

ETHERS DE GLYCOL

Dernière mise à jour : 06/11/2015

RESPONSABLE DU PROGRAMME

J.-M. BRIGNON : JEAN-MARC.BRIGNON@INERIS.FR

EXPERT(S) AYANT PARTICIPÉ(S) A LA RÉDACTION

C. LENOBLE : clement.lenoble@ineris.fr

A.GOUZY: aurelien.gouzy@ineris.fr

Veillez citer ce document de la manière suivante :
INERIS, 2015. Données technico-économiques sur les substances chimiques en France :
DRC-15-136881-10158A, p.40 (<http://rsde.ineris.fr/> ou <http://www.ineris.fr/substances/fr/>)

ETHERS DE GLYCOL

RESUME

Les éthers de glycol forment une famille de plus de 80 composés chimiques dont une trentaine a connu des applications dans l'industrie et la fabrication de biens de consommation. Les éthers de glycol sont distingués en deux séries entre les dérivés de l'éthylène glycol (série E) et les dérivés du propylène-glycol (série P). Les plus utilisés en Europe sont l'EGBE, 2PG1ME, EGBEA, EGPhE, DEGME, DEGEE, DEGBE, DEGBEA, TEGME, 2PG1MEA et le 2PG1EE.

Les sources d'éthers de glycol sont exclusivement anthropiques. Les éthers de glycol sont principalement utilisés en tant que solvant pour une grande variété d'applications telle que les peintures et revêtements, les produits de nettoyage, phytosanitaires et pharmaceutiques, les cosmétiques ou les colles et adhésifs.

Les volumes d'éthers de glycol mis sur le marché européen sont très variables en fonction des molécules considérées. Les plus utilisées, l'EGBE et le 2PG1ME, sont mis sur le marché au sein de l'Union Européenne à des volumes compris entre 100 000 et 1 000 000 de tonnes par an. D'autres identifiées comme reprotoxiques, ont vu leur emploi diminuer tout au long des années 90 et 2000. L'éther de glycol classé reprotoxique (suspecté) le plus utilisé en 2015 est le DEGME, avec un volume de produit mis sur le marché de l'Union Européenne compris entre 10 000 et 100 000 tonnes par an.

Les éthers de glycol font partie des composés organiques volatils et sont émis principalement dans l'air. En 2013, ces émissions représentent une part inférieure à 2,8% des émissions anthropiques atmosphériques totales de composés organiques volatils en France métropolitaine.

Les éthers de glycol de la série E ont été historiquement les plus utilisés. Mais depuis que certains d'entre eux ont été classés comme reprotoxiques, des substitutions ont été engagées : vers des éthers de glycol de la série P, d'autres éthers de glycol de série E considérés comme moins dangereux ou par d'autres produits. Quelques unes des alternatives des éthers de glycol peuvent être citées: les solvants à base d'alcool isopropylique, le diméthylsulfoxyde, les terpènes, le 1,3-dioxolane-4-méthanol ou le 1,3 dioxane.

ETHERS DE GLYCOL

ABSTRACT

Glycol ethers are a chemical group composed by more than 80 compounds. Around thirty of them have found industrial applications or are used for the manufacture of goods. Glycol ethers can be distinguished between ethylene glycol derivatives (E serie) and propylene glycol derivatives (P serie). The most used in Europe are EGBE, 2PG1ME, EGBEA, EGPhE, DEGME, DEGEE, DEGBE, DEGBEA, TEGME, 2PG1MEA and 2PG1EE.

Glycol ethers are exclusively man-made. These compounds are mainly used in paints and coatings, cleaning products, agrochemicals, pharmaceuticals, cosmetics, glues and adhesives, metalworking fluids and functional fluids.

The volumes of glycol ethers placed on the European market vary a lot depending on the molecule considered. The most used are EGBE and 2PG1ME which are exchanged within European Union at levels comprised between 100,000 and 1 millions tones per year. Consumption of those which have been identified as reprotoxic declined through the 90s and 00s. The ether glycol classified as reprotoxic (suspected) the most used is DEGME with an exchange volume comprised between 10,000 and 100 000 tonnes per year.

Glycol ethers are volatile organic compounds (VOC) and are emitted to the air. In 2013, emissions represented a share below 2.8% of VOC total anthropogenic emission in France.

Glycol ethers from the E series have been the most used. However, since some of them have been classified as reprotoxic, a substitution process has been initiated: using ether glycols from the P series, other ether glycols from the E series considered as less dangerous or other chemicals. Some chemicals that are alternatives to ether glycols are the following ones: isopropyl alcohol-based solvent, terpene, 1,3 -dioxolane- 4-methanol or 1,3 -dioxane.

