



## Les substances à risques dans le Textile-Habillement Comment les éviter ou les substituer ?

Denis COUVRET [dcouvret@ifth.org](mailto:dcouvret@ifth.org)

### Familles de substances

- Métaux lourds (fibres synthétiques, matières colorantes, stabilisants thermiques et ignifugeants, accessoires, cuir, conservateurs, emballages plastiques...)
- Résidus de solvants de filage (PAN, EA, PU...)
- Matières colorantes azoïques, cancérigènes, allergènes
- Phtalates (enductions PVC...)
- Hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP)
- Alkyl-phénols éthoxylates (APEOs)
- Véhiculeurs de teinture (polyester teint)
- Formaldéhyde (apprêts infroissables, auto-défroissables, « easy-care »)
- Ignifugeants bromés ou phosphorés
- Dérivés perfluorés (produits hydrofuges, antitache)
- Produits biologiquement actifs (conservateurs, pesticides, anti-microbiens)

## Les métaux lourds

### Où les trouve-t-on ?

<b>Pesticides</b>	<b>As</b>	<b>Arsenic</b>	<b>Hg</b>	<b>Mercure</b>
<b>Ignifugeants</b>	<b>Sb</b>	<b>Antimoine</b>		
<b>Colorants</b> <i>métallifères (laine et PA),  certains pigments,</i> <b>Accessoires</b> <i>métalliques,</i> <b>Emballages</b> <i>plastiques ,</i> <i>Stabilisants du PVC,</i> <i>Tannin</i> <b>Cuir,</b> <b>Catalyseurs</b> <i>(synthétiques)</i>	<b>Cu</b>	<b>Cuivre</b>	<b>Cd</b>	<b>Cadmium</b>
	<b>Co</b>	<b>Cobalt</b>	<b>Cr</b>	<b>Chrome</b>
	<b>Pb</b>	<b>Plomb</b>	<b>Ni</b>	<b>Nickel</b>

## Les métaux lourds

### Toxicité

Accumulation dans l'organisme (foie, reins, os, cœur, cerveau)

Bioaccumulation par les organismes vivants (plantes et/ou animaux); pollution des sols et de l'eau

- Mercure : affecte le système nerveux
- Plomb : système nerveux (responsable du saturnisme)
- Nickel : phénomènes d'irritations
- Arsenic, Chrome VI : poisons, allergène (Cr)

## Les métaux lourds

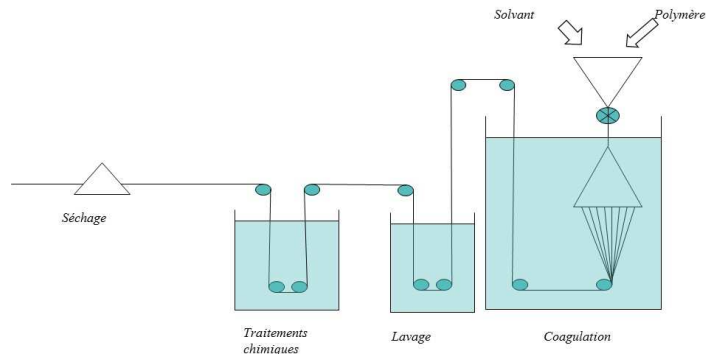
### Solutions possibles (pistes)

- **Pesticides** (As, Hg) : réglementation biocide et disparition à l'ennoblissement
- Stabilisants du **PVC** : bloquent les radicaux libres - **organo-étains** (les plus utilisés) ou les dérivés du **Cd** substituables par des mélanges **Ca/Zn** (carboxylates) adaptés à la durée de vie des textiles (pas pour le bâtiment) et non-toxiques. Brillance diminuée (pb bâtiment)
- **PU** : impuretés monomères (dérivés du **Cd**, pas catalyseur)
- **Fibres synthétiques et emballages plastiques** (catalyseurs) : qualité matière première
- **Matières colorantes** : métallifères et pigments minéraux à éviter – Ex: pigments au Pb tq Jaune 34, 41, 46, rouge 104
- **Accessoires métalliques** (Ni, Cr) : alliages

