentation du parc de véhicules diesel (lequel ne contient pas de toluène) et l'arrivée sur le marché de véhicules électriques pourraient également entraîner une diminution des rejets. Toutefois, les réductions d'émission de toluène amenées par ces évolutions technologiques risquent d'être partiellement voire totalement compensées par l'augmentation des volumes de trafic prévue d'ici 2015. En fait, pour diminuer durablement les émissions de toluène dues au trafic routier, il faudrait développer de nouvelles sources d'énergie pour les transports (électricité et piles à combustible…). Toutefois, le déploiement à grande échelle de tels développements technologiques semble peu probable rapidement. De même, une diminution du trafic routier entraînerait automatiquement une diminution des rejets de toluène, mais là encore les perspectives ne sont pas favorables.

3.3.3 CONCLUSION

Une des sources d'exposition au toluène est l'évaporation des solvants aromatiques. Depuis 1999, de nouvelles réglementations imposant la limitation des rejets de COV, ont obligé les industriels à réduire leurs émissions. Pour cela différentes solutions ont été développées.

- Développement de produits contenant peu ou pas de solvants aromatiques (peinture à l'eau, désaromatisation du white spirit…) ;

[28] Les émissions de COV dépendent de la tension de vapeur saturante des essences. Plus cette tension est faible, plus les émissions diminuent.

[29] http://www2.ademe.fr/servlet/KBaseShow?sort=-1&cid=96&m=3&catid=23699

- Utilisation de techniques sans solvants (peinture poudre, encre UV…) ;
- Utilisation de techniques moins consommatrices de solvant (rinçage à contre courant, pulvérisation plus précise…) ;
- Recyclage des solvants par des techniques récupératrices.

Les émissions de vapeurs de solvant pourront être diminuées en ayant recours à des solvants de substitution (solvants aqueux et agro-solvants) ou à des produits sans solvant (encres UV, peintures à haut extrait sec).

La vaporisation des essences (station d'essence, transport et stockage des carburants…) et les gaz d'échappements des véhicules à essences (imbrûlés, volatilisation…) sont également à l'origine de la présence de toluène dans l'environnement. En se basant sur les chiffres du CITEPA (2010), on peut constater que les rejets dans l'air de COVNM provoqués par le transport, ont été divisés par 5,9 entre 1995 et 2009. Ils ont aussi été divisés par 2,1 dans le secteur de la transformation d'énergie. Ces évolutions ont plusieurs origines :

- Equipement des véhicules routiers en pots catalytiques ;
- Améliorations apportées dans le stockage et la distribution d'hydrocarbures ;
- Augmentation du parc de véhicules diesel ;
- Diminution de la consommation des véhicules à essences (véhicules hybrides, amélioration du couple carburant/moteur…).

Notons que ces réductions ont été constatées dans un contexte d'augmentation du trafic routier de 1,6 % par an entre 1990 et 2004.

4. LE N-HEXANE

4.1 GENERALITES

4.1.1 DEFINITIONS ET CARACTERISTIQUES CHIMIQUES

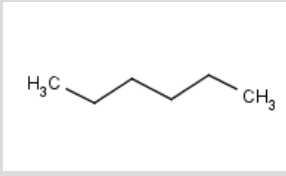
Le n-hexane commercial provient de la distillation du pétrole ou du gaz naturel. Il correspond à un mélange d'hydrocarbures saturés en C6 dont le n-hexane ou hexane est présent à des concentrations variables (INRS, 2008b). Le terme n-hexane est utilisé dans l'industrie pour les mélanges dont le constituant principal est le n-hexane (environ 50 % en poids). Les autres constituants sont essentiellement :

- Les isomères ramifiés du n-hexane : 2-methylpentane (ou ison-hexane proprement dit), 3-methylpentane, 2,2-dimethylbutane (ou néohexane) et 2,3-diméthylbutane ;
- Des isomères cycliques tels que le cyclo-hexane et le méthylcyclopentane.

Le mélange peut également contenir une faible quantité d'hydrocarbures en C_5 et en C_7.

Le Tableau 18 ci-dessous présente les caractéristiques générales du n-hexane.

Tableau 18. Caractéristiques générales du n-hexane (Commission Européenne, 2012 ; INRS, 2008b)

Substance chimique	N° CAS	N° EINECS	Forme physique (*)	Synonymes
n-hexane **C_6H_{14}** 	110-54-3	203-777-6	Liquide incolore et très volatil	n-hexane

(*) dans les conditions ambiantes habituelles

Le n-hexane est principalement utilisé comme solvant d'extraction des huiles végétales et en tant que milieu réactionnel et solvant dans la fabrication des polyoléfines, caoutchoucs synthétiques et produits pharmaceutiques. Il est également employé dans la formulation de produits comme les colles, les peintures et encres d'imprimerie et comme agent dénaturant pour l'alcool (INRS, 2008b). Ces usages sont détaillés au paragraphe 4.2.2.

4.1.2 REGLEMENTATION

Sans être exhaustifs, nous avons choisi de mettre en avant certains textes à portée réglementaire permettant de dresser un panorama préliminaire des usages et restrictions affectant cette substance.

4.1.2.1 TEXTES GENERAUX

L'utilisation du n-hexane dans les additifs pouvant être employés dans la fabrication des denrées destinées[30] à l'alimentation humaine est réglementée par **l'Arrêté du 25 mars 2011**.

En tant que solvant utilisé dans l'extraction des arômes, l'utilisation du n-hexane est réglementée par **l'Arrêté du 27 août 2009** relatif aux solvants d'extraction utilisés dans la fabrication des arômes. La teneur résiduelle maximale d'n-hexane permise dans un arôme alimentaire est de 1 mg/kg (soit 1 ppm). De plus, l'utilisation combinée de n-hexane et de méhyl-éthyl-cétone est interdite pour l'extraction des arômes alimentaires.

Le n-hexane est interdit d'utilisation dans les produits cosmétiques, d'après la **Directive 2004/93/CE** de la Commission du 21 septembre 2004 (Directive Cosmétique Annexe III. 999).

4.1.2.2 AUTRES TEXTES

L'**article R. 4412-149 du code de travail** précise les dispositions particulières applicables aux agents chimiques dangereux, parmi lesquels figure le n-hexane. Il est notamment demandé à l'employeur de veiller à ne pas dépasser la valeur limite d'exposition professionnelle dans l'air, qui est de 20 ppm pour le n-hexane.

L'Arrêté du 28/12/07 relatif aux prescriptions générales applicables aux installations classées soumises à déclaration sous la rubrique n° 2160, le cas de l'hexane est cité en indiquant qu'une ventilation adéquate doit être mise en place pour éviter que l'atmosphère ne devienne explosive ou toxique (voir paragraphe suivant pour les propriétés physiques de l'hexane).

Le n-hexane étant un COV, son utilisation est soumise à la **directive 1999/13/CE**[31] qui vise à réduire les plafonds d'émissions de COV émis par chaque état membre en Europe.

[30] La valeur maximale de n-hexane autorisée dans les extraits de romarin, préparés à partir d'extrait éthanolique désodorisé de romarin soumis à une extraction au n-hexane, est de 25 mg/kg (soit 25 ppm, exprimé en pourcentage de matières volatiles totales dans l'extrait, mesuré par chromatographie en phase gazeuse — spectrométrie de masse, "CPG-SM").

[31] Cette directive est modifiée par la directive 2004/42/CE relative à la lutte contre les émissions de composés organiques volatils (COV).

4.1.3 CLASSIFICATION ET ETIQUETAGE

Le **règlement (CE) n°790/2009** de la Commission du 10 août 2009 modifiant le règlement dit CLP[32] (CE) n°1272/2008 du Parlement européen et du Conseil indique la réglementation relative à la classification, à l'étiquetage et à l'emballage du n-hexane.

Les données présentées dans le Tableau 19 ci-après sont relatives à la classification, à l'étiquetage et à l'emballage du n-hexane.

Tableau 19. Informations relatives à la classification et à l'étiquetage et à l'emballage du n-hexane selon le règlement (CE) n°790/2009 de la commission du 10 août 2009.

Substance	Classification	Etiquetage	
Identification chimique internationale Numéros CE Numéros CAS	**Codes des mentions de danger**	**Code des pictogrammes mention d'avertissement**	**Code des mentions des dangers**
n-hexane 203-777-6 110-54-3	H225 **H361f** H304 H373 H315 H336 H411	SGH02 SGH08 SGH07 SGH09 	H225 **H361f** H304 H373 H315 H336 H411

Les Tableau 20 et Tableau 21 ci-après présentent la signification des codes de danger et des Informations additionnelles d'après la Commission Européenne et la signification des pictogrammes du règlement CLP.

Tableau 20. Signification des codes de danger et des Informations additionnelles associés au n-hexane d'après la Commission Européenne (2011).

Code de danger et information additionnelle	
H225	Liquide et vapeurs très inflammables.
H361f	**Susceptible de nuire à la fertilité.**
H304	Peut être mortel en cas d'ingestion et de pénétration dans les voies

[32] Le règlement (CE) n°1272/2008 du Parlement européen et du Conseil du 16 décembre 2008 dit CLP (L'acronyme « CLP » signifie en anglais, « Classification, Labelling, Packaging » c'est-à-dire « classification, étiquetage, emballage ».), modifie et abroge les directives 67/548/CEE et 1999/45/CE et modifie le règlement (CE) n°1907/2006. Ce texte européen définit les nouvelles règles en matière de classification, d'étiquetage et d'emballage des produits chimiques pour les secteurs du travail et de la consommation. Il s'agit du texte officiel de référence en Europe qui permet de mettre en application le SGH au sein de l'Union européenne dans ces secteurs.

Code de danger et information additionnelle	
	respiratoires.
H373	Risque présumé d'effets graves pour les organes à la suite d'expositions répétées ou d'une exposition prolongée.
H315	Provoque une irritation cutanée.
H336	Peut provoquer somnolence ou vertiges.
H411	Toxique pour les organismes aquatiques, entraîne des effets néfastes à long terme.

Tableau 21. Signification des pictogrammes du système SGH associés au n-hexane d'après Commission Européenne (2011).

SGH02 : Inflammable	SGH08 : sensibilisant, mutagène, cancérogène, reprotoxique Rend SGH07 facultatif	SGH07 : Toxique, irritant, sensibilisant, narcotique	SGH09 : Danger pour l'environnement

Bien que le n-hexane n'appartienne pas à la liste des substances prioritaires définies par la Communauté Européenne dans le cadre de la Stratégie communautaire concernant les perturbateurs endocriniens, cette substance est toutefois classée comme susceptible de nuire à la fertilité dans le cadre de la classification CLP[33].

4.1.4 SOURCES NATURELLES

Le n-hexane est présent dans le gaz naturel et le pétrole brut (teneur en hexane dans le pétrole brut comprise entre 5 et 10 % selon INRS (2006d) et INCHEM (1991)).

[33] Règlement (CE) n°1272/2008 dit « CLP » pour la classification, l'étiquetage et l'emballage des substances et des mélanges dangereux.

4.2 PRODUCTION ET UTILISATIONS

4.2.1 PRODUCTION ET VENTE

Le n-hexane est obtenu par distillation fractionnée de mélanges pétroliers et autres procédés de raffinerie. Il peut également être produit à partir de déchets de sucre de canne en utilisant un catalyseur particulier[34] (ATSDR, 1999).

Lors de ce travail, nous n'avons pas identifié d'informations récentes concernant la production française ou européenne de n-hexane. Toutefois, selon le site de l'ESIS, l'hexane est classé HPVC (High Production Volume Chemical) c'est-à-dire qu'il est produit ou importé par (au moins) un site industriel dans des quantités supérieures ou égales à 1 000 tonnes (Commission Européenne, 2012).

On notera également qu'au milieu des années 70, la production de n-hexane aux USA était de 143 millions de kg. En 1992, la production était estimée à 151 millions de kg (ATSDR, 1999).

En France, la consommation annuelle du n-hexane est estimée à 3 400 tonnes pour une population professionnelle potentiellement exposée de 15 000 salariés (INRS, 2006d).

[34] On notera que ce procédé était relativement nouveau lors de la rédaction du rapport, en 1999 et qu'à cette époque-là, les volumes produits restaient limités. Lors de ce travail, nous n'avons pas trouvé d'informations plus récentes sur ce procédé de production.

4.2.2 SECTEURS D'UTILISATION

Selon l'INRS (2008b) et Environnement Canada (2009), le n-hexane est principalement utilisé comme solvant mais également dans la formulation de certains produits ou comme agent dénaturant. Cette substance est aussi un constituant de certains carburants et solvants pétroliers, notamment des essences spéciales (INRS, 2008b).

Le Tableau 22 ci-dessous résume les principales applications du n-hexane.

Tableau 22. Secteurs d'utilisation et applications du n-hexane (références bibliographiques listées dans le tableau).

Utilisations	Applications	Commentaires et sources
Usage en tant que solvant		
Solvant d'extraction (alimentaire)	Extraction d'huiles et graisses végétales à partir de graines oléagineuses (soja, cacahouète, lin, coton, pépins de raisin, moutarde, carthame, maïs, cacao)	US EPA, 2000 ; ATSDR, 1999 En France la seule activité de trituration[35] représente des émissions de COV de 1500 T/an de n-hexane (ADEME, 2010).
	Extraction d'arômes	Techniques de l'ingénieur, 1998a
	Production de produits dégraissés (farine de soja dégraissée, silicone alimentaire)	Environnement Canada, 2009
Solvant de procédé et milieu réactionnel	Fabrication de produits pharmaceutiques	INRS, 2008b ; INRS, 2006d
	Industrie chimique	Environnement Canada, 2009. Il est également utilisé en tant que réactif.
Solvant de polymérisation	Fabrication de caoutchoucs synthétiques à base de butadiène	INRS, 2008b. Selon INRS (2006d), cet usage du n-hexane est un des principaux pour la France, le n-hexane remplaçant le benzène.
	Fabrication des polyoléfines et polydiènes (Catalyse Ziegler)- (Polyéthylène haute et basse densité, basse densité linéaire, polypropylène)	Techniques de l'ingénieur, 1998b ; INRS, 2008b ; ATSDR, 1999 ; Plastics Europe, 2005a ; Plastics Europe, 2005c ; Plastics Europe, 2005b ; Plastics Europe, 2005d
Solvant	Fabrication des encres	ATSDR, 1999
	Fabrication des vernis	ATSDR, 1999
	Solvant pour adhésifs : - colle (adhésifs pour écoliers, pour artistes, adhésifs pour chaussures) ; - colle pour caoutchoucs…	Environnement Canada, 2009
	Industrie de la reliure	ATSDR, 1999
	Fluide correcteur (genre Blanco)	ATSDR, 1999

[35] La trituration est une opération de broyage par friction, combinant un mouvement de frottement et une forte pression

Utilisations	Applications	Commentaires et sources
Usage en tant que dégraissant ou nettoyant		
Dégraissant / nettoyant	Industrie de l'imprimerie (le n-hexane est aussi utilisé comme composant de certaines encres)	US EPA, 2000 ; ATSDR, 1999
	Industries du textile, de la chaussure, du cuir.	ATSDR, 1999
	Nettoyants et dégraissants pour pièces d'automobile (freins…)	Environnement Canada, 2009
Usage dans les formulations de produits		
Formulation de produits	Colles	INRS, 2008b
	Peintures	INRS, 2008b ; Techniques de l'ingénieur, 2005b
	Encres d'imprimerie	INRS, 2008b
Agent anti-mousse et/ou matière première	Polyoléfines et revêtements et adhésifs pour les films polyoléfines et les résines de polystyrène	Environnement Canada, 2009
	Elastomères	Environnement Canada, 2009
	Caoutchoucs synthétiques	Environnement Canada, 2009
Agent de libération / agent de démoulage	Matières plastiques	Danish EPA, 2000
Autres usages		
Agent dénaturant	Préparations alcooliques	ATSDR, 1999 ; INRS, 2008b
Agent propulsif/liquide de transport pour les aérosols	Lubrifiants et nettoyants	Environnement Canada, 2009
Emploi dans les thermomètres	Liquides dans les thermomètres sans mercure (spécialisé dans les basses températures)	US EPA, 2000 ; ATSDR, 1999
Mise en forme des pilules et comprimés	Industrie pharmaceutique	ATSDR, 1999. Les pilules et comprimés sont ensuite séchés afin d'enlever le n-hexane avant l'emballage des produits pharmaceutiques.
Réactif	Fabrication de noir de carbone	Li *et al.*, 2010
Additif	Carburants (Concentration moyenne actuelle dans l'essence au Canada : 2,7 %.).	ATSDR, 1999 ; Environnement Canada, 2009 Le n-hexane est également présent**e** naturellement dans l'essence. Selon l'INRS (2006b), l'essence sans plomb contient du n-hexane à une teneur inférieure à 5 % volumique.
Divers	Produits susceptibles de contenir du n-hexane : - adhésifs de construction - joint d'étanchéité - peinture au pistolet - colle à caoutchouc d'étanchéité - adhésifs en aérosols - ciments d'étanchéité	Environnement Canada, 2009

On notera que le n-hexane est ou a été employé comme agent propulseur dans les parfums (ATSDR, 1999) et dans les produits de préparation pour manucure, hydratant pour la peau ou dans les produits en aérosols de toilettage pour animaux (Environnement Canada, 2009). Cependant, ces usages ne doivent plus concerner l'Union Européenne en vertu de la Directive 2004/93/CE qui interdit l'utilisation du n-hexane dans les produits cosmétiques.

Dans les documents BREF (documents de référence sur les meilleures techniques disponibles - http://eippcb.jrc.es/reference/), il est indiqué que le n-hexane est utilisé pour l'extraction des huiles et graisses végétales, et qu'il existe des procédés permettant de le récupérer.

4.3 PERSPECTIVES DE SUBSTITUTION OU DE REDUCTION

Le Tableau 23 ci-dessous résume les produits ou procédés permettant de s'affranchir ou de réduire l'utilisation du n-hexane.