ETHERS DE GLYCOL

SOMMAIRE

Résumé	2
Abstract	3
1 Généralités	5
1.1 Définitions et caractéristiques chimiques	5
1.2 Réglementation	10
1.3 Valeurs et normes appliquées en France	14
1.4 Autres textes	15
1.5 Classification et étiquetage	16
1.6 Sources naturelles d'éthers de glycol	22
1.7 Sources non-intentionnelles d'éthers de glycol	22
2 Production et utilisations	23
2.1 Production et vente	23
2.2 Utilisations	26
3 Rejets dans l'environnement	33
3.1 Emissions atmosphériques	33
3.2 Emissions vers les eaux.....	34
4 Devenir et présence dans l'environnement.....	35
5 Perspective de réduction des émissions.....	36
5.1 aspects techniques.....	36
5.2 aspects économiques	37
Conclusion.....	39
Références	40
5.3 Sites Internet consultés	40
5.4 Bibliographie.....	40

ETHERS DE GLYCOL

1 GENERALITES

1.1 DEFINITIONS ET CARACTERISTIQUES CHIMIQUES

Les éthers de glycol sont une famille de solvants oxygénés regroupant plus de 80 substances chimiques. Une trentaine de ces composés sont ou ont été utilisés dans l'industrie (INRS, 2011). Les éthers de glycol sont distingués en deux séries entre les dérivés de l'éthylène glycol (série E) et les dérivés du propylène-glycol (série P):

- les éthers de glycol de la « série E » ont une formule $R-(O-CH_2-CH_2)_n-O-R'$;
- les éthers de glycol de la « série P » ont une formule $R-[O-CH_2-CH(CH_3)]_n-O-R'$.

Chaque série comporte deux types de composés : des éthers et des éthers-esters (acétates le plus souvent).

Les éthers de glycol se présentent sous la forme de liquides incolores, à odeur légèrement étherée. Ils sont modérément volatils avec une tension de vapeur comprise entre 0,9 et 12,5 mmHg (INSERM, 1999).

Le tableau 1 ci-dessous présente quelques-uns de ces composés.

Tableau 1. Caractéristiques générales de quelques éthers de glycol, d'après (INSERM 1999) et (AFSSET 2008).

Substances chimiques	N°CAS	N°EINECS	Synonymes
Série E			
2-méthoxyéthanol (EGME)	109-86-4	203-713-7	Méthylglycol Ether monométhylrique d'éthylène-glycol
Acétate de 2-méthoxyéthyle (EGMEA)	110-49-6	203-772-9	Acétate de méthylglycol Acétate de l'ether monométhylrique de l'éthylène glycol
2-éthoxyéthanol (EGEE)	110-80-5	203-804-1	Ethylglycol Ether monoéthylrique de l'éthylène-glycol
Acétate de 2-éthoxyéthyle (EGEEA)	111-15-9	203-839-2	Acétate d'éthylglycol Acetate d'ether monoéthylrique d'éthylène-glycol

ETHERS DE GLYCOL

Substances chimiques	N°CAS	N°EINECS	Synonymes
1,2-diméthoxyéthane (EGDME)	110-71-4	203-794-9	Ether diméthylrique d'éthylène-glycol Glyme DME
1,2-diéthoxyéthane (EGDEE)	629-14-1	211-076-1	Ether diéthylrique de l'éthylène glycol 1,2-diethoxyethane
2-propoxyéthanol (EGnPE)	2807-30-9	220-548-6	Ether monopropylique de l'éthylène-glycol
Acétate de 2-propoxyéthanol (EGnPEA)	20706-25-6	-	Ether monopropylique de l'éthylène-glycol acétate
2-isopropoxyéthanol (EGiPE)	109-59-1	203-685-6	Ethylene glycol isopropyl ether Isopropyl glycol
Acétate de 2-isopropoxyéthanol (EGiPEA)	15234-20-98	-	-
2-butoxyéthanol (EGBE)	111-76-2	203-905-0	Butylglycol Ether monobutylique de l'éthylène-glycol
Acétate de 2-butoxyéthyle (EGBEA)	112-07-2	203-933-3	Acétate d'éther butylique de l'éthylène-glycol Acétate de butylglycol Acétate d'éther monobutylique de l'éthylène glycol
2-tert-Butoxyethanol (EGtertBE)	7580-85-0	616-267-7	Ethylène glycol tert-butyl éther
2-hexyloxyethanol (EGHE)	112-25-4	203-951-1	3-Oxa-1-nonanol
2-phénoxyéthanol (EGPhE)	122-99-6	204-589-7	Ether monophénylique de l'éthylène-glycol 1-Hydroxy-2-phénoxyéthane
1,2-dibutoxyéthane (EGDE)	112-48-1	203-976-8	Ether dibutylrique de l'éthylène glycol
2-(2-méthoxyéthoxy)éthanol (DEGME)	111-77-3	203-906-6	Ether monométhylrique du diéthylène glycol, Ether monométhylrique du diglycol, Méthylglydiglycol