## Les solvants de filage (DMF, NMP, DMAC)

### Où les trouve-t-on ?

- Solvants polaires aprotiques utilisés pour le filage voie dissoute des fibres élasthanes, acryliques et certains PU ou certaines aramides, PVA, PLA :



## Les solvants de filage (DMF, NMP, DMAC)

### Toxicité

- Reprotoxiques

### Substitutions possibles

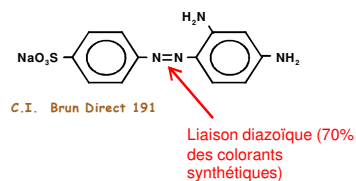
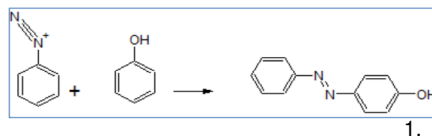
- Autres solvants (mélanges alcools, liquides ioniques) : en développement
- Etapes de coagulation/ lavage améliorées (difficile pour les élasthanes)

Liste candidate (information du fournisseur de fil si > 0,1% wt) + restriction contact peau

## Les colorants azoïques

### Où les trouve-t-on ?

- Toutes les classes de colorants sont concernées

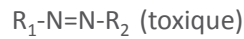


Article textile teint avec un colorant mal fixé, conséquence : **dégorgement** sur la peau (via la transpiration)  
**Colorant ingéré puis métabolisé par l'organisme**

## Les colorants azoïques

### Toxicité

- Cancérogènes :



↓  
métabolisation dans le foie (azoréductase) ou  
dans l'intestin (Pseudomonas K24)



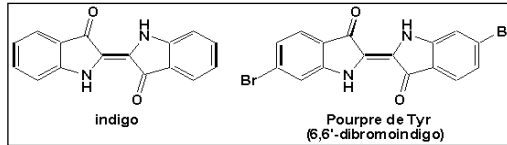
L'industrie les avait éliminés d'elle-même (50's / 60's) mais ils sont réapparus hors d'Europe suite au passage dans le domaine public des brevets.

Les colorants azoïques sont détectés via les amines aromatiques les plus courantes (22) issues de leur décomposition)

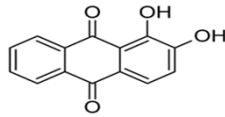
## Les colorants azoïques

Numéro CAS	Nom
92-67-1	4-Aminobiphényle
92-87-5	Benzidine
95-69-2	4-Chloro-o-toluidine
91-59-8	2-Naphthylamine
97-56-3	o-Aminoazotoluène
99-55-8	2-Amino-4-nitrotoluène
106-47-8	4-Chloroaniline
615-05-4	2,4-Diaminoanisole
101-77-9	4,4'-Diaminodiphénylméthane
91-94-1	3,3'-Dichlorobenzidine
119-90-4	3,3'-Diméthoxybenzidine
119-93-7	3,3'-Diméthylbenzidine
838-88-0	3,3'-Diméthyl-4,4'-diaminobiphénylméthane
120-71-8	p-Crésidine
101-14-4	4,4'-Méthylène-bis-2-chloroaniline
101-80-4	4,4'-Oxydianiline
139-65-1	4,4'-Thiodianiline
95-53-4	o-Toluidine
95-80-7	2,4-Tolylènediamine
137-17-7	2,4,5-Triméthylaniline
90-04-0	o-Anisidine
60-09-3	4-Aminoazobenzène

## Substitutions possibles



Alizarine



Garance (Anthraquinoniques)

## Les colorants azoïques

### Substitutions possibles

Acides (PA, laine) : monoazoïques, **anthraquinoniques**, **phtalocyanines**

Directs (cellulosiques, protéïniques et PA) : diazoïques, stilbéniques, oxazines ou **phtalocyanines**

Dispersés (PET): 50 % azoïques , 25 % **anthraquinoniques**, reste : nitro et naphthoquinone