Tableau 23. Produits ou procédés de substitution permettant de réduire l'utilisation du n-hexane.

Secteur/ utilisation	Produit ou procédé de substitution	Commentaires et sources
Usage en tant que solvant		
Extraction d'huiles végétales à partir de graines oléagineuses (soja, cacahouète, lin, coton, pépins de raisin, moutarde, carthame, maïs)	Autres solvants pétroliers (par exemple pentane), autres solvants organiques (chloroforme, méthanol, éthanol, ou mélanges ammoniaque-alcool).	ATSDR, 1999
	Extraction de graines d'oléagineux par voie aqueuse et enzymatique (en cours de développement).	Les protéines extraites en phase aqueuse s'avèrent beaucoup moins dégradées que celles obtenues en utilisant le n-hexane (ITERG, 2012). Cette méthode permet de produire des huiles de qualité améliorée (ADEME, 2010 ; Usine Nouvelle, 2010)

Secteur/ utilisation	Produit ou procédé de substitution	Commentaires et sources
Extraction de composés actifs végétaux	Micro-ondes (en développement)	Rapidité d'extraction, procédé en développement pour l'extraction d'huiles essentielles, d'antioxydants ou de colorants (Usine Nouvelle, 2010).
	Ultra sons + solvants	Extraction d'acides gras poly-insaturés, polyphénols, caroténoïdes, arômes... (Usine Nouvelle, 2010).
	CO_2 supercritique[36]	Utilisé pour extraire les composés lipophiles (solubles dans les huiles) Utilisé pour décaféiner le café. Extrait sans détériorer. Cette technologie permet d'extraire différents composés simultanément, mais elle est d'un coût élevé (Usine Nouvelle, 2010). Coût élevé.
	Détente instantanée contrôlée	Notamment utilisée pour l'extraction d'huiles essentielles (Usine Nouvelle, 2010).
Solvant de laboratoire (Recherche sur les acides gras dans l'alimentation pour animaux)	Heptane	CATSUB, 2008
Solvant pour la chromatographie	Cyclohexane	ISSEP, 2010
Solvant pour colles (néoprène…), encres, vernis, enduits.	Cyclohexane	INRS, 2008b
	Colles base aqueuse en émulsion (vinylique, acrylique).	Techniques de l'ingénieur, 2001
Usage en tant que dégraissant ou nettoyant		
Décapage/dégraissage/nettoyage (applications de peintures, vernis, encres, colles)	n-heptane ou à défaut les pentanes	CARSAT, 2004

36 Le dioxyde de carbone (CO_2) présente un point critique à 73 bars et 31 °C, valeurs au-delà desquelles il est dit supercritique et se trouve dans un état intermédiaire entre liquide et gaz qui en fait un solvant intéressant pour le nettoyage de matériaux.

Secteur/ utilisation	Produit ou procédé de substitution	Commentaires et sources
Dégraissage	Dégraissage aqueux à chaud : - solutions lessivielles[37] additionnées ou non de micro-organismes - dégraissage électrolytique	Les dégraissages chimique et électrolytique émettent des vapeurs et des aérosols irritants ou corrosifs qui doivent être captés par des aspirations latérales (INRS, 2006e).

De manière plus générale, on pourra, pour ce qui est des produits de substitution et des procédés alternatifs à l'usage des solvants contenant des COV se reporter à une présentation générale présente dans le chapitre 3 sur le toluène.

Quelques éléments économiques

Concernant les alternatives décrites dans le Tableau 23 ci-dessus, les quelques éléments économiques recueillis sont présentés dans le Tableau 24 ci-après.

Tableau 24. Prix de l'hexane et de certaines substances identifiées comme alternatives en 2012.

Substance	Prix	Source
n-hexane	min 1000 € /t max 3000 €/t moy 1839 €/t	Site internet commercial[38]
Alternatives		
Pentane	Min 958 €/t Max 3500 €/t Moy 1837 € /t	Site internet commercial[38]
Heptane	Min 1100 €/t Max 3000 €/t Moy 1880 €/t	Site internet commercial[38]
Prix cyclohexane	Min 1000 €/t Max 4000 €/t Moy 1774 €/t	Site internet commercial[38]
Emulsion de polyacétate de vinyle	Moy 3484 €/t	Site internet commercial[38]
Emulsion acrylique	Moy 1575 €/t	Site internet commercial[38]

[37] Une solution aqueuse lessivielle contient : des tensio-actifs (ou surfactants) ; des agents de pH (bases) ; des séquestrants ; des additifs divers : des agents anticorrosion (composés aminés, principalement), des dispersants, des stabilisants de mousse, des composés bactéricides ou fongicides, des solvants organiques (d-limonène et éthers de glycol), des colorants, des agents odoriférants.

[38] Etude de prix réalisée d'après les offres proposées sur le site http://french.alibaba.com/.

Les prix de l'hexane et des substituts potentiels sont globalement du même ordre de grandeur à quelques exceptions près. Néanmoins, nous n'avons pas d'information sur les quantités de substance alternative nécessaire dans les différents process.

4.4 CONCLUSION

Selon le Bureau International du Travail, l'exposition à l'hexane peut avoir des causes professionnelles ou non professionnelles. Néanmoins, selon Environnement Canada (2009), les produits qui contiennent du n-hexane sont surtout utilisés à des fins professionnelles, et l'exposition de la population en général au n-hexane provenant de ces sources devrait être minimale et rare.

Dans le domaine professionnel, l'exposition peut se produire par l'intermédiaire de solvants pour glus, colles, adhésifs ou liquides dégraissants. L'exposition professionnelle à l'hexane peut également résulter de l'inhalation de vapeurs d'essence dans un dépôt de carburant ou un atelier de réparation de véhicules automobiles. Toutefois, le risque lié à ce type d'exposition professionnelle est très faible, car la concentration d'hexane dans les carburants pour automobiles est inférieure à 10 % pour ne pas abaisser l'indice d'octane (Bureau International du Travail, 2004b). On rappellera que selon l'INRS (2006b), l'essence sans plomb contient du n-hexane à une teneur inférieure à 5 % volumique.

Dans un premier temps et au vu de l'état de la disponibilité des solutions de substitution dans les différents usages de l'hexane, il semble que :

- pour les secteurs du décapage/dégraissage/nettoyage et des peintures où l'hexane est employé en tant que solvant et d'après le guide rédigé par la CARSAT[39] de Bourgogne-Franche Comté datant de 2004, l'usage de cette substance ne soit plus justifié. De plus, des solutions techniques de réduction des émissions de COV dans le domaine des peintures et du dégraissage sont de plus en plus nombreuses de même que les retours d'expérience (CETIM, 2012). Il serait donc intéressant de confirmer la substitution de cette substance dans ces secteurs d'activité ;
- pour le secteur agroalimentaire qui emploie également le n-hexane en tant que solvant d'extraction ainsi que dans la formulation des colles, adhésifs…, il serait intéressant d'investiguer plus précisément la faisabilité de la substitution (produits ou procédés identifiés lors de cette fiche pour le secteur agroalimentaire et très peu d'informations identifiées pour la substitution dans les colles, adhésifs…).

[39] Caisse d'Assurance Retraite et de la Santé Au Travail.

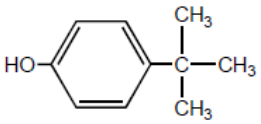
5. LE 4-TERT-BUTYLPHENOL

5.1 GENERALITES

5.1.1 DEFINITIONS ET CARACTERISTIQUES CHIMIQUES

Les caractéristiques du 4-tert-butylphénol sont présentées dans le Tableau 25 ci-après.

Tableau 25. Caractéristiques générales du 4-tert-butylphénol (OECD, 2000).

Substance chimique	N°CAS	N°EINECS	Synonymes	Formes physiques
4-tert-Butylphénol $C_{10}H_{14}O$ 	98-54-4	202-679-0	p-tert-Butylphénol ou ptBP; Butylphen ; 1-hydroxy-4tert-butylbenzène ; p-t-butylyphénol ; dimethylethylphenol ; Phenol,4(1,1-dimethylethyl) ;	Solide incolore

Le 4-tert-butylphénol (ou p-tert-butylphénol, ptBP) est principalement utilisé comme monomère dans la synthèse de produits comme les polycarbonates, les résines phénoliques (employées notamment dans les adhésifs) et résines époxydes (employées notamment dans les revêtements intérieurs de boites de conserves). Ces usages sont détaillés au paragraphe 5.2.2.

5.1.2 REGLEMENTATION

5.1.2.1 FRANCE ET UNION EUROPEENNE

Sans être exhaustifs, nous avons choisi de mettre en avant certains textes à portée réglementaire permettant de dresser un panorama préliminaire des usages et restrictions affectant cette substance.

Le 4-tert-butylphénol est cité dans la liste des 553 substances candidates[40] pour l'appellation « perturbateurs endocriniens ».

En Europe, le 4-tert-butylphénol est autorisé dans les matières plastiques et articles destinés à être en contact avec les aliments, avec un taux de migration (SML) de 0,05 mg/kg, soit 50 ppb (Annexe II de la directive 2002/72/EEC) (Norwegian Pollution Control Authority, 2008).

Le 4-tert-butylphénol est interdit d'utilisation dans les produits cosmétiques en Europe, d'après la directive du Conseil du 27 juillet 1976 concernant le rapprochement des législations des États membres relatives aux produits cosmétiques 76/768/CEE (directive cosmétique Annexe II. 340).

[40] http://ec.europa.eu/environment/docum/pdf/bkh_annex_01.pdf.

En Finlande, le 4-tert-butylphénol a été intégré à la liste des substances prioritaires. Il est présent dans le « groupe II ». Ce groupe, qui contient 56 substances, est défini comme celui des substances qui sont produites en volumes importants, ou sont persistantes dans l'environnement, et pour lesquelles il y a une preuve scientifique de leur propriétés de perturbateur endocrinien, et dont l'exposition humaine/animale peut être considérée comme modérée (Finnish Environment Institute, 2001).

Aucune valeur limite d'exposition n'a été établie (OEL) au niveau de la communauté, mais quelques états membres ont établi des valeurs limites nationales de 0,5 mg/m^3, basées sur un temps moyen d'exposition de 8 heures **(Directive sur les produits chimiques 98/24/EEC)** (Norwegian Pollution Control Authority, 2008).

5.1.2.2 REGLEMENTATION EXTRA-EUROPEENNE

Au Canada, l'article 16 de la Loi sur les aliments et les drogues interdit de « vendre un cosmétique qui, selon le cas, contient une substance susceptible de nuire à la santé de la personne qui en fait usage à des fins et de façon normale ou habituelle ». Santé Canada a établi en 2005, et révisé en 2007, une « Liste critique » qui énumère les substances interdites dans les cosmétiques, dont le 4-tert-butylphénol fait partie (Santé Canada, 2007).

5.1.3 CLASSIFICATION ET ETIQUETAGE

Selon la Commission Européenne (2007b), aucune classification officielle n'est attribuée à cette substance, cependant, les producteurs lui associent généralement la classification suivante :

Xi (irritant), R36/37/38 (Irritant pour les yeux, les voies respiratoires et la peau.)

N (dangereux pour l'environnement), R51/53 (Toxique pour les organismes aquatiques, peut entraîner des effets néfastes à long terme pour l'environnement aquatique).

Cette classification non-officielle découle des résultats des tests pratiqués en laboratoire sur les animaux, ainsi que des réactions observées chez les humains (irritation de la peau et des yeux, dépigmentation de la peau…). Concernant la toxicité pour les organismes aquatiques, des propriétés de perturbateur endocrinien ont été observées suite aux tests pratiqués sur des poissons.

5.2 PRODUCTION ET UTILISATIONS

5.2.1 PRODUCTION ET VENTE

Le 4-tert-butylphénol était produit par trois entreprises en Allemagne, France et Suisse en 2001 (en 2004, il n'y avait plus que deux producteurs).

En 2001, la quantité totale de 4-tert-butylphénol utilisée en Europe était de 26 617 tonnes/an (Norwegian Pollution Control Authority, 2008) dont :

- 25 251 tonnes étaient effectivement produites en Europe ;
- 2 100 tonnes importées ;
- 734 tonnes exportées.

D'après le site ESIS de la Commission européenne, le 4-tert-butylphénol est rapporté par les industries de l'Union Européenne comme substance HPVC (volume production élevé).

Le 4-tert-butylphénol est produit dans un système fermé contrôlé. Le phénol et l'isobutène réagissent en présence d'une résine échangeuse d'ions, soit en procédé continu, soit en production par batch. Suite à la réaction, le produit est distillé pour éliminer les réactifs n'ayant pas réagi (qui retournent directement dans le réacteur) (Norwegian Pollution Control Authority, 2008).

5.2.2 SECTEURS D'UTILISATION

Le 4-tert-butylphénol est principalement utilisé comme monomère dans la synthèse de produits comme les polycarbonates, les résines phénoliques et résines époxydes (Commission Européenne, 2007b).

Dans les polymères, le ptBP est lié à la matrice (liaison covalente). La concentration de ptBP résiduelle dans les polymères est donc limitée (inférieure à 5 ppm dans les polycarbonates et environ 3 % dans les résines phénoliques). En réalité ces concentrations sont encore inférieures suite aux diverses étapes menant aux produits finis (Commission Européenne, 2007b).

Les résines phénoliques, dont les résines ptBP, sont de deux types différents (Commission Européenne, 2007b) :

- Novalac : résine thermoplastique produite par un excès de phénol sur le formaldéhyde, et habituellement catalysée avec un acide (acide chlorhydrique, sulfurique ou oxalique) ;
- Resoles : résine thermodurcissable produit par un excès de formaldéhyde sur le phénol, catalysée par une base (hydroxyde de sodium, ammoniaque, amines).

Les applications du 4-tert-butylphénol sont résumées dans le Tableau 26 et Tableau 27 ci-dessous :

- le Tableau 26 résume les applications pour l'utilisation du ptBP en tant que monomère.

- le Tableau 27 résume les applications pour l'utilisation du ptBP en tant qu'intermédiaire de synthèse.

Tableau 26. Résumé des applications du 4-tert-butylphénol en tant que monomère (références bibliographiques listées dans le tableau).

Utilisation comme monomère	Applications	Commentaires et source
Production de résine phénolique (Resoles) (type résine 4-tert-butylphenol/ formaldehyde)	– Adhésifs sensibles à la pression – Adhésifs à base d'eau (base caoutchouc)	Commission Européenne, 2007b
	Résines thermodurcissables : – Colle contact néoprène/polychloroprène – Revêtement de métaux	Le ptBP est utilisé pour améliorer la résistance à la température et aux solvants, ainsi que le tack[41] et l'adhésion des colles polychloroprène. Commission Européenne, 2007b
	Encres d'imprimerie : – Encres offset pour publication de magazines – Gravures	Commission Européenne, 2007b
	Vernis électriques (utilisation avec résine alkyde) : Isolation secondaire des éléments électriques	Commission Européenne, 2007b
	Revêtements (en combinaison avec autres résines : époxyde, alkyde, résines naturelles, polyvinylbutyral) : – Industrie automobile – Containers métalliques (résine époxyde/ptBP) – Peintures marines	Commission Européenne, 2007b
Production de résine phénolique (Novolaks) (type résine 4-tert-butylphenol/ formaldéhyde)	Adhésifs : – Colle néoprène (chaussures, automobile). – Collage du cuir et du caoutchouc (maroquinerie…)	INRS, 2009 ; Sosen Inc., 2012[42]
	Industrie du caoutchouc : Fabrication de pneus (La résine Novalak améliore le tack[1] du caoutchouc pour assurer la cohésion de couche à couche durant la vulcanisation).	Commission Européenne, 2007b
	Production de molécules tensio-actives pour l'extraction pétrolière (après éthoxylation).	Commission Européenne, 2007b
	Produits cosmétiques : – désodorisants – crayons contour pour les lèvres – adhésifs pour les ongles en plastique	Le ptBP est interdit dans les produits cosmétiques à partir du 11 juillet 2013.

[41] Tack : *(Collage industriel*) Capacité d'une colle, d'un adhésif de s'accrocher au contact d'un support (adhérence immédiate).

[42] Sosen Inc. est un distributeur de produits pharmaceutiques canadien.

Utilisation comme monomère	Applications	Commentaires et source
	Automobile : − mastic d'étanchéité − garnitures de freins, huile moteur.	INRS, 2009 ; Sosen Inc., 2012
	Bâtiment (la résine assure la cohésion de matériaux) : − contreplaqués résistants à l'eau − isolants (laine minérale, isolation électrique) − fibre de verre	INRS, 2009 ; Sosen Inc., 2012
	Meubles (colle pour bois, produits d'entretien, plaquage, marqueterie, contreplaqué)	INRS, 2009 ; Sosen Inc., 2012
	Peintures	Sosen Inc., 2012 Le ptBP était utilisé à 0,1 % dans les peintures. Cette application n'est plus d'actualité.
	Révélateur de papier thermique	US EPA, 2010
	Agents de développement de films (révélateur)	INRS, 2009 ; Sosen Inc., 2012
	Médical (Prothèses en plastique, sparadrap)	INRS, 2009 ; Sosen Inc., 2012
	Papiers : − Cartes à jouer − Papiers brillants, papiers adhésifs, étiquettes	INRS, 2009 ; Sosen Inc., 2012

On notera également que, selon Sosen Inc. (2012), distributeur canadien de produits pharmaceutiques et donc sans présager de la réalité à l'échelle européenne, les résines phénoliques (type résine 4-tert-butylphenol / formaldéhyde) ont également pour application :

- certains désinfectants ;
- certains insecticides ;
- la dentisterie (agent de liaison dentaire) ;
- les tissus types tissus collés brillants et étiquettes de tissus.

Tableau 27. Résumé des applications 4-tert-butylphénol en tant qu'intermédiaire de synthèse (références bibliographiques listées dans le tableau).