ETHERS DE GLYCOL

Substances chimiques	N°CAS	N°EINECS	Synonymes
Acétate de 2-(2-méthoxyéthoxy)éthyle (DEGMEA)	629-38-9	-	-
Oxyde de bis(2-méthoxyéthyle) (DEGDME)	111-96-6	203-924-4	Méthylglyglyme Diglyme
2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol (DEGEE)	111-90-0	203-919-7	Ether monoéthylrique du diéthylène-glycol Ether monoéthylrique de diglycol
Acétate de 2-(2-éthoxyéthoxy)éthyle (DEGEEA)	112-15-2	209-940-1	Acétate d'ether monoéthylrique du diéthylène-glycol Acétate d'ether monoéthylrique de diglycol
Oxyde de bis(2-éthoxyéthyle) (DEGDDE)	112-36-7	203-963-7	Ether diéthylrique de diéthylène-glycol bis(2-ethoxyethyl) ether
2-(2-butoxyéthoxy)éthanol (DEGBE)	112-34-5	203-961-6	Ether monobutylique de diéthylène-glycol
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 Butyl Diglycol
2-(2-hexyloxyéthoxy)éthanol (DEGHE)	112-59-4	203-988-3	Diéthylène glycol monohexyl éther
2-(2-(2-Methoxyethoxy)ethoxy)-éthanol (TEGME)	112-35-6	203-962-1	Triethylene glycol monomethyl éther
Acétate de 2-(2-(2-Methoxyethoxy)ethoxy)-éthanol (TEGMEA)	3610-27-3	222-777-7	-
1,2-bis(2-méthoxyéthoxy)éthane (TEGDME)	112-49-2	203-977-3	Triéthylène glycol diméthyléther, Triglyme

ETHERS DE GLYCOL

Substances chimiques	N°CAS	N°EINECS	Synonymes
2-(2-(2-Ethoxyethoxy)ethoxy)-ethanol (TEGEE)	112-50-5	203-978-9	Triéthylène glycol monoéthyl éther
Acétate de 2-(2-(2-Ethoxyethoxy)ethoxy)-ethanol (TEGEEA)	71648-22-1	275-750-7	Acétate de Triéthylène glycol monoéthyl éther
2-(2-(2-Butoxyéthoxy)éthoxy)éthanol (TEGBE)	143-22-6	205-592-6	Butyl Triglycol
Acétate de 2-(2-(2-Butoxyéthoxy)éthoxy)éthanol (TEGBEA)	3610-26-2	-	-
3,6,9,12-tetraoxotridecanol (TetraEGME)	23783-42-8	245-883-5	Tetraéthylène glycol méthyl éther
3,6,9,12-tetraoxahexadécane-1-ol (TetraEGBE)	1559-34-8	216-322-1	Tetraéthylène glycol butyl éther Ether de monobutyle de tétraéthylèneglycole
Série P			
1-Méthoxy-2-propanol (2PG1ME)	107-98-2	203-539-1	1-Méthoxypropan-2-ol Ether monométhylrique du propylène-glycol
Acétate de 2-Méthoxy-1-méthyléthyle (2PG1MEA)	108-65-6	203-603-9	Acétate du 1-méthoxy-2-propanol Acétate de l'éther monométhylrique du propylène-glycol
2-méthoxypropanol (1PG2ME)	1589-47-5	216-455-5	Ether 2-méthylrique du propylène glycol 1-Propylène glycol 2-méthyl éther (isomère β)
Acétate de 2-méthoxypropyle (1PG2MEA)	70657-70-4	274-724-2	Acétate de propylène glycol-2-méthyl éther
1,2 diméthoxypropane (mélange) (PGDME)	7778-85-0	404-630-0	Propylène glycol Diméthyl éther
1,2-diéthoxypropane (PGDEE)	10221-57-5	412-180-1	Propylène glycol diéthyl éther