Métallifères (fibres protéïniques) : azoïques complexés par un métal

Réactifs (cellulosiques, protéïniques) : monoazoïques, **anthraquinoniques**, **phtalocyanines** et métallifère

Basiques (PAN , protéïniques): **mono** ou diazo

## Les colorants allergènes, intrinsèquement cancérigènes

- Listes disponibles (dont liste colorants dispersés allergènes d'Oeko-Tex (20) :

Disperse Blue 1	Disperse Orange 3
Disperse Blue 3	Disperse Orange 37=76
Disperse Blue 7	Disperse Red 1
Disperse Blue 26	Disperse Red 11
Disperse Blue 35	Disperse Red 17
Disperse Blue 102	Disperse Yellow 1
Disperse Blue 106	Disperse Yellow 3
Disperse Blue 124	Disperse Yellow 9
Disperse Brown 1	Disperse Yellow 39
Disperse Orange 1	Disperse Yellow 49

Date de la présentation

13

## Les colorants cancérigènes

### DEFINITION

Colorants classifiés comme tels  
selon le règlement 1272/2008 et  
CIRC  
(incluant REACH annexe XVII)

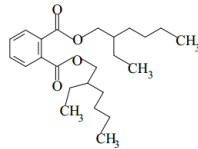
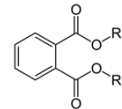
<b>C.I. Basic Blue 26 (avec Cétone/Base de Michler)</b>	<b>C2</b>
<b>C.I. Basic Violet 3 (avec Cétone/Base de Michler)</b>	<b>C2/R3</b>
<b>C.I. Basic Red 9</b>	<b>C2</b>
<b>C.I. Basic Violet 3</b>	<b>C3</b>
<b>C.I. Direct Brown 95</b>	<b>C2</b>
<b>C.I. Direct Black 38</b>	<b>C2/R3</b>
<b>C.I. Direct Blue 6</b>	<b>C2/R3</b>
<b>C.I. Direct Red 28</b>	<b>C2/R3</b>
<b>C.I. Disperse Orange 149</b>	<b>C2</b>
<b>C.I. Disperse Blue 1</b>	<b>C2</b>
<b>C.I. Disperse Yellow 3</b>	<b>C3</b>
<b>C.I. Solvent Yellow 14</b>	<b>C3/M3</b>
<b>Colorants dérivant de la benzidine, de l'o-dianisidine et de l'o-toluidine</b>	<b>C2</b>

Date de la présentation

## Les phtalates

### Où les trouve-t-on ?

- Les phtalates (esters de l'acide téréphtalique) ont été couramment utilisés comme plastifiants des matières plastiques (en particulier du PVC, pour former par exemple des plastisols) pour les rendre souples, plus résistants aux chocs, à l'allongement (film étirable), au froid
- Exsudent des plastiques sans s'évaporer
- Jusqu'à 50% en poids dans certains produits (alèses, rideaux de douche, nappes...)



Bis (2-ethylhexyl)phthalate (DEHP)  
CAS # 117-81-7

## Les phtalates

### Toxicité

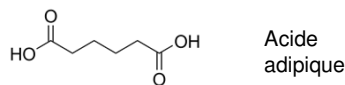
- **Reprotoxique** : baisse de la fertilité, atrophie testiculaire chez le mammifère mâle (embryon)
- **Perturbateur endocrinien** : anomalie du développement sexuel, réduction du poids du fœtus, malformations
- Suspicion de propriétés cancérigènes
- Dépend de la concentration, de la corpulence, de l'âge (les enfants et l'embryon sont plus exposés)...
- **Métabolisation par hydrolyse puis estérification (acide téréphtalique) des sucres, protéines... : idem quelque soit le phtalate c.f. DIDP et DINP) !**
- Inhalation : aérosols cosmétiques, colles, textiles enduits – risque peu élevé mais migration au contact cutané (! Puériculture!)
- Ingestion : plastiques alimentaires au contact des graisses (fromage, viande..) : films étirables
- Peu bioaccumulables (contrairement aux métaux lourds) mais persistants dans l'environnement (eau..)