Utilisation comme intermédiaire de synthèse	Applications	Commentaires et source
Production de 4-tert-Butylcyclohexanol (par hydrogénation)	- Parfums (odeur de camphre) ; - Intermédiaire de synthèse pour la production de 4-tert-Butylcyclohexyl acétate (utilisé en parfumerie).	Norwegian Pollution Control Authority, 2008 ; Commission Européenne, 2007b
Production d'esters de tri-aryl phosphate	- Retardateur de flammes - Plastifiants	Norwegian Pollution Control Authority, 2008
Production de polycarbonate (le ptBP joue le rôle d'agent de terminaison de chaîne au cours de la polymérisation.)	- CD, DVD - Films solides - Contenants alimentaires - Industrie électrique et - - électronique - Industrie automobile	Norwegian Pollution Control Authority, 2008 ; Commission Européenne, 2010 Le PC contient alors entre 1 et 3% de ptBP lié à la matrice du polymère (Commission Européenne, 2007b).
Production d'ether diglycidique de ptBP (ptBP diglycidyl ether)	Utilisé pour la production de résines époxydes (Agents durcisseurs de peintures et vernis, revêtement de boites de conserves et canettes) : le ptBP diglycidyl ether joue le rôle de diluant de réactifs, et il abaisse la viscosité dans les systèmes époxydes.	Norwegian Pollution Control Authority, 2008 Commission Européenne, 2007b
Production de résine époxyde base amine	Accélérateur d'agent de durcissement pour résine durcissant à température ambiante.	Commission Européenne, 2007b
Production de base de Mannich (béta amino cétone)	Agent de durcissement pour résines époxydes	Commission Européenne, 2007b
Autres résines époxydes (revêtement époxyde durcissant à température ambiante, revêtements époxydes en poudre, revêtement époxydes durcissant à chaud)	Revêtement industriels anti-corrosion (ptBP est modifiant ou terminateur de chaine, c'est-à-dire un réactif permettant de stopper la réaction de polymérisation)	Commission Européenne, 2007b

5.3 PERSPECTIVES DE SUBSTITUTION OU DE REDUCTION

Le Tableau 28 ci-dessous résume les substitutions possibles au ptBP en fonction du domaine d'application.

Tableau 28. Produits de substitution (références bibliographiques listées dans le tableau).

Secteur / utilisation	Produit de substitution	Commentaires et source
Développement de papier thermique	Bisphénol A, bisphénol F, bisphénol AP, bisphénol S, autres sulfones, autres phénols…	US EPA, 2010 Les Bisphénols sont également suspectés d'être des PE (INERIS, 2010).
Production de polycarbonate	p-cumylphenol, phénol	Commission Européenne, 2010
Peintures	Octylphénol, 4-tertpentylphenol, 2,6-di-tert-butylphenol, dodecyl phenol	INERIS, 2006
Colle néoprène pour chaussures et maroquinerie	Colle cyanoacrylate (à base de 2-cyanoacrylate de méthyle)	Ex : loctite, glue3
	Colle polyuréthane	Information Centre technique du Cuir[43].
	Colle thermofusible polyamide	Techniques de l'ingénieur, 2002
	Colle polyéther/silane (chaussures uniquement)	Information Henkel (ex : Flextec).
Colle néoprène pour collage du bois	Copolymère vinylacétate-éthylène EVA éventuellement avec durcisseur (marqueterie, contrepalqués, statifiés…)	Techniques de l'ingénieur, 2005a ; Techniques de l'ingénieur, 2007
	Colle SBR (copolymère butadiène-styrène) (mastic pour technique collé-cloué)	Techniques de l'ingénieur, 2007
	Adhésif polyuréthane thermofusible en émulsion (stratifiés, panneaux sandwich…)	Techniques de l'ingénieur, 2006 ; Techniques de l'ingénieur, 2007 ; Techniques de l'ingénieur, 2008
	Colle thermofusible polyamide (stratifiés, panneaux sandwich…)	Techniques de l'ingénieur, 2006 ; Techniques de l'ingénieur, 2007 ; Techniques de l'ingénieur, 2008
	Colle urée-formol (stratifiés, panneaux sandwich…)	Techniques de l'ingénieur, 2006 ; Techniques de l'ingénieur, 2007 ; Techniques de l'ingénieur, 2008

[43] Centre Technique du Cuir : http://www.ctc.fr/

Secteur / utilisation	Produit de substitution	Commentaires et source
	Colle émulsion polymères isocyanate (collage bois-métal)	Techniques de l'ingénieur, 2007
Colle néoprène pour collage du bois (fabrication de meubles : collage de mousses)	Fabrication de meubles (collage de mousses) : − colles aqueuses à base de latex avec durcisseur − adhésifs thermofusibles très fluides	Techniques de l'ingénieur, 2008
Colle néoprène pour caoutchouc	Colle cyanoacrylate (à base de 2-cyanoacrylate de méthyle)	Ex : loctite, glue3 Techniques de l'ingénieur, 2002 ; Techniques de l'ingénieur, 2003
	Colle phénolique-nitrile	Techniques de l'ingénieur, 2003
	Colle caoutchouc nitrile	Techniques de l'ingénieur, 2003
	Colle polyuréthane	Techniques de l'ingénieur, 2003
Récipients alimentaires en polycarbonate	Polypropylène, Copolyester Tritan, polyamide, polyphénylsulfone…	INERIS, 2010
Production de résine époxyde	Utilisation d'un accélérateur de durcissement type sels de cobalt, ou amines.	Commission Européenne, 2007a
Résine époxyde dans les boites de conserves ou conduites d'eau potable	Il existe des produits de substitution en développement : − Résine époxyde à base de polyphénols, − Polypropylène carbonate,…	INERIS, 2010
	Polyéthylène téréphtalate PET (produit de substitution utilisé au Japon).	
	Autres emballages de conservation longue : − Briques cartonnées (Tetra Recart, Combifit). − Doypack.	
Parfums	?	
Dentisterie (agent de liaison)	?	

Secteur / utilisation	Produit de substitution	Commentaires et source
Papiers (cartes à jouer, papiers brillants…)	?	

D'après le responsable « applications collage » du Centre Technique du Cuir, les colles néoprène sont plus faciles d'utilisation que les colles polyuréthane en ce qui concerne le collage du cuir pour les chaussures (application au pinceau).

Quelques éléments économiques

Concernant les alternatives décrites dans le Tableau 28 ci-dessus, les quelques éléments économiques recueillis sont présentés dans le Tableau 29 ci-après.

Tableau 29. Prix de p-tertbutylphénol ou de produits à base de p-tertbutylphénol et de certaines substances identifiées comme alternatives.

Substance	Prix	Source
p-tertbutylphénol	Min 100 $/t ; Max 10 000 $/t Moy 2 740 $/t	Site internet commercial[44]
Colle néoprène	Min 100 $/t ; Max 30 000 $/t Moy 4 332 $/t	Site internet commercial[44]
Polycarbonate (récipients alimentaires)	Min 2 224 $/t ; Max 9 980 $/t Moy 5 272 $/t	Site internet commercial[44]
Alternatives		
Phénol (production de polycarbonate)	Min 500 $/t ; Max 9 000 $/t Moy 1 708 $/t	Site internet commercial[44]
Colle cyanoacrylate	Min 500 $/t ; Max 48 000 $/t Moy 12 955 $/t	Site internet commercial[44]
Colle polyuréthane	Min 50 $/t ; Max 5 000 $/t Moy 2 564 $/t	Site internet commercial[44]
Colle polyamide	Min 1 000 $/t ; Max 10 000 $/t Moy 3 848 $/t	Site internet commercial[44]
Colle émulsion EVA	Min 1 500 $/t ; Max 4 600 $/t Moy 2 253 $/t	Site internet commercial[44]
Colle SBR	Min 1 400 $/t ; Max 3 500 $/t Moy 1 978 $/t	Site internet commercial[44]
Colle polyuréthane en émulsion	Min 800 $/t ; Max 20 000 $/t Moy 4 339 $/t	Site internet commercial[44]
Polypropylène	Moy 1 473 $/t	Site internet commercial[44]
Polyamide	Moy 4 072 $/t	Site internet commercial[44]

[44] Etude de prix réalisée d'après les offres proposées sur le site http://french.alibaba.com/.

Les prix du p-tert-butylphénol et des substituts potentiels varient de manière significative en fonction de la substance. Néanmoins, nous n'avons pas d'information sur les quantités de substance alternative nécessaire dans les différents process.

5.4 CONCLUSION

La recherche de priorités pour la réduction de l'exposition au ptBP passe également par la détermination des applications qui engendrent une exposition de la population.

L'exposition humaine à cette substance a probablement lieu principalement au contact des adhésifs et peut-être des aliments en boites de conserves (résines époxydes). Les résines 4-tert-butylphénol/formaldéhyde (résines phénoliques) sont susceptibles de déclencher des allergies de contact dues à la résine elle-même, à la présence de ptBP, et plus rarement à celle du formaldéhyde. Elles sont utilisées notamment comme adhésifs dans les chaussures en cuir ou les bottes imperméables. En effet, lorsque les chaussures sont mouillées, l'allergène contenu dans la colle se dissout et entre en contact avec la peau (Tomb, 2008).

Une autre source d'exposition possible est l'eau potable, à cause des résines époxydes utilisées dans les réservoirs et les conduites d'eau potable. Enfin, l'utilisation d'articles en polycarbonate en contact avec les aliments peut également entrainer une exposition des consommateurs (Norwegian Pollution Control Authority, 2008). On notera que ces applications (dans les résines époxydes et articles en polycarbonate) correspondent également à des utilisations du bisphénol A. Ainsi, les recherches de matériaux alternatifs dans le cadre de la problématique sur le bisphénol A seront également susceptibles d'apporter des solutions alternatives à l'emploi du 4-tertbutylphénol.

Au vu de ces éléments, les possibilités de substitution des résines phénoliques à base de 4-tert-butylphénol, résines largement employées dans des applications pour le grand public (colles et contacts alimentaires) seraient à étudier en priorité.

6. LES ETHERS DE GLYCOL

6.1 GENERALITES

6.1.1 DEFINITIONS ET CARACTERISTIQUES CHIMIQUES

La famille des éthers de glycol se compose de 80 substances chimiques, différentes quant à leurs caractéristiques et qui entrent dans la composition de nombreux produits. Ces composés font d'excellents solvants (solvants organiques). 30 d'entre eux sont utilisés en milieu industriel, notamment pour la fabrication de peintures (INRS, 2006c).

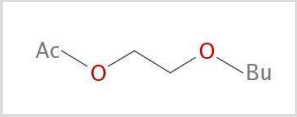
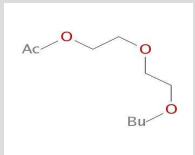
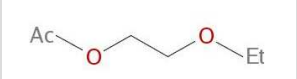
Les éthers de glycol appartiennent à un groupe de substances chimiques très courantes dénommé « composés organiques volatils » (COV). Ils présentent une fonction « éther » (R-O-R') et une fonction alcool (OH). Les molécules d'éthers de glycol se différencient par la nature de l'alcool et de l'oxyde utilisés pour leur fabrication (chaînes carbonées plus ou moins longues, présence d'isomères ou d'énantiomères, etc.) (AFSSET, 2008).

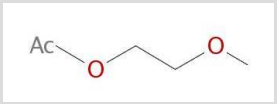
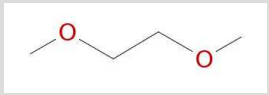
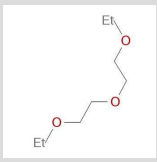
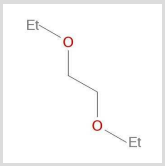
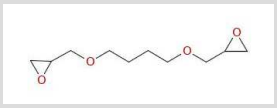
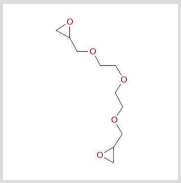
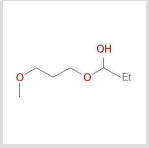
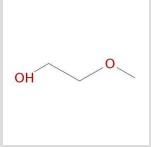
On distingue deux grandes séries d'éthers de glycol (INRS, 2006c) :

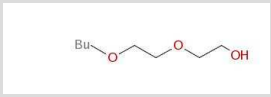
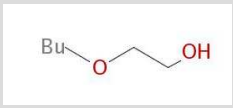
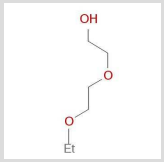
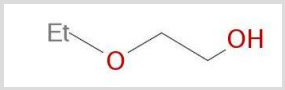
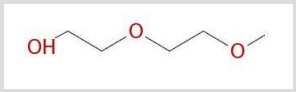
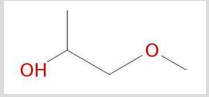
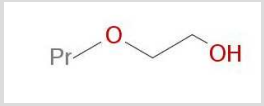
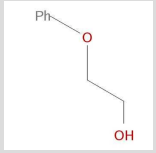
- la série E, éthers de l'éthylène glycol (EGE) : R-(O-CH_2-CH_2)$_n$-O-R'
- la série P, éthers du propylène glycol (PGE) : R-[O-CH_2-$CH(CH_3)$]$_n$-O-R' (isomère a).

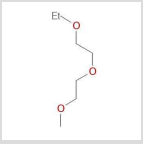
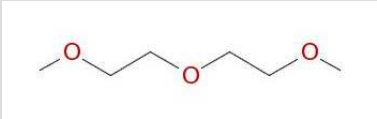
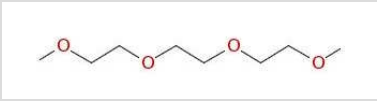
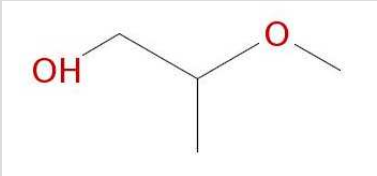
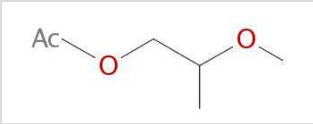
Le Tableau 30 ci-dessous présente quelques éthers de glycol.

Tableau 30. Identification chimique des principaux éthers de glycol (Bureau International du Travail, 2004a ; Commission Européenne, 2009b).

Substance chimique	N° CAS	N° EINECS	Synonymes
Acétate de 2-butoxyéthyle (EGBEA) 	112-07-2	203-933-3	Acétate de l'ether monobutylique de l'éthylène glycol 2-butoxyethyl acetate
Acétate de 2-(2-butoxyéthoxy)éthyle (DEGBEA) 	124-17-4	204-685-9	Acétate de l'ether monobutylique de diéthylène glycol 2-(2-butoxyethoxy)ethyl acetate
Acétate de 2-éthoxyéthyle (EGEEA) 	111-15-9	203-839-2	Acetate de l'ether monoéthylique de l'éthylène-glycol 2-ethoxyethyl acetate

Substance chimique	N° CAS	N° EINECS	Synonymes
acétate de 2-méthoxyéthyle (EGMEA) 	110-49-6	203-772-9	Acétate de l'ether monométhylique de l'éthylène glycol 2-methoxyethyl acetate
1,2-diméthoxyéthane (EGDME) 	110-71-4	203-794-9	1,2-dimethoxyéthane
oxyde de bis(2-éthoxyéthyle) (DEGDEE) 	112-36-7	203-963-7	Ether diéthylique de diéthylène-glycol bis(2-ethoxyethyl) ether
1,2-diéthoxyéthane (EGDEE) 	629-14-1	211-076-1	Ether diéthylique de l'éthylène glycol 1,2-diethoxyethane
1,4-bis(2,3-époxypropoxy)butane 	2425-79-8	219-371-7	Ether diglycidylique de 1,4-butanediol
2,2'-[oxybis(éthylèneoxyméthylène)]bisoxiranne 	4206-61-5	224-122-0	Ether diglycidylique de diéthylène-glycol
2-méthoxyméthylethoxy)propanol (DPGME) 	34590-94-8	252-104-2	Ether méthylique de dipropylène-glycol
2-méthoxyéthanol (EGME) 	109-86-4	203-713-7	Ether méthylique de l'éthylène-glycol

Substance chimique	N° CAS	N° EINECS	Synonymes
2-(2-butoxyéthoxy)éthanol (DEGBE) 	112-34-5	203-961-6	Ether monobutylique de diéthylène-glycol
2-butoxyéthanol (EGBE) 	111-76-2	203-905-0	Ether monobutylique de l'éthylène-glycol
2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol (DEGEE) 	111-90-0	203-919-7	Ether monoéthylique de diéthylène-glycol
2-éthoxyéthanol (EGEE) 	110-80-5	203-804-1	Ether monoéthylique de l'éthylène-glycol
2-(2-méthoxyéthoxy)éthanol (DEGME) 	111-77-3	203-906-6	Ether monométhylique de diéthylène glycol
1-méthoxypropane-2-ol (2PG1ME) 	107-98-2	203-539-1	Ether monométhylique de propylène-glycol
2-(propyloxy)éthanol (EGnPE) 	2807-30-9	220-548-6	Ether monopropylique de l'éthylène-glycol
2-phénoxyéthanol (EGPhE) 	122-99-6	204-589-7	Ether phénylique de l'éthylène-glycol

Substance chimique	N° CAS	N° EINECS	Synonymes
1-ethoxy-2-(2-méthoxyethoxy)éthane 	1002-67-1	213-690-5	Ethylméthylether de diéthylène-glycol
oxyde de bis(2-méthoxyéthyle) (DEGDME) 	111-96-6	203-924-4	bis(2-methoxyethyl) ether
1,2-bis(2-méthoxyéthoxy)éthane (TEGDME) 	112-49-2	203-977-3	-
2-méthoxypropanol (1PG2ME) 	1589-47-5	216-455-5	
acétate de 2-méthoxypropyle (1PG2MEA) 	70657-70-4	274-724-2	2-methoxypropyl acetate

6.1.2 REGLEMENTATION

Sans être exhaustifs, nous avons choisi de mettre en avant certains textes à portée réglementaire permettant de dresser un panorama préliminaire des usages et restrictions affectant cette famille de substances.