ETHERS DE GLYCOL

Substances chimiques	N°CAS	N°EINECS	Synonymes
1-Ethoxy-2-propanol (2PG1EE, isomère α)	1569-02-4	216-374-5	1-Ethoxypropan-2-ol Ether éthylique du propylène glycol
2-Ethoxy-1-propanol (1PG2EE, isomère β)	19089-47-5	242-806-7	2-ethoxypropanol
Acétate de 1-Ethoxy-2-propanol (2PG1EEA)	54839-24-6	259-370-9	Acétate de 1-Ethoxypropan-2-ol
2 propylène glycol 1-n-butyl éther (2PG1BE)	5131-66-8	225-878-4	Butoxy-2-propanol Ether monobutylique du propylène glycol
Propylène glycol t-butyl éther (PGtBE)	57018-52-7	406-180-0	1-tert butoxypropan-2-ol
1-phenoxypropan-2-ol (2PG1PhE)	770-35-4	212-222-7	Propylène glycol phényl éther
2-phénoxy-1-propanol (1PG2PhE)	4169-04-4	224-027-4	2-phenoxypropanol
Propylène glycol isopropyl éther (PGiPE)	110-48-5	-	Isopropoxypropanol
1-propoxypropan-2-ol (PGnPE)	1569-01-3	216-372-4	Propoxy propanol
3-methoxybutan-1-ol (1BG3ME)	2517-43-3	219-741-8	-
1-(2-Méthoxy-1-méthyléthoxy)2-propanol (DPGME)	34590-94-8	252-104-2	Dipropylène glycol méthyl éther
Acétate de dipropylène glycol méthyl éther (DPGMEA)	88917-22-0	618-219-0	1-(2-methoxy-1-propoxy)-1propan-2-ol
Dipropylène glycol méthyl éther (DPGDME)	111109-77-4	404-640-5	Bis(methoxypropyl) éther
Dipropylène glycol éthyl éther (DPGEE)	30025-38-8	-	Dipropylène glycol monoethyl ether
1-(2-Butoxypropoxy)propan-2-ol (DPGBE)	24083-03-2	246-011-6	Ether monobutylique du dipropylène glycol Dirpopylène glycol butyl éther
1-(2-butoxy-1-méthylethoxy)propan-2-ol (DPGnBE)	29911-28-2	249-951-5	Diproylène glycol n-butyl éther
Dipropylène glycol mono-tert-butyl ether (DPGtBE)	132739-31-2	-	-
1-(1-méthyl-2-propoxyethoxy)propan-2-ol (DPGnPE)	29911-27-1	249-949-4	Dipropylène glycol n-propyl éther
[2-(2-methoxyméthylethoxy)méthylethoxy]propanol (TPGME)	25498-49-1	247-054-4	Méthyl éthoxy propanol

ETHERS DE GLYCOL

Substances chimiques	N°CAS	N°EINECS	Synonymes
Tripopylène glycol n-Butyl Ether (TPGBE)	55934-93-5	259-910-3	[(butoxymethylethoxy)methylethoxy]propan-1-ol
Tri(propylène glycol) propyl éther (TGnPE)	96077-04-2	-	-

1.2 REGLEMENTATION

Les paragraphes ci-après présentent les principaux textes encadrant la fabrication, les usages et les émissions d'éthers de glycol. Cet inventaire des textes réglementaires n'est pas exhaustif.

1.2.1 TEXTES GENERAUX

Deux caractéristiques propres à certains éthers de glycol justifient un encadrement réglementaire spécifique, notamment :

- la classification de certains éthers de glycol en tant que substance toxique pour la reproduction ;
- leurs caractéristiques physiques qui les classent parmi les composés organiques volatils.

Reprotoxicité

En 2015, onze¹ éthers de glycol sont classés toxiques pour la reproduction selon les critères de la réglementation sur la classification, l'étiquetage et l'emballage (dite « CLP »²).

La réglementation sur l'enregistrement, l'évaluation et l'autorisation des substances chimiques (dites « REACH »³) peut encadrer la mise sur le marché de ces substances à travers une procédure d'autorisation. Un éther de glycol est concerné par cette procédure (le DEGME listé à ce titre dans l'annexe XIV de la réglementation), six⁴ autres sont mentionnés

¹ EGDEE, EGME, EGMEA, EGDME, EGEE, EGEEA, DEGDME, TEGDME, 1PG2ME, 1PG2MEA, DEGME.