## Les phtalates

### Substitutions possibles

- Utilisation de plastiques intrinsèquement souples (PE, PP, PVA...)
- Autres plastifiants pour PVC tels que **l'adipate d'octyle** (tansferts), de di-2-éthylhexylène (emballages en contact avec des aliments), sébaçates, azélates, phosphates, citrates















- Huile de soja époxydée
- Phtalates de masse moléculaire plus élevée : **DINP, DIDP (hors puériculture)**
- Modification chimique de polymères, copolymères à blocs, alliages de polymères (ex : ABS)

## Les HAP (hydrocarbures aromatiques polycycliques)

### Où les trouve-t-on ?

- Produits de combustion des huiles et graisses ou hydrocarbures : en plasturgie (et filage voie fondue), enduction, caoutchouc, ou issus des produits d'ensimage
- Élimination par lavage

Anthracène		Benzo[a]pyrène	
Chrysène		Coronène	
Corannuiène		Tétracène	
Naphtalène		Pentacène	
Phénanthrène		Pyrène	
Triphénylène		Ovaïène	

## Les APEOs (alkyl-phénols éthoxylates) et APs

### Où les trouve-t-on ?

- Ce sont des tensio-actifs utilisés en tant qu'auxiliaires dans les formulations, dans les savons et détergents, dans les produits d'ensimage ... dérivés du phénol
- Problème des écrus chez les ennoblisseurs à façon (provenance hors-Europe..)
- Les AP sont issus des APEOs par décomposition thermique

### Toxicité

- Persistants, bioaccumulables et toxiques (dans l'environnement...), certains reprotoxiques et/ou perturbateurs endocriniens

### Substitutions possibles

- Tensio-actifs non aromatiques (formulations « APEO free ») : larges possibilités

## Les véhiculeurs de teinture (carriers)

### Où les trouve-t-on ?

- Auxiliaires de teinture en colorants dispersés du polyester / acétate ... : dans les colorants dispersés de base, dans les formulations. Ce sont souvent des aromatiques chlorés qui agissent par plasto-solubilisation

### Toxicité

- PBT et dangereux pour l'environnement

### Substitutions possibles

- Produits non-aromatiques (esters et éthers, mélanges de solvants...) : colorants dispersés et formulations aqueuses

## Le formaldéhyde

### Où le trouve-t-on ?

- Dans les résines urée-formol utilisées comme apprêts infroissables ou auto-défroissables ou raidissant; anciennement dans les liants d'impression (attention aux imports)

### Toxicité

- Cancérigène avéré

### Substitutions possibles

- Résines acryliques, réticulants à base d'acides polycarboxyliques (ex : BTCA), silanes fonctionnels (chimie sol-gel en développement) – Résines urée-formol sans formol libre ou libéré – Pour l'éviter : traitement urée après réticulation

## Les ignifugeants bromés ou phosphorés

### Où le trouve-t-on ?

- Dans les retardateurs de flamme (empêchent la propagation par voie chimique radicalaire). Très efficaces à basse concentration (Pb : réglementation établissements recevant du public)

### Toxicité

- PBT, reprotoxiques

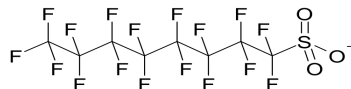
### Substitutions possibles

- Produits intumescents (formation de croûte carbonneuse barrière à l'air), hydroxydes d'aluminium – Moins efficaces à basse concentration – Utilisation de fibres fonctionnalisées au filage (ex : Trevira CS) ou intrinsèquement retardateurs de flamme (laine, PVC)

## Les composés perfluorés

### Où le trouve-t-on ?

- Dans les résines perfluorées anti-taches (hydrophobie et oléophobie) :  
1 à 5%



### Toxicité

- Reprotoxiques, cancérigènes suspectés, PBT (radicaux libres, quel que soit la longueur de chaîne (C6-C8) : 1C4 ajouté à la liste candidate : Perfluorobutane sulfonic acid (PFBS)