Les éthers de glycol à chaîne courte (tels que le méthylglycol, l'éthyl-glycol, le butylglycol) font partie des COV et sont donc soumis à la réglementation environnement correspondante. Ainsi, les rejets atmosphériques de vapeurs d'éthers de glycol doivent être limités. Ils sont réglementés par deux directives européennes dites COV (**directives européennes 1999/13/CE et 2004/42/CE**) qui imposent des valeurs d'émissions atmosphériques très faibles.

La **directive 2009/6/CE de la commission du 4 février 2009** modifiant la directive 76/768/CEE réglemente l'emploi de certains éthers de glycol dans des produits cosmétiques.

L'Agence française de sécurité sanitaire des produits de santé a, par ailleurs, émis :

- Quatre décisions (**décision du 24 août 1999, décision du 5 mai 2003, décision du 17 septembre 2004 et décision du 23 novembre 2005**) visant à interdire la fabrication, l'importation, l'exportation, la distribution en gros, le conditionnement, la mise sur le marché à titre gratuit ou onéreux, la détention en vue de la vente ou la distribution à titre gratuit ou onéreux et l'utilisation de produits cosmétiques contenant certains éthers de glycol (EGEE, EGME, EGEEA, EGMEA, EDGME, DEDGME, TEDGME, EGBE, DEGBE, DEGEE) ;
- Une décision (**décision du 24 août 1999**) visant à interdire la fabrication, l'importation, l'exportation, la distribution en gros, le conditionnement, la mise sur le marché à titre gratuit ou onéreux, la détention en vue de la vente ou la distribution à titre gratuit, l'utilisation, la prescription, la délivrance et l'administration de certains médicaments et contenant certains éthers de glycol (EGEE, EGME, EGEEA, EGMEA).

De plus, certains éthers de glycol sont également concernés par **l'arrêté du 7 août 2003 modifiant l'arrêté du 7 mars 2002** portant interdiction de la fabrication, l'exécution, la prescription, la délivrance et l'administration à des animaux des préparations extemporanées vétérinaires et des autovaccins à usage vétérinaire contenant certains éthers de glycol (EGDME, DEGDME, TEGDME).

La **décision n°1348/2008/CE** du parlement européen et du conseil du 16 décembre 2008 modifiant la directive 76/769/CEE du Conseil est relative à la limitation de la mise sur le marché et de l'emploi de 2-(2-méthoxyéthoxy)éthanol (DEGME), 2-(2-butoxyéthoxy)éthanol (DEGBE), diisocyanate de méthylènediphényle, cyclohexane et nitrate d'ammonium. Les usages visés pour les éthers de glycol sont principalement les peintures et/ou les décapants pour peintures et/ou les agents de nettoyage, les émulsions autolustrantes…

Par ailleurs, en ce qui concerne la prévention en milieu professionnel, le décret n°2001-97 du 1er février 2001, modifiant le code du travail (articles R231-56 à R231-56-12), a étendu aux substances classées reprotoxiques de catégorie 1 ou 2 les contraintes appliquées depuis le 1er janvier 1993 aux substances classées cancérogènes de catégorie 1 ou 2. De plus, les articles R. 4412-59 à R. 4412-93 du code de travail précisent les dispositions particulières applicables aux agents chimiques dangereux, cancérogènes, mutagènes et toxiques pour la reproduction, parmi lesquels figurent certains éthers de glycol (cf. paragraphe 6.1.3). Il est notamment demandé à l'employeur de réduire l'utilisation de ces substances sur le lieu de travail en les remplaçant, dans la mesure où cela est techniquement possible.

Des valeurs limites d'exposition professionnelle indicatives ont été établies pour quelques éthers de glycol.

6.1.3 CLASSIFICATION ET ETIQUETAGE

A titre d'exemple, la classification et l'étiquetage de certains éthers de glycol classés comme agents reprotoxiques sont présentés dans le Tableau 31 ci-après. Les informations relatives à la classification et l'étiquetage des éthers de glycol non cités dans ce document sont disponibles sur le site de la Commission Européenne : http://esis.jrc.ec.europa.eu/index.php?PGM=cla.

Tableau 31. Informations relatives à la classification et à l'étiquetage et à l'emballage de certains éthers de glycol selon le règlement (CE) n°790/2009 de la commission du 10 août 2009.

Substance	Classification	Etiquetage	
Identification chimique internationale Numéros CE / CAS	Codes des mentions de danger	Code des pictogrammes mention d'avertissement	Code des mentions des dangers
acétate de 2-éthoxyéthyle (EGEEA) 203-839-2 / 111-15-9	H226 **H360FD** H332 H312 H302	GHS02 GHS08 GHS07 	H226 H360FD H332 H312 H302
acétate de 2-méthoxyéthyle (EGMEA) 203-772-9 / 110-49-6	**H360FD** H332 H312 H302	GHS08 GHS07 	**H360FD** H332 H312 H302
1,2-diméthoxyéthane (EGDME) 203-794-9 / 110-71-4	H225 **H360FD** H332	GHS02 GHS08 GHS07 	H225 **H360FD** H332
1,2-diéthoxyéthane (EGDEE) 211-076-1 / 629-14-1	H225 **H360FD** H332	GHS02 GHS08 GHS07 	H225 **H360FD** H332
2-méthoxyéthanol (EGME) 203-713-7 / 109-86-4	H226 **H360FD** H332 H312 H302	GHS02 GHS08 GHS07 	H226 **H360FD** H332 H312 H302
2-éthoxyéthanol (EGEE) 203-804-1 / 110-80-5	H226 **H360FD** H332 H312 H302	GHS02 GHS08 GHS07 	H226 **H360FD** H332 H312 H302

Substance	Classification	Etiquetage	
Identification chimique internationale Numéros CE / CAS	Codes des mentions de danger	Code des pictogrammes mention d'avertissement	Code des mentions des dangers
2-(2-méthoxyéthoxy)éthanol (DEGME) 203-906-6 / 111-77-3	**H361D**	GHS08 	**H361D**
oxyde de bis(2-méthoxyéthyle) (DEGDME) 203-924-4 / 111-96-6	H226 **H360FD**	GHS02 GHS08 	H226 **H360FD**
1,2-bis(2-méthoxyéthoxy)éthane (TEGDME) 203-977-3 / 112-49-2	**H360FD**	GHS08 	**H360FD**
2-méthoxypropanol (1PG2ME) 216-455-5 / 1589-47-5	H226 **H360D** H335 H315 H318	GHS02 GHS08 GHS05 GHS07 	H226 **H360D** H335 H315 H318
acétate de 2-méthoxypropyle (1PG2MEA) 274-724-2 / 70657-70-4	H226 **H360D** H335	GHS02 GHS08 GHS07 	H226 **H360D** H335

Les Tableau 32 et Tableau 33 ci-après présentent la signification des codes de danger et des Informations additionnelles d'après la commission européenne et la signification des pictogrammes du règlement CLP.

Tableau 32. Signification des codes de danger et des Informations additionnelles concernant les éthers de glycol d'après la Commission Européenne (2009a).

Code de danger et information additionnelle	
H302	Nocif en cas d'ingestion.
H312	Nocif par contact cutané.
H315	Provoque une irritation cutanée.
H318	Provoque des lésions oculaires graves.
H225	Liquide et vapeurs très inflammables.
H226	Liquide et vapeurs inflammables.

Code de danger et information additionnelle	
H332	Nocif par inhalation.
H335	Peut irriter les voies respiratoires.
H360D	**Peut nuire au fœtus.**
H360FD	**Peut nuire à la fertilité. Peut nuire au fœtus.**
H361D	**Susceptible de nuire au fœtus.**

Tableau 33. Pictogramme du système SGH concernant les éthers de glycol.

GHS02 : Inflammable	GHS05 : Corrosif	GHS07 : Toxique, irritant, sensibilisant, narcotique	GHS08 : sensibilisant, mutagène, cancérogène, reprotoxique Rend SGH07 facultatif

Bien que les éthers de glycol n'appartiennent pas à la liste des substances prioritaires définies par la Communauté Européenne dans le cadre de la Stratégie communautaire concernant les perturbateurs endocriniens, certains de ces composés sont toutefois classés comme susceptibles de nuire au fœtus ou pouvant nuire à la fertilité ou au fœtus dans le cadre de la classification CLP[45].

6.2 PRODUCTION ET UTILISATIONS

Les éthers de glycol sont produits et utilisés depuis les années 30, mais leurs applications ont significativement augmenté à partir des années 60, avec notamment le développement des peintures à l'eau. Depuis les années 90, la production et l'utilisation globales des éthers de glycol suivent une légère tendance à la hausse. Cependant, si on s'intéresse à chaque substance prise individuellement ou à chaque type de produit concerné, on note des évolutions très différentes, notamment en raison de la classification comme reprotoxique de certains d'entre eux et de la mise en place de la réglementation française limitant l'usage des CMR de catégorie 1 et 2 en France [Décret n°2001-97] (AFSSET, 2008).

[45] Règlement (CE) n°1272/2008 dit « CLP » pour la classification, l'étiquetage et l'emballage des substances et des mélanges dangereux.

6.2.1 PRODUCTION ET VENTE

Selon l'AFSSET (2008), en France, la production des éthers de glycol se fait sur le site pétrochimique de Lavéra (Bouches du Rhône), appartenant au groupe Ineos / Innovène. Les éthers de glycol produits sont : l'EGBE, le DEGBE, l'EGBEA, le DEGBEA, le PGME, le PGMEA, le PGEE et le PGEEA. Du fait de l'unicité du producteur français, les informations sur les tonnages sont jugées confidentielles.

En 2006, le Syndicat de l'Industrie Chimique Organique de Synthèse et de la biochimie (SICOS) indiquait une production européenne d'environ 650 000 tonnes par an. Des éthers de glycol classés reprotoxiques tels que l'EGMEA et l'EGEEA ne sont plus produits en Europe et l'EGME et l'EGEE le sont très peu (3 000 tonnes d'EGME et 500 tonnes d'EGEE en 2005) (AFSSET, 2008).

Actuellement, les éthers de glycol majoritairement produits au niveau européen sont, dans l'ordre décroissant, le PGME, l'EGBE, le PGMEA et le DEGBE. Ils représentent plus de 92 % de la production européenne totale en 2006 (AFSSET, 2008).

A l'heure actuelle et à l'échelle mondiale, les principaux producteurs d'éthers de glycol et leurs acétates sont (OSPA, 2012) :

- Dow (États-Unis, Allemagne, Italie, Japon) ;
- Eastman (États-Unis) ;
- LyondellBasell (États-Unis et Pays-Bas) ;
- INEOS (Belgique et France) ;
- BASF (Allemagne) ;
- Shell (Pays-Bas) ;
- Kyowa Hakko (Japon) ;
- Nippon Nyukazai (Japon) et Yokkaichi (Japon).

La plupart fournissent des produits de série E et de série P. Certains fournissent toute la gamme de produits (Dow et Lyondell), mais d'autres fournissent toute la gamme de matières premières pour produire les éthers de glycol (Shell, BASF et Daicel) alors que le reste des entreprises fournissent une gamme de produits limitée. Les éthers de glycol sont généralement produits dans des sites adjacents aux fournisseurs d'oxyde d'éthylène ou d'oxyde de propylène (OSPA, 2012).

La synthèse des éthers de glycol s'effectue par l'action d'un alcool sur les oxydes d'éthylène ou de propylène, produisant des éthers mono-alkylés ou di-alkylés. On peut ensuite faire réagir les éthers monoalkylés avec l'acide acétique pour former les acétates des éthers de glycol (AFSSET, 2008).

Par exemple, l'action du méthanol sur l'oxyde d'éthylène conduit à la formation d'EGME (voir Figure 5 ci-après).

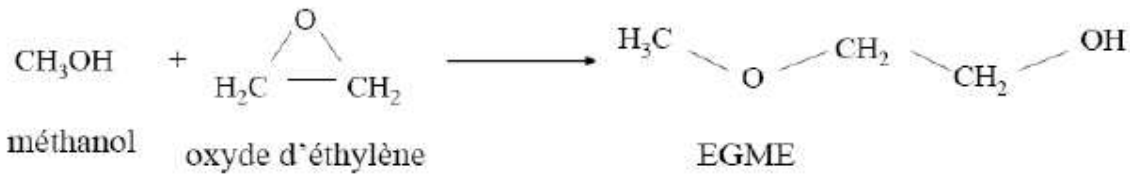


Figure 5. Formation de l'EGME à partir de l'oxyde d'éthylène et du méthanol (AFSSET, 2008).

L'action du méthanol sur l'oxyde de propylène conduit, elle, à la formation majoritaire de 2-propylène glycol mono-1-méthyléther (2PG1ME) avec comme impureté de synthèse le 1PG2ME (cf. Figure 6 ci-après).

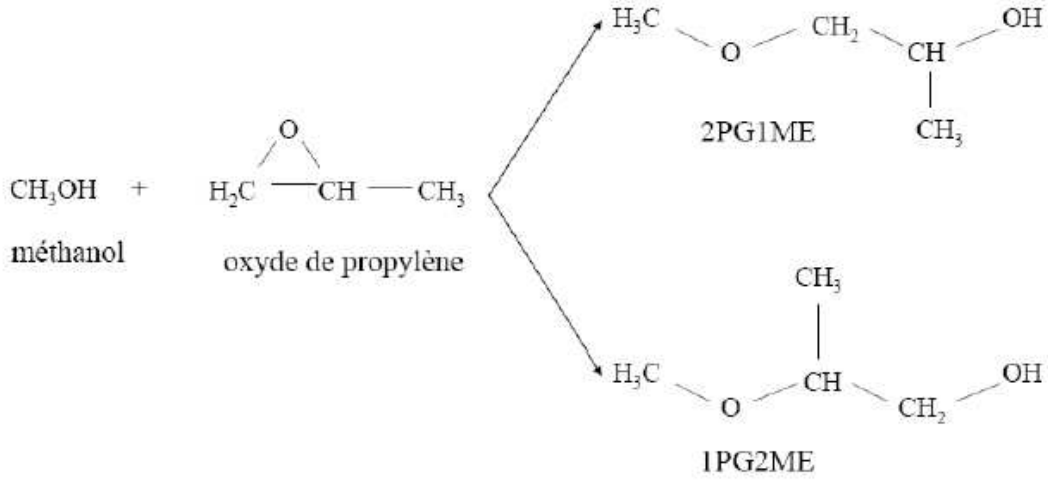


Figure 6. Formation du 2PG1ME et du 1PG2ME à partir de l'oxyde de propylène et de méthanol (AFSSET, 2008).

6.2.2 SECTEURS D'UTILISATION

En raison de leur solubilité dans l'eau et dans les solvants organiques, les éthers de glycol ont connu un grand essor industriel. Depuis les années soixante-dix, ils sont présents dans de nombreuses préparations en remplacement des solvants aromatiques couramment utilisés avant cette époque (INRS, 2006c). La Figure 7 ci-après présente de façon schématique les différents usages de cette famille.

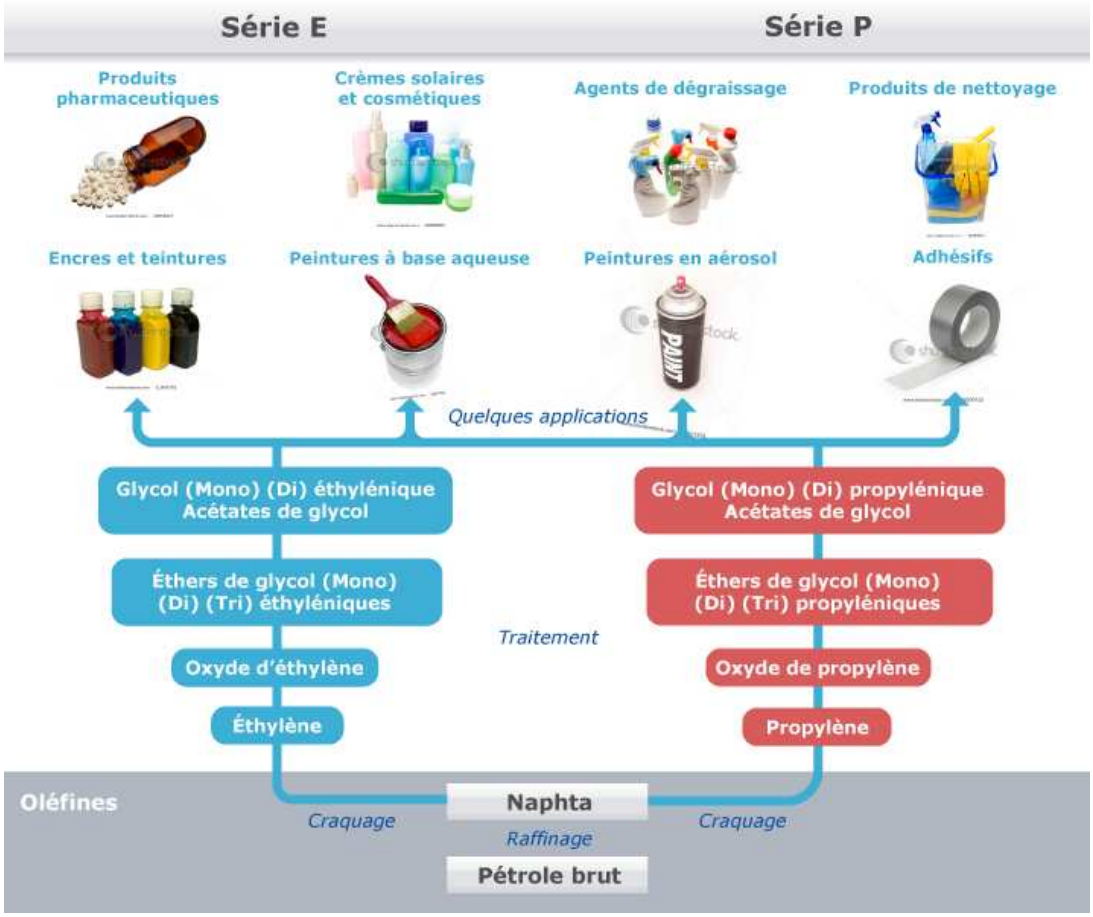


Figure 7. Secteurs d'utilisation des éthers de glycol (source : http://www.glycol-ethers.eu/fr//home)

Dans son rapport datant de 2008, l'AFSSET a listé les éthers de glycols utilisés actuellement ou ayant été utilisés en France (voir Tableau 34 ci-après).

Tableau 34. Ethers de glycol utilisés ou ayant été utilisés (AFSSET, 2008).

Numéro CAS	Acronyme	Dénomination anglaise courante
Série éthylénique (série E)		
109-86-4	EGME	Ethylene glycol methylether
110-49-6	EGMEA	Ethylene glycol methylether acetate
110-71-4	EGDME	Ethylene glycol dimethylether
110-80-5	EGEE	Ethylene glycol ethylether
111-15-9	EGEEA	Ethylene glycol éthylether acetate
629-14-1	EGDEE	Ethylene glycol diéthylether
2807-30-9	EGnPE	Ethylene glycol n-propylether
20706-25-6	EGnPEA	Ethylene glycol n-propylether acetate
109-59-1	EGiPE	Ethylene glycol isopropylether
111-76-2	EGBE	Ethylene glycol butylether
112-07-2	EGBEA	Ethylene glycol butylether acetate
7580-85-0	EGtertBE	Ethylene glycol tert-butylether
112-48-1	EGDBE	Ethylene glycol dibutylether
112-25-4	EGHE	Ethylene glycol hexylether
122-99-6	EGPhE	Ethylene glycol phenylether
111-77-3	DEGME	Diethylene glycol methylether
111-96-6	DEGDME	Diethylene glycol dimethylether
111-90-0	DEGEE	Diethylene glycol ethylether
112-15-2	DEGEEA	Diethylene glycol ethylether acetate
112-36-7	DEGDEE	Diethylene glycol diethylether
6881-94-3	DEGnPE	Diethylene glycol n-propylether
112-34-5	DEGBE	Diethylene glycol butylether
124-17-4	DEGBEA	Diethylene glycol butylether acetate
112-59-4	DEGHE	Diethylene glycol hexylether
112-35-6	TEGME	Triethylene glycol methylether
112-49-2	TEGDME	Triethylene glycol dimethylether
112-50-5	TEGEE	Triethylene glycol ethylether
143-22-6	TEGBE	Triethylene glycol butylether
23783-42-8	TetraEGME	Tetraethylene glycol methylether
1559-34-8	TetraEGBE	Tetraethylene glycol butylether
Série propylénique (série P)		
1320-67-8 (107-98-2 / 1589-47-5)	PGME	Propylene glycol methylether (mélange d'isomères)
108-65-6 / 79657-70-4	PGMEA	Propylene glycol methylether acetate (mélange d'isomères)
7778-85-0	PGDME	Propylene glycol dimethylether
1569-02-4 et autres isomères	PGEE	Propylene glycol ethylether (mélange d'isomère)
10221-57-5	PGDEE	Propylene glycol diethylether
110-48-5	PGiPE	Propylene glycol iso-propylether
1569-01-3	PGnPE	Propylene glycol n-propylether
5131-66-8 / 57018-52-7	PGBE	Propylene glycol butylether (mélange d'isomères)
57018-52-7	PGtBE	Propylene glycol tert-butylether
41593-38-8	PGPhE	Propylene glycol phenylether (mélange d'isomères)
34590-94-8	DPGME	Dipropylene glycol methylether
88917-22-0	DPGMEA	Dipropylene glycol methylether acetate
111109-77-4	DPGDME	Dipropylene glycol dimethylether
30025-38-8	DPGEE	Dipropylene glycol ethylether
29911-27-1	DPGnPE	Dipropylene glycol n-propylether
24083-03-2	DPGBE	Dipropylene glycol butylether
29911-28-2	DPGnBE	Dipropylene glycol n-butylether
132739-31-2	DPGtBE	Dipropylene glycol tert-butylether
20324-33-8 / 25498-49-1	TPGME	Tripropylene glycol methylether (mélange d'isomères)
96077-04-2	TPGnPE	Tripropylene glycol n-propylether
55934-93-5	TPGBE	Tripropylene glycol butylether
2517-43-3	1BG3ME	Butylene glycol monomethylether (3-méthoxy-1-butanol)

6.2.2.1 DONNEES ECONOMIQUES

En France, en 2006, le marché est estimé à environ 30 000 tonnes, une faible proportion (130 tonnes) correspondait à des éthers de glycol classés reprotoxiques réservés à un usage exclusivement professionnel (INERIS, 2007). En 2004, l'usage des éthers de glycol en tant que solvants représentait environ 22 000 tonnes (INRS, 2005e), soit approximativement 60 % de tous les usages. On notera que les éthers de glycol ne représentent qu'environ 4 % des solvants actuellement utilisés en France. Parmi les autres usages, on peut citer : antigels pour carburants aéronautiques, fluides hydrauliques, intermédiaires de synthèse, conservateurs, etc.

L'enquête sur l'utilisation des solvants en France (INRS, 2005e) concluait que les principaux éthers de glycol utilisés en tant que solvants étaient le PGMEA (48 %), le PGME (27 %), le DPGME (11 %), le DEGBE (7 %) et le PGEE (4 %), représentant 97 % du marché des éthers de glycol pour cet usage.

Néanmoins, si on s'intéresse à l'ensemble des usages des éthers de glycol et d'après l'étude de filières réalisée par l'INERIS (2007), les éthers de glycol majoritairement commercialisés en 2006, à destination des consommateurs, sont, dans l'ordre décroissant : le PGME, le PGPE, le DPGME, le PGBE, le DEGBE, le DPGnBE et le DEGEE.

6.2.2.2 SECTEURS D'UTILISATION

Les éthers de glycol peuvent être présents dans tous les produits dits « à l'eau » (INRS, 2006c). Les principaux types de produits susceptibles de contenir des éthers de glycol sont (AFSSET, 2008) :

- les peintures (tous types : peintures d'avion, d'automobile, peinture en bâtiment …) ;
- les encres, teintures et produits connexes (pour l'imprimerie, les meubles) ;
- les vernis (pour meubles, métaux, automobiles) ;
- les produits biocides et phytopharmaceutiques (produits de protection, produits anti-salissures, fongicides …) ;
- les produits à usage métallurgique et mécanique (fluides de coupe, décapants, agents de protection…) ;
- les colles, polymères et produits connexes (produits agglomérant, durcisseurs…) ;
- les produits cosmétiques et apparentés (teintures capillaires, produits corporels…) ;
- les médicaments (humains et vétérinaires).

Le Tableau 35 ci-après présente les différents éthers de glycol utilisés par type de produits.

Tableau 35. Ethers de glycol employés en fonction du type de produits.

Produit contenant des éthers de glycol	Ethers de glycol employés	Remarques / Références
Peintures, vernis, encres d'imprimerie et produits connexes (durcisseurs…)	DEGBE* DEGBEA Mélange DEGBE-EGBE* PGME* PGMEA* TPGME PGEE TPGnBE DPGnBE EGBEA EGME EGMEA DEGME EGPhe	INERIS, 2007 Teneurs en éthers de glycol très variables selon applications et types de produits. INRS, 2005c * Egalement dans la base SEPIA (AFSSET, 2008)- environ 800 préparations enregistrées INRS, 2010c INRS, 2007 INRS, 2010e INRS, 2005a INRS, 2008a
Produits d'entretien – Produits ménagers pour le consommateur	DEGEE (Conc. – 0,01 à 3%) EGHE (Conc. – 0,01 à 3%) DEGBE (Conc. – 0,01 à 3%) EGBE (Conc. – 0,01 à 3%) PGME (Conc. – 0,5 à 15%) PGMEA (Conc. – 0,5 à 15%) DPGnBE (Conc. – 0,5 à 15%) PGnPE (Conc. – 0,5 à 15%) DPGME (Conc. – 0,5 à 15%) PGBE (Conc. – 0,5 à 15%)	INERIS, 2007 INRS, 2005c INRS, 2005a INRS, 2005b En 2006, 81 000 tonnes de produits d'entretien ménager en France contenaient des éthers de glycol (AFISE cité par AFSSET, 2008) Les produits d'entretiens pour les automobiles contiennent également du TEGDME et du DEGME (AFSSET, 2008).

Produit contenant des éthers de glycol	Ethers de glycol employés	Remarques / Références
Produits d'entretien – Produits industriels	PGME et son acétate PGnPE PGPhE DPGnPE DPGnBE DPGnBE TPGnBE TPGME DEGEE DEGME TEGME TEGDME EGHE EGPhE DEGBE DEGBEA EGBE	Les concentrations en éthers de glycol sont variables mais souvent importantes, de 20 à 100 % pour les produits renseignés (INERIS, 2007). INRS, 2005c INRS, 2007 INRS, 2010a INRS, 2006a INRS, 2005a INRS, 2005b Les mêmes éthers de glycol sont retrouvés dans les produits à usage métallurgique et mécanique (AFSSET, 2008).
Produits biocides	DPGME PGME DEGBE EGBE DEGEE EGPhE	INERIS, 2007 Base SEPIA (cité par AFSSET, 2008). INRS, 2005c INRS, 2010a INRS, 2008a Entre 2000 et 2006, sur les 4 220 produits biocides enregistrés, 363 contiennent des éthers de glycol.
Produits phytopharmaceutiques à destination des professionnels	EGBE PGME DPGME	330 tonnes par an d'éthers de glycol, dont 212 tonnes par an sont retrouvées dans les formulations commercialisées (AFSSET, 2008). INERIS, 2007 INRS, 2005c Faibles concentrations : de 2 à 20 % (AFSSET, 2008).

Produit contenant des éthers de glycol	Ethers de glycol employés	Remarques / Références
Produits cosmétiques	EGPhE (Conservateur : concentration maximale de 1%) EGBE (conc. 2 à 4 % suivant le type de teinture capillaire) DEGBE (teintures capillaires : concentration maximale de 9 %) DEGEE (conc. maximale de 1,5% (à l'exception des produits d'hygiène buccale et des produits pour les yeux), TPGME (moins de 3 % du produit fini)	Aucun produit cosmétique ne contient d'éthers de glycol classés reprotoxiques de catégorie 2 : l'EGEE, l'EGME et leurs acétates sont interdits dans les produits cosmétiques depuis 1999. L'EGDME, le DEGDME et le TEGDME sont également interdits depuis 2004. Concernant les éthers de glycol non reprotoxiques, pour l'EGBE, le DEGBE et le DEGEE, la décision de l'Afssaps du 23 novembre 2005 restreint leur utilisation (AFSSET, 2008). INRS, 2005c INRS, 2005b INRS, 2008a
Médicaments	DEGEE, utilisé comme solvant (environ 8,2 tonnes) EGPhE, utilisé comme conservateur (environ 815 kg)	AFSSAPS cité par AFSSET, 2008
Synthèse organique (intermédiaire)	EGBE EGBEA DEGBE et DEGBEA DEGEE et DEGEEA	INERIS, 2007 INRS, 2005c INRS, 2005c INRS, 2005a INRS, 2005b
Industrie du textile et/ou du Cuir (généralement dans les colorants et pigments)	EGBEA EGMEA DEGBE et DEGBEA DEGEE et DEGEEA	INERIS, 2007 INRS, 2005c INRS, 2010e INRS, 2005a INRS, 2005b Commission Européenne, 2003b Commission Européenne, 2003c

Selon le rapport de l'AFSSET (2008), concernant les peintures, vernis, encres d'imprimerie et produits connexes, une enquête menée par la FIPEC (fédération des industries des peintures, encres, couleurs, colles et adhésifs) a montré que plus de 75 % des revêtements destinés à peindre une pièce ou vernir un parquet ne contenaient plus d'éthers de glycol. Sur les 22 % contenant encore des éthers de glycol, la FIPEC indiquait que les éthers de glycol pouvaient être présents dans les formulations, soit par le biais des matières premières utilisées par les fabricants de peintures et vernis, soit ajoutés par les fabricants pour apporter des propriétés spécifiques au produit fabriqué. Le détail des éthers de glycol employés dans ces articles ainsi que leur concentration sont disponibles dans le rapport de l'AFSSET (2008).

Concernant les éthers de glycol classés reprotoxiques de catégorie 2, toutes les enquêtes disponibles pour la période de 2000 à 2006 confirment leur très faible usage en France (AFSSET, 2008).

L'INRS, à travers ses fiches toxicologiques, rapporte également les informations suivantes :

- L'utilisation du 2-éthoxyéthanol (EGEE) au niveau de l'Union Européenne et en France a beaucoup diminué au cours des années 2000 (INRS, 2010b).
- Le 2-méthoxyéthanol (EGME) est également utilisé dans les fluides hydrauliques, l'industrie électronique, l'industrie photographique, dans les antigels pour carburants d'aviation et les produits de dégraissage et de nettoyage (INRS, 2010c).
- Le 2-(2-Butoxyéthoxy)éthanol et son acétate (DEGBE et DEGBEA) sont également employés, comme additif pour liquide de freins et fluides de coupe, comme solvant dans l'industrie photographique, et chimique (INRS, 2005a).
- L'acétate de 2-éthoxyéthyle (EGEEA) n'est plus produit ni importé dans l'Union Européenne depuis 2002 (INRS, 2010d).

Dans le secteur de la cosmétique, la FEBEA (Organisme professionnel représentatif de l'industrie des produits de la beauté) qui a interrogé ses adhérents en 2012, nous a précisé les éléments suivants concernant cette famille de substances chimiques :

- Le Butoxydiglycol (CAS : 112-34-5) et le Butoxyethanol (CAS : 111-76-2) ont fait l'objet d'une évaluation favorable par le comité scientifique pour la sécurité des consommateurs (CSSC), et sont listés dans l'annexe III (liste des substances pouvant être contenues dans les produits cosmétiques selon les restrictions et conditions prévues dans cette annexe) de la Directive cosmétique 76/768/CEE.

- Le Phenoxyethanol (CAS : 122-99-6) est inscrit dans l'annexe VI (liste des conservateurs autorisés dans les produits cosmétiques) de la Directive cosmétiques au numéro d'ordre 29.
- L'Ethoxydiglycol (CAS : 110-90-0) a fait l'objet d'un avis favorable du CSSC et devrait être prochainement inscrit dans l'annexe III de la Directive cosmétiques.

Toujours selon la FEBEA, le phénoxyéthanol est un conservateur couramment utilisé en cosmétique et les deux autres éthers de glycol sont potentiellement susceptibles d'être employés dans ce domaine.

On notera enfin, que très peu d'informations sur les éthers de glycol sont disponibles dans les documents BREF (documents de référence sur les meilleures techniques disponibles - http://eippcb.jrc.es/reference/).

6.3 PERSPECTIVES DE SUBSTITUTION OU DE REDUCTION

6.3.1 PREAMBULE

Au vu de l'importance (en nombre) de cette famille de substances, il semble nécessaire de cibler au mieux les éthers de glycol prioritaires pour une substitution. Ainsi, nous allons dans un premier temps, faire un état des lieux sur les usages des éthers de glycol classés reprotoxiques et non reprotoxiques pour essayer de dégager des priorités et des axes de travail puis dans un second temps, nous évoquerons les différentes pistes de substitution recensées dans la littérature.

On notera que dans ce document, nous nous sommes concentrés sur la problématique « produits de consommation du grand public ». Nous n'évoquerons pas la problématique concernant l'exposition des travailleurs aux éthers de glycol. Concernant ce dernier point, des éléments d'information sont disponibles sur le site internet : http://www.travailler-mieux.gouv.fr/Substitution-des-agents-chimiques.html.

6.3.2 ETHERS DE GLYCOL CLASSES TOXIQUES POUR LA REPRODUCTION

Selon l'OSPA (2012), l'utilisation, en Europe, d'éthers de glycol classés toxiques pour la reproduction a baissé en permanence depuis plusieurs années et a, maintenant, atteint des volumes très marginaux (moins de 1 % du marché européen des éthers de glycol). Néanmoins, toujours selon cette source, il demeure quelques applications industrielles pour lesquelles, à ce jour, aucun substitut n'a été trouvé.

En 2004 ont été vendus en France :

- l'EGME, utilisé en tant qu'intermédiaire de synthèse chimique ;
- l'EGEE, utilisé comme solvant d'extraction pour la fabrication d'une matière pharmaceutique active ;

- l'EGDME et du DEGDME, utilisés comme solvants dans des procédés de synthèse chimique.

L'EGDEE / EGEEA et le TEGDME ne sont ni vendus ni utilisés en France.

Toujours selon l'OSPA, ces substances ne sont plus utilisées que comme intermédiaires de synthèse chimique ou pharmaceutique ou comme solvants dans des procédés de fabrication. Elles ne peuvent donc se retrouver qu'en tant qu'impuretés dans le produit final.

Dans le rapport de l'Afsset « Les éthers de glycol : synthèse des connaissances sur les expositions de la population générale et professionnelle en France », pour la population générale, il a été établi une absence d'exposition aux éthers de glycol reprotoxiques, excepté pour le DEGME. Ce dernier a été recensé dans certains types de produits, tant à usage professionnel que domestique (cf. Tableau 36 ci-après ; AFSSET, 2008).

Ainsi selon ces sources (OSPA et AFSSET), il ne semble pas nécessaire de s'attacher dans un premier temps à la substitution des éthers de glycol classés reprotoxiques puisque la population générale ne semble plus exposée à ces substances ou seulement de façon marginale.

Concernant le DEGME, il avait été identifié dans des produits d'entretien pour automobile et à usage industriel (informations basées sur les données recueillies entre 2003 et 2007). Depuis l'émission du rapport de l'AFSSET, la **décision n°1348/2008/CE du parlement européen** restreint l'usage de cette substance à des concentrations inférieures à 0,1 %. Ainsi, cette substance ne peut se retrouver qu'à l'état d'impureté dans les produits à usage domestique et la question de sa substitution semble donc réglée.