### Substitutions possibles

- Acides gras et leurs sels (déperlance uniquement), silanes fonctionnels (chimie sol-gel en développement)

## Actualité sur les substances perfluorées

- Les C9-C14 pour lesquels il y a une application aux EPI uniquement en juillet 23 (sachant que ces résines à ma connaissance ne sont pas utilisées pour les textiles !). Les CAS ne sont pas précisés car il s'agit de toute une famille de substances - PFONA enteriné
- Une consultation en cours pour une restriction plus large des substances perfluorées qui pourrait concerner même les C6 (utilisées actuellement), qui pourrait s'appliquer à tous les textiles et qui se termine en septembre ; la proposition de restriction (à l'initiative de 4 pays de l'UE) est attendue pour juillet 22. Ensuite il y aura un délai de plusieurs mois avant publication au Journal Officiel et encore un délai pour la mise en application (donc pas d'échéance précise pour le moment ; peut-être 2023 ou 2024)

## Les conservateurs, pesticides et produits biologiquement actifs

### Où le trouve-t-on ?

- Dans les containers, emballage (transport maritime...) : DMFu, PCP
- Dans les écrus en fibres naturelles (pesticides de culture)
- Dans les apprêts anti-odeurs, enductions anti-moisissures

### Toxicité

- PBT, CMR selon les produits qui sont par nature cytotoxiques

### Substitutions possibles

- Voir liste TP9 du règlement biocide (antimicrobiens : anti-fongiques et antibactériens) et TP18 (insecticides dont anti-acariens) –Beaucoup moins de produits TP9 (contact peau?) que de TP18

<https://substitution.ineris.fr/fr>



Ce site Internet, mis en place par l'INERIS à la demande du Ministère en charge de l'Environnement, apporte un appui aux acteurs économiques engagés dans une démarche de substitution afin de promouvoir la diffusion et le partage d'informations.

Ainsi, le site propose actuellement des informations fournies par les entreprises sur les alternatives disponibles pour trois familles de substances, les bisphénols, les phtalates et les alkylphénols éthoxylés. Elles sont illustrées par des applications concrètes, également issues du monde industriel. La présentation d'une alternative sur ce site Internet ne constitue en aucun cas une recommandation ou une validation de la part de l'INERIS de cette solution ou des informations s'y rapportant. Nous proposons également un bulletin d'information qui synthétise les actualités les plus récentes que nous avons pu identifier à travers un travail de veille active.



**Bisphénols**



**Phtalates**

### Bulletin d'information

#### Actualités

5 phtalates feront prochainement l'objet d'une restriction d'utilisation dans des articles textiles - 10/01/2020  
A compter du 1er novembre 2020, le bis(2-méthoxyéthyle)phthalate, le DIPP, le DPP, le DiHP et l'acide 1,2-benzène dicarboxylique, di-alkylesters C6-8 ramifiés, riche en C7 ne pourront être présents dans des textiles, vêtements, accessoires connexes et chaussures à des

## Prescriptions UE & US

- Prescriptions UE & US : textile guide de Chemsec : <http://textileguide.chemsec.org/evaluation-tool/>
- « SIN list » : Substitute It Now

<b>CAS 75-12-7 formamide</b>		Solvents Volatile Organic Compounds (VOC) H360 May damage the unborn child or fertility	<b>ADD</b>
			<b>CLOSE</b>
<b>List Categories</b>	<b>Lists</b>		
<b>Company &amp; textile sector lists</b>	AAFA EU Ecolabel Good Environmental Choice Ecolabel GOTS Nordic Ecolabel VF group		
<b>EU regulatory lists</b>	EU candidate list		
<b>US regulatory lists</b>	US California Candidate List		
<b>NGO Lists</b>	SIN List Trade Union		
	This substance is recognised as <b>hazardous</b> by the following lists and categories.		
	<a href="#">View all</a>		

Date de la présentation

27