6.3.3 ETHERS DE GLYCOL CLASSES NON TOXIQUES POUR LA REPRODUCTION

Toujours pour la population générale et selon l'AFSSET (2008), une exposition individuelle aux éthers de glycol (non classés reprotoxiques) peut être constatée lors d'activités mettant en œuvre des produits tels que les produits ménagers. Des mesures biologiques font également état d'une exposition plus importante au EGPhE et PGME et son acétate par rapport aux autres éthers de glycol (AFSSET, 2008). Les usages de ces deux substances sont présentés dans le Tableau 36 ci-après. L'Afsset précise qu'il a été impossible de conclure sur un risque sanitaire en raison de l'absence d'indicateur biologique ou de valeur de référence. Mais il semblerait que selon Cicollela (2005), certains éthers de glycol de la série P (PGME et PGMEA) ont été suffisamment testés pour que l'on soit certain de leur faible toxicité et qu'on puisse les recommander comme produits de substitution.

Tableau 36. Usages de certains éthers de glycol (AFSSET, 2008).

Ethers de glycol	Usage	Commentaires
DEGME	Retrouvé dans les produits d'entretien pour automobile (grand public) et dans les produits d'entretien à usage industriel. Peut-être retrouvé dans les produits de jardin.	A la suite d'une évaluation européenne des risques, cette substance ne peut-être mise sur le marché après le 27 juin 2010 pour la vente au public, en tant que constituant de peinture, décapant de peinture, agent de nettoyage, émulsion autolustrante et produit d'étanchéité pour les planchers à des concentrations égales ou supérieures à 0,1 % (**décision n° 1348/2008/CE du parlement européen**).
EGPhE	Usage dans les cosmétiques	Dans la liste des conservateurs autorisés en cosmétique, figure l'EGPhE (ou phénoxyéthanol) qui peut être utilisé à la concentration maximale de 1 % dans ces produits (**Arrêté du 6 février 2001 fixant la liste des agents conservateurs que peuvent contenir les produits cosmétique modifié**)
PGME	Très utilisé en France dans les produits à usage professionnel (tous secteurs) et domestiques (matériaux vernis et certains produits ménagers)	Selon Cicolella, 2005, certains éthers de glycol de la série P (PGME et PGMEA) ont été suffisamment testés pour que l'on soit sûr de leur faible toxicité et qu'on puisse les recommander comme produits de substitution.

6.3.4 PREMIERS ETATS DES LIEUX SUR LA SUBSTITUTION

En 2000, la Commission de la sécurité des consommateurs (CSC), dans son avis du 8 novembre 2000[46], demandait la substitution complète des éthers de glycol de la série E par ceux de la série P et la réalisation d'études scientifiques complémentaires par les agences sanitaires en vue de répondre plus précisément à la question des risques liés aux éthers de glycol.

Selon Cicolella (2005), l'emploi des éthers de glycol de la série E les plus toxiques a beaucoup diminué. La substitution s'est faite principalement de la série E vers P mais aussi vers un autre éther de glycol de la série E (EGBE). Ce dernier serait aussi un composé reprotoxique et un toxique du sang (Cicolella, 2005).

[46] http://www.securiteconso.org/article272.htm

En 2007, la société RPA a réalisé une revue des données disponibles sur les possibilités de substitution des éthers de glycol pour l'Agence Française de Sécurité Sanitaire de l'Environnement et du travail (RPA, 2007). Un résumé de l'état de l'art et d'avancement de la substitution des éthers de glycol extrait de ce rapport est présenté dans le Tableau 37 ci-après :

Tableau 37. Substitutions des éthers de glycol selon le secteur industriel (classés reprotoxiques ou non) (RPA, 2007).

Secteur industriel	Ethers de glycol utilisés	Alternatives potentielles utilisées	Etat d'avancement de la substitution
Agriculture (dans les produits biocides ou produits phytopharmaceutiques en tant que solvant)	EGME, EGEE, EGBE, DEGME, DEGBE, DEGEE, DPGME et 2PG1ME.	− Solvants à base d'alcools tels que l'alcool isopropylique − Solvants classiques utilisés dans d'autres produits (peintures, par exemple) tels que le DMSO (diméthylsulfoxyde) et le NMP (N-méthyl-2-pyrrolidone) − Poudres mouillables ou granulés hydrodispersibles.	Il n'est pas certain que ces solvants soient utilisés pour les mêmes applications/cultures (ou offrent les mêmes avantages). Aucune information sur les alternatives possibles n'a été donnée par l'industrie agricole pour cette étude.
Cosmétique (conservateurs)	EGPhE, EGBE, DEGBE, DEGEE, 2PG1ME.	Il y a 56[47] conservateurs qui sont actuellement autorisés pour une utilisation dans les cosmétiques. Seulement 30 de ces 56 agents de conservation sont actuellement utilisés et, en théorie, aucune de ces substances ne pourrait agir comme une alternative aux éthers de glycol.	La substitution par d'autres conservateurs est théoriquement envisageable.

[47] A la date du rapport, c'est-à-dire 2007.

Secteur industriel	Ethers de glycol utilisés	Alternatives potentielles utilisées	Etat d'avancement de la substitution
Pharmaceutique (solvant ou conservateur)	EGPhE, EGME, EGEE, DEGEE et DEGME.	Pour une utilisation en tant qu'agent de conservation dans les vaccins, des alternatives possibles sont : le formaldéhyde, le phénol, le chlorure de benzéthonium et le thiomersal.	Il n'est pas certain que les alternatives identifiées soient techniquement acceptables, ni préférables d'un point de vue sanitaire. Les besoins spécifiques de l'industrie pharmaceutique et les procédures de vérification d'efficacité doivent également être considérées.
Peintures et coatings (solvant…)	EGBE, EGBEA, 2PG1ME, 2PG1MEA, DEGBE, DPGME, EGPhE, DEGME, DEGBEA, DEGEE, DPGBE, TPGBE, 2PG1EE, 2PG1BE, TEGME, etc	Le choix des éthers de glycol dans la formulation des peintures et revêtements est lié à leurs propriétés (volatilité, solubilité, pouvoir solvant et d'inflammabilité). La substitution d'une substance pour une autre n'est donc pas toujours aisée.	La tendance actuelle est de remplacer les éthers de glycol de la série E par ceux de la série P (sauf dans les applications critiques (p.ex. revêtements pour automobiles et avions) où aucune alternative appropriée n'a été trouvée). D'importants arbitrages résultant de la substitution des éthers de glycol doivent également être réalisés (consommation d'énergie, retour à des solvants peu respectueux vis-à-vis de l'environnement …).
Détergents	EGBE, 2PG1ME, DPGME, DPGBE, EGBEA, DEGBEA, 2PG1BE, 1PG2PE, DEGEE et PGnBE.	Les alcools (éthanol et isopropanol) et les terpènes peuvent être des alternatives potentielles.	Les propriétés techniques ou l'efficacité et le coût de ces alternatives ne sont pas considérés comme comparables aux éthers de glycol.
Textiles et Cuir (colorants et pigments)	EGBE, DEGME, EGBEA, EGEEA	Aucune solution alternative identifiée pour les textiles. Pour le cuir : les hydrocarbures, les cétones et les alcools.	La substitution dans le secteur du cuir est théoriquement possible.

Secteur industriel	Ethers de glycol utilisés	Alternatives potentielles utilisées	Etat d'avancement de la substitution
Photographie	DEGEE, EGME, TEGME, EGPhE, DEGDEE, DEGMEE, DEGEEA, DEGBE et TEGBE	Aucune alternative identifiée	Informations insuffisantes pour permettre de conclure sur la situation de substitution.
Carburants et transport	DEGME, DEGBE, EGBE et DPGME	Les formulations à base de silicium peuvent fournir une alternative de même que l'alcool isopropylique (IPA), le 1,3-dioxolane-4-méthanol et le 1,3 dioxane (anti-gel pour carburant)	Toutefois, ces informations obtenues sont actuellement insuffisantes pour permettre un jugement sur la situation de substitution.
Chimie et autres	Divers	-	Informations insuffisantes pour permettre de conclure sur la situation de substitution

6.3.5 QUELQUES ELEMENTS ECONOMIQUES

Dans ce paragraphe, nous avons reporté quelques informations économiques concernant les éthers de glycol et certaines substances chimiques identifiées comme alternative potentielle dans différents secteurs industriels. Ces données sont reportées dans le Tableau 38 ci-après.

Tableau 38. Prix de quelques éthers de glycols et substances alternatives potentielles.

Substance chimique	Prix (euros / tonnes)	Commentaires
EGBE (CAS : 111-76-2)	1360-1420	Juillet 2011 ; ICIS, 2012b
EGBEA (CAS : 112-07-2)	1400-1430	Juillet 2011 ; ICIS, 2012b
Ethers de glycol série P (PGBE, DPBGE, TPGME, …)	1320-1370	Juillet 2011 ; ICIS, 2012d
Acétates d'éthers de glycol série P	1530-1620	Juillet 2011 ; ICIS, 2012d

Substance chimique	Prix (euros / tonnes)	Commentaires
Isopropanol	1230-1400	Juillet 2011 ; ICIS, 2012c Substituant identifié pour les **détergents**. Attention, l'isopropanol est sensé être moins efficace que les éthers de glycol (pouvoir dégraissant plus faible) (RPA, 2007).
Ethanol	780 – 820	Juillet 2011 ; ICIS, 2012a Substituant identifié pour les **détergents**. Attention, l'ethanol est sensé être moins efficace que les éthers de glycol (pouvoir dégraissant plus faible) (RPA, 2007).

Remarque : pour l'usage des éthers de glycol en tant que solvant dans le secteur des cosmétiques, les solvants type alcool[48] ont été recensés comme alternative potentielle. Toutefois, ces substituts peuvent également entraîner des risques pour la santé humaine. Par exemple, l'usage de l'alcool benzylique en tant que solvant est actuellement restreint dans les parfums et arômes (RPA, 2007).

Les prix des différents éthers de glycol et les substituts potentiels sont du même ordre mis à part l'éthanol qui se révèle moins cher. Néanmoins, comme spécifié précédemment, nous n'avons pas d'information sur les quantités de substance alternative nécessaire dans les différents procédés. Ainsi, il semble délicat de juger de la facilité ou non de substituer les éthers de glycol du point économique.

De manière générale et selon la société Derivery, pour le secteur de la peinture, les alternatives aux produits issus de la pétrochimie sont les peintures naturelles (Peinture Natura - http://peintures-natura.fr/). La fabrication de ces peintures emploie des procédés et des matières premières différentes. Par exemple, entre des peintures acryliques et des peintures naturelles, le mode de séchage se révèle différent et dans le second produit, la présence d'éthers de glycol n'est plus nécessaire (Derivery, 2011).

6.3.6 CONCLUSION

Au vu des éléments précédents, il existe différentes pistes de substitution pour certains éthers de glycols non classés reprotoxiques, à approfondir à l'aide notamment d'enquêtes auprès des professionnels des secteurs concernés (on considère que les éthers de glycol classés reprotoxiques ne sont quasiment plus employés en France et ne sont donc pas prioritaires à étudier).

Ces perspectives d'études sont les suivantes :

- les alternatives aux EGPhE et PGME et son acétate (des mesures biologiques ont fait état d'une exposition plus importante de la

[48] http://www.inrs.fr/INRS-PUB/inrs01.nsf/inrs01_catalog_view_view/F7287D119A854C41C1256EAF0047E27E/$FILE/ed4225.pdf

population pour ces derniers (sans conclure sur un risque sanitaire ; cf. AFSSET, 2008)) mais également au PGEE (absence de connaissance sur la toxicité de son isomère Beta) et au EGBE[49] (cf. Cicolella, 2005) ;

- les alternatives aux éthers de glycol les plus utilisés (l'EGBE, le DEGBE, le PGME et son acétate et le PGEE qui représentent 97 % du marché pour l'usage solvant) ;
- les alternatives aux éthers de glycol qui ont pu être retrouvés dans des produits présents à un moment donné sur le marché français et qui ont fait l'objet d'une expertise au cours des 20 dernières années (cf. AFSSET, 2008).

Dans les suites de l'étude, il sera également nécessaire d'approfondir les possibilités de substitution de ces éthers de glycol. En effet, selon le document de RPA datant de 2007 (cf. Tableau 39), les alternatives à ces différents éthers de glycol étaient uniquement disponibles pour les secteurs des cosmétiques et du cuir en 2007.

Tableau 39. Possibilités de substitutions de certains éthers de glycol (extrait de RPA, 2007).

	EGPhE	PGME et son acétate	PGEE	EGBE	DEGBE
Agriculture	-	-	-	Pas d'informations disponibles	
Cosmétiques	Autre conservateur	-	-	Autre conservateur	
Pharmaceutique	Pas d'alternative	-	-	-	-
Peintures et coatings	Ethers de glycol Série P. Des arbitrages doivent encore être pris concernant ces alternatives	Pas d'alternative connue		Ethers de glycol Série P. Des arbitrages doivent encore être pris concernant ces alternatives	
Détergents	-	-	-	Les propriétés techniques et le rapport cout/efficacité des alternatives non comparables	-
Textiles et Cuir	-	-	-	Cuir : substitution possible	-

[49] L'EGBE n'est autorisé comme solvant dans des colorants capillaires qu'à une concentration maximale de 4 % dans les colorants capillaires oxydants et jusqu'à 2 % dans les colorants capillaires non oxydants.

	EGPhE	PGME et son acétate	PGEE	EGBE	DEGBE
Photographie	-	-	-	-	Informations insuffisantes
Carburant et transport	-	-	-	Informations insuffisantes	

Dans un premier temps, les perspectives et faisabilités de substitution aux EGPHE, EGBE et DEGBE dans le secteur des peintures et coatings peuvent être un axe de travail intéressant étant donné les applications « grand public » des produits et les pistes alternatives déjà mise en évidence. De plus, deux de ces trois éthers de glycol (EGBE et DEGBE) sont parmi les éthers de glycol les plus utilisés pour l'usage solvant.

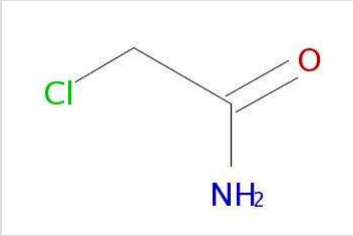
7. LE CHLOROACETAMIDE

7.1 GENERALITES

7.1.1 DEFINITIONS ET CARACTERISTIQUES CHIMIQUES

Le chloroacétamide est un composé organique chloré. Le Tableau 40 ci-dessous présente les caractéristiques générales de cette substance.

Tableau 40. Caractéristiques générales du chloroacétamide (Commission Européenne, 2009b).

Substance chimique	N° CAS	N° EINECS	Forme physique (*)	Synonymes
chloroacétamide **C_2H_4ClNO** 	79-07-2	201-174-2	Solide (cristaux incolores à jaune pâle)	2-Chloroacetamide Acetamide, 2-chloro alpha-Chloroacetamide 2-Chloracetamide 2-Chloroacethanamide 2-Chloroethanamide Acetic acid, chloro, amide

(*) dans les conditions ambiantes habituelles

Ce composé est principalement utilisé comme agent conservateur dans les produits cosmétiques et ménagers (détergents). Il est également utilisé comme agent biocide. Ces usages sont détaillés dans le paragraphe 7.2.2.

On notera que les « chloroacétamides » sont également une famille chimique de produits phytosanitaires (herbicides et phytoprotecteurs[50]). Cette famille à base de chloroacétamide ne sera pas traitée dans ce document.

[50] Les herbicides sont l'alachlore, le métolachlore, le métazachlore et S-métolachlore. Toutes ces substances actives sont actuellement non autorisées en France exceptées le metazachlore et le S-métolachlore (E-phy. (2011). "Le catalogue des produits phytopharmaceutiques et de leurs usages des matières fertilisantes et des supports de culture homologués en France du Ministère de l'agriculture et de la pêche." from http://e-phy.agriculture.gouv.fr/.). De plus, selon GRAP (GRAP. (2012). "Synthèse des contaminations par les principales substances actives dans les eaux superficielles, souterraines et dans l'air." 2012, from http://www.pesticides-poitou-charentes.fr/Accueil_GRAP/Version2007/.), le dimethenamide (non autorisé), le dimetheanmide-p (autorisé) et l'acétochlore (autorisé) appartiennent également à la famille des chloroacétamides. Les phytoprotecteurs sont le cyométrinil, l'oxabétrinil, le flurazole, le dichlormide et l'anhydride phtalique. Ces produits ne sont pas référencés sur e-phy.

7.1.2 REGLEMENTATION

Sans être exhaustifs, nous avons choisi de mettre en avant certains textes à portée réglementaire permettant de dresser un panorama préliminaire des usages et restrictions affectant cette substance.

Le **règlement (CE) n°1223/2009** du parlement européen et du conseil du 30 novembre 2009 relatif aux produits cosmétiques liste en annexe V les agents conservateurs admis dans les produits cosmétiques. Le chloroacétamide appartient à cette liste : sa concentration dans les préparations prêtes à l'emploi ne doit pas excéder 0,3 % et le libellé des conditions d'emploi et des avertissements est le suivant : « contient du chloroacétamide ».

Par une décision datée du 14 juin 2012[51] publiée le 26 juin, l'Agence nationale de sécurité du médicament et des produits de santé (ANSM), a interdit la fabrication, l'importation, l'exportation et la mise sur le marché de produits cosmétiques contenant du chloroacetamide (CAS : 79-07-2).

Le chloroacétamide appartient à la liste des substances inventoriées dans **la décision n°2011/391/UE du 01/07/11** . Cette décision concerne la non-inscription de certaines substances à l'annexe I, I A ou I B **de la directive 98/8/CE**[52] du Parlement européen et du Conseil concernant la mise sur le marché des produits biocides. Ainsi, en application de cette décision, les produits biocides contenant les substances actives visées pour les types de produits considérés, en particulier le chloroacétamide, ne peuvent plus être mis sur le marché à compter de la date fixée dans cette décision, à savoir le 1er juillet 2012.

On notera qu'en novembre 2011, la substance active chloroacétamide n'est pas recensée sur e-phy[53], le site internet reprenant le catalogue des produits phytopharmaceutiques et de leurs usages, des matières fertilisantes et des supports de culture homologués en France, ni au sein de l'annexe 1[54] de la directive 91/414/CE du 15 juillet 1991. A ce jour, l'emploi de cette substance est donc interdit en France dans l'ensemble ces produits, en tant que substance active. Le chloroacétamide n'est pas non plus référencé dans l'index phytosanitaire ACTA (ACTA, 2011).

---

51 http://ansm.sante.fr/var/ansm_site/storage/original/application/d7d958e207046819ef7bd354ca876514.pdf.

52 Directive concernant la mise sur le marché des produits biocides.

53 http://e-phy.agriculture.gouv.fr/

54 Liste des substances actives dont l'incorporation est autorisée dans les produits phytopharmaceutiques en Europe.

7.1.3 CLASSIFICATION ET ETIQUETAGE

Les données présentées dans le Tableau 41 ci-après sont relatives à la classification, à l'étiquetage et à l'emballage des substances et des mélanges et sont issues du règlement (CE) n°790/2009 de la comm ission du 10 août 2009 modifiant le règlement (CE) n°1272/2008 dit CLP.

Tableau 41. Informations relatives à la classification et à l'étiquetage et à l'emballage du chloroacétamide selon le règlement (CE) n°790/2009 de la commission du 10 août 2009.

Substance	Classification	Etiquetage	
Identification chimique internationale Numéros CE Numéros CAS	**Codes des mentions de danger**	**Code des pictogrammes mention d'avertissement**	**Code des mentions des dangers**
Chloroacétamide 201-174-2 79-07-2	**H361f** H301 H317	SGH06 SGH08 	**H361f** H301 H317

Le Tableau 43 et Tableau 43 ci-après présentent la signification des codes de danger et des Informations additionnelles d'après la commission européenne et la signification des pictogrammes du règlement CLP.

Tableau 42. Signification des codes de danger et des Informations additionnelles employées pour le chloroacétamide d'après la Commission Européenne (2009a).

Code de danger et information additionnelle	
H361f	**Susceptible de nuire à la fertilité.**
H301	Toxique en cas d'ingestion.
H317	Peut provoquer une allergie cutanée.

Tableau 43. Pictogrammes du système SGH employés pour le chloroacétamide.

SGH06 : Toxique Rend SGH07 facultatif	SGH08 : sensibilisant, mutagène, cancérogène, reprotoxique Rend SGH07 facultatif

Bien que le chloroacétamide n'appartienne pas à la liste des substances prioritaires définies par la Communauté Européenne dans le cadre de la Stratégie communautaire concernant les perturbateurs endocriniens, cette substance est toutefois classée comme susceptible de nuire à la fertilité dans le cadre de la classification CLP[55].

7.2 PRODUCTION ET UTILISATIONS

7.2.1 PRODUCTION ET VENTE

Selon BUA (2000), le seul producteur européen de chloroacétamide est Clariant GmbH. Moins de 1000 tonnes de cette substance ont été produites en 1998.

Le chloroacétamide est obtenu à échelle industrielle par réaction du méthylchloroacétate avec l'ammoniac à basse température. La production de cette substance à partir de l'acide chloroacétique et de la cyanamide à des températures comprises entre 150 et 200 °C est également possible (Koenig *et al.*, 2000).

7.2.2 SECTEURS D'UTILISATION

Lors cette étude, nous n'avons pas identifié d'informations concernant les quantités de chloroacétamide utilisées en France ou sein de l'Union Européenne.

Le chloroacétamide est un intermédiaire polyvalent. Il a des propriétés biocides et peut-être utilisé en tant que conservateur (Koenig *et al.*, 2000).

Les principaux usages du chloroacétamide sont présentés dans le Tableau 44 ci-après.

[55] Règlement (CE) n°1272/2008 dit « CLP » pour la classification, l'étiquetage et l'emballage des substances et des mélanges dangereux.

Tableau 44. Différents usages du chloroacétamide.

Propriété du chloroacétamide	Application (produits ou application)	Références
Usage en tant que biocide	- Colles - Revêtements - Peintures (à l'eau)	BUA, 2000 Koenig *et al.*, 2000
Usage en tant que conservateur	- Détergents ménagers - Produits cosmétiques - Huiles de coupe - Industrie du cuir - Industrie du papier - Industrie du textile - Industrie du plastique	
Autres	- Produits pharmaceutiques (synthèse) - Produits insecticides - Résines à base d'urée et de mélamine (durcisseur)	

Selon le Scientific Committee on Consumer Safety (2011), dans les produits cosmétiques, le chloroacétamide est souvent utilisé en mélange chloroacétamide /benzoate de sodium (70 % / 30 %) dans les produits rincés[56] à une concentration de 0,15 % et dans les produits non rincés[57] à des concentrations maximales de 0,3 %. Le mélange 70 % chloroacétamide / 30 % benzoate de sodium est nommé CA 24.

[56] Tels que les gels douches, les shampoings…

[57] Tels que les parfums, crèmes, huiles, lotions…

Toujours selon le Scientific Committee on Consumer Safety (2011), les différents noms commerciaux et abréviations du chloroacétamide sont les suivantes :

- COLIPA n°27 ;
- CA 24 ;
- Diamoll C Pulver® ;
- KM 101 ;
- Microcide ;
- Mergal AF® ;
- USAF DO-29.

Cependant, selon la FEBEA (Organisme professionnel représentatif de l'industrie des produits de la beauté) qui a interrogé ses adhérents en 2012, il semblerait que le chloroacétamide ne soit pas utilisé dans les cosmétiques. De plus, toujours selon cette source, cette substance devrait être prochainement supprimée de la liste des conservateurs autorisés en cosmétique[58] (FEBEA, 2012).

On notera de plus qu'à titre indicatif, le chloroacétamide n'était pas répertorié, au moment de la rédaction de cette fiche :

- dans la base de données française non officielle sur les composants des cosmétiques (site collaboratif) : http://leflacon.free.fr ;
- dans la base de données américaine Household Products Database http://hpd.nlm.nih.gov/advancedsearch.htm. Cette base de données permet de faire des recherches par produit, ingrédient, producteur et effet sur la santé.

On notera que nous n'avons identifié aucune information concernant le chloracétamide dans les documents BREF (documents de référence sur les meilleures techniques disponibles - http://eippcb.jrc.es/reference/).

[58] Depuis la réponse de la FEBEA, l'Agence nationale de sécurité du médicament et des produits de santé (ANSM), a interdit la fabrication, l'importation, l'exportation et la mise sur le marché de produits cosmétiques contenant du chloroacetamide (décision du 14 juin 2012).

7.3 PERSPECTIVES DE SUBSTITUTION OU DE REDUCTION

7.3.1 PREAMBULE

Au vu du peu d'informations identifiées sur la substitution du chloroacétamide sur les sites consultés et listés en annexe, nous présentons, ici, différentes alternatives non spécifiques à cette substance mais liées à ses usages. Afin d'approfondir ces premières pistes évoquées et d'identifier des alternatives propres à l'usage du chloroacétamide, il semble incontournable de mener des enquêtes/interviews auprès des professionnels des secteurs industriels concernés. Cela nous permettra également de cibler au mieux les problématiques liées au chloroacétamide.

7.3.2 ALTERNATIVES VEGETALES AUX BIOCIDES

Le chloroacétamide étant utilisé comme biocide (cf. paragraphe 7.2.2), des alternatives végétales aux biocides ont été identifiées (IAR, 2010). Ces alternatives sont présentées dans le Tableau 45 ci-après.

Tableau 45. Alternatives végétales aux biocides (IAR, 2010).

Biocides végétaux	Secteur d'utilisation	Commentaires
Les antibactériens végétaux		
Le monolaurate de glycérol (produit à partir d'acide gras et de glycérol)	Surfactant non ionique notamment utilisé en cosmétique et référencé comme émulsifiant	Sociétés Oleon et Mosselman
L'huile de Neem (extrait de l'argousier).	Cette substance possède un large spectre d'application : bactéricide, fongicide et insecticide (interdit en France comme produit phytopharmaceutique) et est utilisée pour le traitement des fibres en cosmétique	Société Proneem
Les flavonoïdes, les huiles essentielles, les vitamines	Certaines vitamines et flavonoïdes se révèlent de bons antibactériens.	-

Biocides végétaux	Secteur d'utilisation	Commentaires
Les inhibiteurs de métabolisme d'origine végétale		
Les huiles essentielles	Elles inhibent le développement des bactéries, des moisissures et des levures. Les principaux inconvénients restent leurs coûts et leurs spectres d'action plus restreints ainsi que des problèmes d'allergie et d'odeurs. Les plus connues sont les extraits de pépins de pamplemousse, de raisins ou l'huile essentielle d'arbre à thé	-
Les acides organiques	En abaissant le pH du milieu, ils se révèlent comme de bons fongicides mais une faible efficacité bactéricide. Parmi eux, l'acide déhydroacétique (application cosmétique et détergence), l'acide propionique (détergence), l'acide laurique, l'acide lactique, l'acide sorbique …	Société Bio-AntiBact
Les chélatants	Ils inhibent le développement bactérien grâce à la complexation des métaux nécessaires aux enzymes bactériennes. Le gluconolactone se présente comme un substitut végétal de l'EDTA en cosmétique	Sociétés Roquette et Lonza
Les alcools comme l'éthanol ou l'isopropanol	Ils empêchent le développement microbien	Société Gojo qui fabrique un désinfectant pour les mains à partir de bioéthanol
Les bactériostatiques végétaux		
Les bactériostatiques végétaux	Les agents bactériostatiques ont pour rôle de suspendre la prolifération bactérienne. Le glycéryl caprylate (produits à partir d'acides gras) est utilisé en cosmétiques	Société Oleon et Dr Staetmans

En raison de ses propriétés anti-bactériennes, le cuivre est également utilisé dans des applications allant des produits antiseptiques et antifongiques, au matériel médical et aux produits d'hygiène buccale de l'industrie pharmaceutique, ainsi que dans d'autres applications, telles que les systèmes de distribution d'eau, de ventilation et de climatisation[59].

[59] http://www.eurocopper.org/cuivre/index.html et http://antimicrobialcopper.com/

7.3.3 ALTERNATIVES DANS LE SECTEUR DES COSMETIQUES

Dans ce secteur d'activité, le chloroacétamide était utilisé en tant que conservateur. Toutefois, comme nous l'avons vu précédemment, les adhérents de la FEBEA n'utilisent plus le chloroacétamide dans les cosmétiques (FEBEA, 2012 et Dureuil, 2011). De plus, par une décision datée du 14 juin 2012, l'Agence nationale de sécurité du médicament et des produits de santé (ANSM), a interdit la fabrication, l'importation, l'exportation et la mise sur le marché de produits cosmétiques contenant du chloroacetamide.

7.3.4 QUELQUES ELEMENTS ECONOMIQUES

Concernant le secteur des biocides, les quelques éléments économiques recueillis sont présentés dans le Tableau 46 ci-après.

Tableau 46. Prix du chloroacétamide et des substances identifiées comme alternatives dans le domaine des biocides.

Substance	Prix	Source
Chloroacétamide	1 900 – 2 400 $ / tonne	Site internet commercial[60]
Agro-biocides		
Monolaurate de glycérol	3 000 – 8 800 $ / tonne	Site internet commercial[60]
Huile de Neem	2 – 3,9 $ / litre	Site internet commercial[60]
Acide déhydroacétique	500 – 2 000 $ / tonne	Site internet commercial[60] catégorie comestible acide déhydroacétique 99%
Acide sorbique	3 800 – 4 500 $ / tonne	Site internet commercial[60]
Ethanol	1 230-1 400 euros/tonne	Juillet 2011 ; ICIS, 2012c
Isopropanol	780 – 820 euros/tonne	Juillet 2011 ; ICIS, 2012a

Les prix du chloroacétamide et les substituts potentiels varient de manière significative en fonction de la substance. Néanmoins, nous n'avons pas d'information sur les quantités de substance alternative nécessaire dans les différents produits finis. Ainsi, il semble délicat de juger de la facilité de substituer du chloroacétamide du point de vue économique aussi bien que technique. Seule une enquête auprès des différents acteurs du secteur nous permettrait d'évaluer le coût et la faisabilité des alternatives à cette substance, ce point restant valable pour tous les secteurs d'activités.

[60] Etude de prix réalisée d'après les offres proposées sur le site http://french.alibaba.com/.

8. CONCLUSION

Les premières investigations concernant les substances faisant l'objet de cette étude montrent qu'il existe des usages pour lesquels la substitution pourrait être plus précisément étudiée. Les actions envisageables concernent :

- le toluène et son emploi en tant que solvant ;
- le n-hexane et son usage en tant que solvant d'extraction dans le domaine de l'agroalimentaire et dans la formulation de certaines colles et adhésifs ;
- le 4-tert-butylphénol et les résines phénoliques à base de cette substance largement employées dans des applications pour le grand public (colles, contact alimentaire).

Le chloroacétamide semble comparativement moins employé et d'un moindre enjeu que ces autres substances.

Concernant les familles de substances étudiées, à savoir les ammoniums quaternaires et les éthers de glycol, un travail plus approfondi (enquêtes/ interviews auprès des professionnels des secteurs industriels concernés…) doit encore être mené afin de cibler au mieux les substances pour lesquelles il semble réalisable d'entreprendre une démarche de substitution. Ce travail a toutefois permis de dégager des premières conclusions sur les leviers d'actions envisageables, notamment :

- pour certains ammoniums quaternaires largement employés dans les domiciles privés et les établissements recevant du public à travers des détergents (agents tensio-actifs ou assouplissant) et des produits biocides, et pour lesquels des substituts seraient envisageables ;
- pour les éthers de glycol, les perspectives et faisabilités de substitution aux EGPHE, EGBE et DEGBE dans le secteur des peintures et coatings peuvent être un axe de travail intéressant étant donné les applications « grand public » des produits et les pistes alternatives déjà mises en évidence.

On notera que les éthers de glycols classés reprotoxiques ne semblent quasiment plus employés en France.

9. BIBLIOGRAPHIE

ACTA (2011). "Index Phytosanitaire ".

ADEME (2004). Schéma de maîtrise des émissions de COV, secteurs de la mécanique, de la plasturgie de l'électricité et de l'électronique.

ADEME (2010). Maîtrisez vos émissions atmosphériques.

AFSSET (2008). Les éthers de glycol - Synthèse des connaissances sur les expositions de la population générale en France. Saisine Afsset n°200 3/016.

ASPA (2011). Informations concernant les ammoniums quaternaires. INERIS.

ATSDR (1999). Toxicological profile for n-hexane. U.S. Department of Health and Human Services. Public Health Service Agency for Toxic Substances and Disease Registry.

BUA (2000). 2-Chloroacetamide- BUA Report 225 (summary). Gesellschaft Deutscher Chemiker. Beratergremium für Umweltrelevante Altstoffe,, VCH Publishers.

Bureau International du Travail (2004a). Encyclopédie de Sécurité et de Santé au Travail. 3e Edition Française. 104.

Bureau International du Travail (2004b). Encyclopédie de Sécurité et de Santé au Travail - Hydrocarbures aliphatiques et alicycliques saturés. 3e Edition Française. 104.

CARSAT (2004). Choisir et utiliser les solvants. Recommandations et guide pour le choix et l'utilisation des solvants et/ou des produits en contenant. Caisse d'Assurance Retraite et de la Santé Au Travail - Bourgogne et Franche-Comté.

CATSUB. (2008). "Dehors le chloroforme, l'hexane et le benzène dans une analyse des acides gras." Retrieved mai, 2012, from http://catsub.eu/singeloplysning.aspx?ID=137&sprog=fr.

CESIO (2004). Comité Européen des Agents de Surface et de leurs Intermédiaires Organiques. 6th World Surfactants Congress,. Berlin, Germany.

CETIM (2012). Réduction des émissions de COV en Bourgogne ... Des solutions techniques, des retours d'expérience.

Cicolella, A. (2005). "Exposition aux éthers de glycol : état des lieux." Face aux risques 413: 21-24.

Commission Européenne. (2001a). "BREF- Systèmes de refroidissement industriels." from http://www.ineris.fr/ippc/sites/default/files/files/cvs_bref_1201_VF_1.pdf.

Commission Européenne. (2001b). "BREF - Papeterie." from http://aida.ineris.fr/bref/index.htm.

Commission Européenne. (2003a). "BREF-Industrie des composés organiques à grand volume de production." from http://aida.ineris.fr/bref/bref_pdf/BREF%20LVO_fr_relec_ETa_080408_97.pdf.

Commission Européenne. (2003b). "BREF-Tannerie." from http://aida.ineris.fr/bref/bref cadres.htm.

Commission Européenne. (2003c). "BREF-Textile." from http://aida.ineris.fr/bref/bref_cadres.htm.

Commission Européenne (2003d). "RAR- Risk Assessment - Toluène."

Commission Européenne. (2005). "BREF- Abattoirs et équarissage." from http://www.ineris.fr/ippc/sites/default/files/files/sa_bref_0505_VF_0.pdf.

Commission Européenne (2007a). BREF- Reference Document on Best Available Techniques in the Production of Polymers: 314.

Commission Européenne (2007b). Draft Risk Assessment Report for p-tert-butylphenol. Prepared by the Norway Competent Authority.

Commission Européenne. (2009a). "CLP/SGH - Classification, étiquetage et emballage des substances et mélanges." Entreprises et Industrie, Produits chimiques.

Commission Européenne. (2009b). "ESIS." European chemical Substances Information System from http://ecb.jrc.ec.europa.eu/esis/.

Commission Européenne. (2010). "European Union Risk Assessment Report 4,4'-isopropylidenediphenol (bisphenol-A)."

Commission Européenne (2011). "ESIS." European chemical Substances Information System from http://ecb.jrc.ec.europa.eu/esis/.

Commission Européenne. (2012). "ESIS." European chemical Substances Information System from http://ecb.jrc.ec.europa.eu/esis/.

CPDP. (2005). "Consommation et prix de vente du pétrole en France en 2004." from http://www.cpdp.org.

Danish EPA (2000). List of undesirable substances 2000. Environmental Review n°9.

Derivery (2011). Informations relatives au toluène, hexane, éthers de glycol, ammoniums quaternaires, 4-tert-butylphénol. INERIS.

Direction générale des douanes. (2005). "Le chiffre du commerce extérieur, Toluène." Retrieved http://lekiosque.finances.gouv.fr/Appchiffre/Portail_default.asp.

Douaud, A. (2010). Véhicules Propres pour l'amélioration de la qualité de l'air : Les Stratégies de progrès. Sub-regional Workshop to Promote Cleaner Fuels and Vehicles in North Africa. Rabat, Maroc, UNEP.

E-phy. (2011). "Le catalogue des produits phytopharmaceutiques et de leurs usages des matières fertilisantes et des supports de culture homologués en France du Ministère de l'agriculture et de la pêche." from http://e-phy.agriculture.gouv.fr/.

Eau et Rivières de Bretagne (2008). Utiliser des produits d'entretien écologiques : un atout pour la santé et l'environnement. Guide technique à l'usage des collectivités.

Environnement Canada (2009). Évaluation préalable pour le Défi concernant le n-hexane - Numéro de registre du Chemical Abstracts Service 110-54-3.

FEBEA (2012). Demande de l'INERIS d'informations relatives à différentes substances chimiques. Communication personnelle - INERIS.

Finnish Environment Institute (2001). Selection of hazardous substances for the risk management.

FIPEC (2004). Rapport d'activité : Chiffres de production en France – Année 2003. Fédération des Industries des Peintures, Encres, Couleurs et adhésifs.

GRAP. (2012). "Synthèse des contaminations par les principales substances actives dans les eaux superficielles, souterraines et dans l'air." 2012, from http://www.pesticides-poitou-charentes.fr/Accueil_GRAP/Version2007/.

IAR. (2009). "Fiche Priv n°3 - Agro-tensioactifs." Industries & Agro-Ressources Retrieved septembre, 2011, from http://www.agrobiobase.com/IMG/pdf/Fiche3agrotensioactifs.pdf.

IAR. (2010). "VEGEREACH n°2 : Alternatives végétales aux biocides." Industries et Agro-Ressources, 2012, from http://www.agrobiobase.com/IMG/pdf/VEGEREACH_no2_Biocides_diffusable.pdf.

ICIS. (2012a, juillet 2011). "Ethanol - Prices and Princing Information." ICIS Chemical Intelligence, from http://www.icispricing.com/il_shared/Samples/SubPage108.asp.

ICIS. (2012b, juillet 2011). "Glycol Ether - Prices and Princing Information." ICIS Chemical Intelligence, from http://www.icispricing.com/il_shared/Samples/SubPage83.asp.

ICIS. (2012c, juillet 2011). "Isopropanol - Prices and Princing Information." ICIS Chemical Intelligence, from http://www.icispricing.com/il_shared/Samples/SubPage74.asp.

ICIS. (2012d, juillet 2011). "Propylene Glycol Ether - Prices and Princing Information." ICIS Chemical Intelligence, from http://www.icispricing.com/il_shared/Samples/SubPage84.asp.

IFEN. (2008). "Emissions de polluants acides et précurseurs d'ozone." Retrieved décembre 2010, from http://www.stats.environnement.developpement-durable.gouv.fr/uploads/media/fiche_emissions_01.pdf.

IFP. (2005). "Panorama 2005 : Raffinage et pétrochimie." décembre 2010, from http://www.ifpenergiesnouvelles.fr/information-publications/notes-de-synthese-panorama/panorama-2005.

INCHEM (1991). n-hexane. Environmental Health Criteria 122

INCHEM. (1999). "Quaternary ammonium." Retrieved novembre, 2011, from http://www.inchem.org/documents/pims/chemical/pimg022.htm#SectionTitle:4.1%20%20Uses.

INERIS. (2005). "Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques, Phénol." from www.ineris.fr/substances/fr/substance/getDocument/2820.

INERIS (2005b). Les substances dangereuses prioritaires de la directive cadre sur l'eau - Fiches de données technico-économiques (Benzene).

INERIS. (2006). "Données technico-économiques sur les substances chimiques en France : 4-(1,1,3,3-tétraméthylbutyl)phénol (octylphénols)." from http://rsde.ineris.fr/.

INERIS (2007). Etude des filières de production et d'utilisation des éthers de glycol en France et en Europe. DRC-07-86415-11584A.

INERIS. (2010). "Données technico-économiques sur les substances chimiques en France : Bisphénol A." from http://rsde.ineris.fr/.

INERIS. (2011). "Portail Substances Chimiques." from http://www.ineris.fr/substances/fr/.

INERIS. (2012). "Portail Substances Chimiques." from http://www.ineris.fr/substances/fr/.

INRS. (2005a). "2-(2-butoxyéthoxy)éthanol et son acétate - FT 254." from http://www.inrs.fr/inrs-pub/inrs01.nsf/IntranetObject-accesParReference/FT%20254/$File/ft254.pdf.

INRS. (2005b). "2-(2-ethoxyéthoxy)éthanol et son acétate - FT 255." from http://www.inrs.fr/inrs-pub/inrs01.nsf/IntranetObject-accesParReference/FT%20255/$File/ft255.pdf.

INRS. (2005c). "2-Butoxyéthanol - FT 76." from http://www.inrs.fr/inrs-pub/inrs01.nsf/IntranetObject-accesParReference/FT%2076/$File/ft76.pdf.

INRS. (2005d). "Chlorures d'alkyldiméthylvenzylammonium - FT253." Fiche Toxicologique, from http://www.inrs.fr/inrs-pub/inrs01.nsf/inrs01_collec_view/30BB5FB88F6BBDC2C125703100382BA6/$File/ft253.pdf.

INRS (2005e). Panorama de l'utilisation des solvants en France fin 2004.

INRS. (2006a). "2-(2-méthoxyéthoxy)éthanol - FT 222." from http://www.inrs.fr/inrs-pub/inrs01.nsf/IntranetObject-accesParReference/FT%20222/$File/ft222.pdf.

INRS. (2006b). "Combustibles et carburants pétroliers." ED 989, from http://www.inrs.fr/accueil/produits/mediatheque/doc/publications.html?refINRS=ED%20989.

INRS. (2006c). "Dossier - Ethers de glycol." 2011, from http://www.inrs.fr/inrs-pub/inrs01.nsf/intranetobject-accesparReference/Dossier%20Ethers%20index/$File/visu.html.

INRS (2006d). Inventaire des agents chimiques CMR utilisés en France en 2005. Point de repère 26.

INRS (2006e). Machines à dégraisser. ED 964.

INRS. (2007). "Acétate de 2-butoxyéthyle - FT 126." from http://www.inrs.fr/inrs-pub/inrs01.nsf/IntranetObject-accesParReference/FT%20126/$File/ft126.pdf.

INRS. (2008a). "2-Phénoxyéthanol - FT 269." from http://www.inrs.fr/accueil/produits/bdd/doc/fichetox.html?refINRS=FT%20269.

INRS. (2008b). "Hexane, FT 113." from http://www.inrs.fr/inrs-pub/inrs01.nsf/inrs01_ftox_view/578C8D87318485CEC1256CE8005AD2C9/$File/ft113.pdf.

INRS (2009). Dermatoses professionnelles aux constituants des matières plastiques. Fiche d'allergologie - dermatologie professionnelle : TA 82.

INRS. (2010a). "1-méthoxy-2-propanol et son acétate - FT 221." from http://www.inrs.fr/inrs-pub/inrs01.nsf/IntranetObject-accesParReference/FT%20221/$File/ft221.pdf.

INRS. (2010b). "2-ethoxyéthanol - FT 58." from http://www.inrs.fr/inrs-pub/inrs01.nsf/IntranetObject-accesParReference/FT%2058/$File/ft58.pdf.

INRS. (2010c). "2-Méthoxyéthanol - FT 103." from http://www.inrs.fr/inrs-pub/inrs01.nsf/IntranetObject-accesParReference/FT%20103/$File/ft103.pdf.

INRS. (2010d). "Acétate de 2-éthoxyéthyle - FT 71." from http://www.inrs.fr/accueil/produits/bdd/doc/fichetox.html?refINRS=FT%2071.

INRS. (2010e). "Acétate de 2-méthoxyéthyle - FT 131." from http://www.inrs.fr/inrs-pub/inrs01.nsf/IntranetObject-accesParReference/FT%20131/$File/ft131.pdf.

INRS (2010f). Utilisation des amides en France. Rapport d'hygiène et de sécurité au travail ND 2329 – 219 – 10,.

INRS. (2011a). "Benzene - FT 49." from http://www.inrs.fr/accueil/produits/bdd/doc/fichetox.html?refINRS=FT%2049.

INRS. (2011b). "Classification et étiquetage des produits chimiques." from http://www.inrs.fr/accueil/risques/chimiques/classification-produits.html.

Ismail, Z. Z., U. Tezel, et al. (2010). "Sorption of quaternary ammonium compounds to municipal sludge." Water Research 44(7): 2303-2313.

ISSEP. (2010). "Dosage des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) par HPLC dans les eaux. ." Institut scientifique de service public (Belgique), from http://www.issep.be/files/files/Laboratoire_de_reference/compendium/Eau/e_iii_3.1v1_hap_hplc_eau.pdf.

ITERG. (2012). "Extraction enzymatique. ." Centre Technique Industriel des professions de corps gras Retrieved mai, 2012, from http://iterg.com/Extraction-enzymatique.

Koenig, G., E. Lohmar, et al. (2000). Chloroacetic acids. ULLMANN'S Encyclopedia of Industrial Chemistry. WILEY-VCH.

Kosswig, K. (2000). Surfactants. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.

Li, E.-R., Q.-J. Zhang, et al. (2010). "Fabrication of mesoporous silica/carbon black nanospheres and load-sensitive conducting rubber nanocomposites." Frontiers of materials science in China 4(1): 5.

Maher, B. (2008). "Lab disinfectant harms mouse fertility." Nature, 453: 964.

Norwegian Pollution Control Authority (2008). P-tert-butylphenol - Summary risk assessment report

OECD (2000). SIDS p-tert-butyl phenol (CAS No 98-54-4).

OSPA. (2012). "Glycol ethers online." Association des producteurs de solvants oxygénés, , 2012, from http://www.glycol-ethers.eu/fr/.

Peugeot. (2006). "Tout ce que vous devez savoir sur l'échappement." from http://www.peugeot-reunion.fr/protected/fichiersfckeditor/file/lechapement.pdf?SSID=tt8mr14n16rbjmurqif6t6rqc0.

Plastics Europe. (2005a). "Eco-profiles of the European Plastics Industry - High Density Polyethylene (HDPE)."

Plastics Europe. (2005b). "Eco-profiles of the European Plastics Industry - Linear Low Density Polyethylene (LLDPE)."

Plastics Europe. (2005c). "Eco-profiles of the European Plastics Industry - Low Density Polyethylene (LDPE)."

Plastics Europe. (2005d). "Eco-profiles of the European Plastics Industry - Polypropylene (PP)."

RPA (2007). Alternatives to specific glycol ethers used in consumer and professional products and applications.

Santé Canada (2007). Liste critique des ingrédients dont l'utilisation est restreinte ou interdite dans les cosmétiques

Santé Canada. (2009). "Décision de réévaluation RVD2009-07, Chlorure de didécyldiméthylammonium (CDDA) sous forme d'agrégat." Retrieved 2011, from http://www.hc-sc.gc.ca/cps-spc/pubs/pest/_decisions/rvd2009-07/index-fra.php#cdda.

Scientific Committee on Consumer Safety (2011). Opinion on chloroacetamide. European Union.

SESSI. (2008). "Panorama de l'industrie par grands secteurs d'activité." Service des études et des statistiques industrielles Retrieved décembre 2010, from http://www.insee.fr/sessi/panorama/so_pano.htm.

Sosen Inc. (2012). "Renseignements destinés aux patients - Résine de p-tert-butylphénol formaldéhyde." Retrieved mai, 2012, from http://www.truetest.ca/French/PDFs/pt-Butylphenolformaldehyd-french.pdf.

Techniques de l'ingénieur (1998a). Arômes alimentaires. F 4 100.

Techniques de l'ingénieur (1998b). Catalyse de polymérisation. J 1 260.

Techniques de l'ingénieur (2001). Colles et adhésifs - Caractéristiques et types C 960.

Techniques de l'ingénieur (2002). Collage des matériaux- Mécanismes. Classification des colles. BM 7 615.

Techniques de l'ingénieur (2003). Collage des matériaux- Applications. BM 7 615.

Techniques de l'ingénieur (2005a). Collage du bois - Colles et adhésifs et leurs caractéristiques. BM 7 634.

Techniques de l'ingénieur (2005b). Formulation des peintures - Physico-chimie et matières pulvérulentes. J 2 270.

Techniques de l'ingénieur (2006). Collage du bois - Colles. Adhésifs. Liants. BM 7 635.

Techniques de l'ingénieur (2007). Collage du bois - Applications. Produits de première transformation. BM 7 636.

Techniques de l'ingénieur (2008). Collage du bois - Applications. Fabrication de meubles. BM 7 637.

Tomb, R. (2008). "Hypersensibilité de contact à la résine formaldéhyde “paratertiaire-butylphénol." Annales de Dermatologie et de Vénérologie 135(3): 245-246.

UNECE (2005). Protocole à la convention sur la pollution atmosphérique transfrontière à longue distance, de 1979, relatif à la lutte contre les émissions des composés organiques volatils ou leurs flux transfrontières.

US EPA. (2000). "Hexane." from http://www.epa.gov/ttn/atw/hlthef/hexane.html.

US EPA (2006a). Reregistration Eligibility Decision for Aliphatic Alkyl Quaternaries (DDAC).

US EPA (2006b). Reregistration Eligibility Decision for Alkyl Dimethyl Benzyl Ammonium Chloride.

US EPA (2010). BPA as a developer in thermal paper and alternatives - Identifying Alternative Developers.

Usine Nouvelle. (2010). "Des extraits végétaux plus verts." publié le 11 février 2010 , n°3179, from http://www.usinenouvelle.com/article/des-extraits-vegetaux-plus-verts.N126133.

10. ANNEXES

ANNEXE 1 – LISTE DES PRINCIPALES SOURCES CONSULTEES CONCERNANT LA SUBSTITUTION DES AMMONIUMS QUATERNAIRES

- http://www.atsdr.cdc.gov
- http://echa.europa.eu/web/guest
- http://esis.jrc.ec.europa.eu/
- http://www.epa.gov
- http://www.unep.org/
- www.catsub.eu
- http://www.substitution-cmr.fr/
- Fiches d'aide au repérage ou à la substitution de cancérogènes : http://www.inrs.fr/accueil/header/actualites/nouvelles-far-fas.html
- http://www.chemicalsubstanceschimiques.gc.ca/fact-fait/glance-bref/index-fra.php
- http://www.societechimiquedefrance.fr
- http://www.usinenouvelle.com/
- http://www.centres-antipoison.net/CCTV/index.html
- http://www.techniques-ingenieur.fr
- http://eippcb.jrc.es/reference/
- http://www.rpaltd.co.uk/reports-by-chronology.shtml
- http://www.defra.gov.uk/
- http://www.osha.gov/
- http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/htmlgen?HSDB
- http://www.tno.nl/
- http://www.kemi.se/default____550.aspx
- http://www.agrobiobase.com/-Biomolecules
- http://www.sciencedirect.com/
- http://www.springerlink.com
- http://www.mst.dk/English/Publications
- http://ec.europa.eu/environment/biocides/
- http://www.oecd.org/department/0,3355,en_2649_34385_1_1_1_1_1,00.html
- www.ineris.fr
- http://www.specialchem4polymers.com/index.aspx

ANNEXE 2 – LISTE DES PRINCIPALES SOURCES CONSULTEES CONCERNANT LA SUBSTITUTION DU CHLOROACETAMIDE

- http://www.atsdr.cdc.gov
- http://echa.europa.eu/home_fr.asp
- http://esis.jrc.ec.europa.eu/
- http://www.epa.gov
- www.catsub.eu
- http://www.substitution-cmr.fr/
- Fiches d'aide au repérage ou à la substitution de cancérogènes : http://www.inrs.fr/accueil/header/actualites/nouvelles-far-fas.html
- http://www.chemicalsubstanceschimiques.gc.ca/fact-fait/glance-bref/index-fra.php
- http://www.societechimiquedefrance.fr
- http://www.usinenouvelle.com/
- http://www.centres-antipoison.net/CCTV/index.html
- http://www.techniques-ingenieur.fr
- http://eippcb.jrc.es/reference/
- http://www.rpaltd.co.uk/reports-by-chronology.shtml
- http://www.defra.gov.uk/
- http://www.osha.gov/
- http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/htmlgen?HSDB
- http://www.tno.nl/
- http://www.kemi.se/default____550.aspx
- www.ineris.fr
- http://www.specialchem4polymers.com/index.aspx
- http://www.oecd.org/department/0,3355,en_2649_34385_1_1_1_1_1,00.html
- http://www.agrobiobase.com/-Biomolecules
- http://www.mst.dk/English/Publications
- http://www.springerlink.com
- http://cefic.be/
- http://www.uic.fr/
- http://ec.europa.eu/consumers/sectors/cosmetics/index_en.htm
- http://monographs.iarc.fr
- http://www.mst.dk/English/Publications