² Règlement (CE) n°1272/2008 du Parlement Européen et du Conseil du 16 Décembre 2008 relatif à la classification, à l'étiquetage et à l'emballage des substances et des mélanges, modifiant et abrogeant les directives 67/548/CEE et 1999/45/CE et modifiant le règlement (CE) n°1907/2006.

³ Réglementation (CE) n°1907/2006 du Parlement Européen et du Conseil du 18 Décembre 2006 concernant l'enregistrement, l'évaluation et l'autorisation des substances chimiques, ainsi que les restrictions applicables à ces substances (REACH), instituant une agence européenne des produits chimiques, modifiant la Directive 1999/45/CE et abrogeant le règlement (CEE) n°793/93 du Conseil et le règlement (CE) n°1488/94 de la Commission ainsi que la directive 76/769/CEE du Conseil et les directives 91/155/CEE, 93/67/CEE, 93/105/CE et 2000/21/CE de la Commission.

⁴ EGDEE, EGME, EGDME, EGEE, EGEEA, TEGDME.

ETHERS DE GLYCOL

dans la liste des substances extrêmement préoccupantes de l'Agence européenne des produits chimiques (ECHA).

Parmi les onze éthers de glycol classés toxiques pour la reproduction, dix⁵ sont classés dans les catégories 1A et 1B. Ils sont donc concernés par des restrictions de mise sur le marché et d'emploi lorsque leur présence dépasse certaines limites de concentrations (entrée 30 de l'annexe XVII de la réglementation REACH, transposé en droit français notamment par l'arrêté du 7 Août 1997⁶). Des modalités spécifiques d'étiquetage s'appliquent également.

Le dispositif réglementaire est complété au niveau français à travers :

- trois décisions (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 et la mise sur le marché et l'utilisation de produits cosmétiques contenant certains éthers de glycol⁷;
- 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 de certains médicaments et contenant certains éthers de glycol⁸ ;
- l'arrêté du 7 août 2003 sur l'interdiction de la fabrication et l'administration à des animaux des mélanges vétérinaires contenant certains éthers de glycol⁹.

Les onze substances précédemment citées font partie des substances cancérogènes, mutagènes et toxiques pour la reproduction (CMR). La réglementation idoine s'applique. Au niveau européen, le règlement n° 1223/2009¹⁰ interdit leur utilisation dans les cosmétiques.

La réglementation française impose également des conditions particulières lorsque des travailleurs sont exposés ou susceptibles d'être exposés au cours de leur travail à des substances CMR (articles R4412-17 à R4412-93 du Code du travail). Elles concernent entre autres l'évaluation des risques, le contrôle de l'exposition, des mesures de prévention de l'exposition techniques et organisationnelles, des mesures d'information et de formation des travailleurs et une surveillance médicale renforcée.

⁵ EGDEE, EGME, EGMEA, EGDME, EGEE, EGEEA, DEGDME, TEGDME, 1PG2ME, 1PG2MEA.

⁶ Arrêté du 7 Août 1997 relatif aux limitations de mise sur le marché et d'emploi de certains produits contenant des substances dangereuses.

⁷ Sont concernées EGEE, EGME, EGEEA, EGMEA, EDGME, DEDGME, TEDGME, EGBE, DEGBE, DEGEE;

⁸ Sont concernées EGEE, EGME, EGEEA, EGMEA ;

⁹ 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 - sont concernés : EGDME, DEGDME, TEGDME

¹⁰ Règlement (CE) n° 1223/2009 du Parlement Européen et du conseil du 30 Novembre 2009 relatif aux produits cosmétiques.

ETHERS DE GLYCOL

Composés organiques volatils

Les éthers de glycol font partie des composés organiques volatils (COV) et sont soumis à la réglementation environnementale correspondante. Les rejets atmosphériques de vapeurs d'éthers de glycol doivent ainsi être limités. Ils sont réglementés par la Directive n°2010/75/UE relative aux émissions industrielles¹¹.

De plus, la teneur de ces produits est réglementée par la Directive n°2004/42/CE sur l'utilisation des solvants organiques dans certains vernis et peintures et dans les produits de retouche de véhicules¹².

Autres

- les usages du DEGME et du DEGBE sont restreints par l'annexe XVII (entrées 54 et 55) de la réglementation REACH en raison de leur toxicité par inhalation et voie cutanée ;
- l'EGPhE est mentionné dans la liste des agents conservateurs admis dans les produits cosmétiques avec une concentration maximale de 1% dans les mélanges prêts à l'emploi (règlement n°1223/2009) ;
- une décision de la Commission empêche l'utilisation de l'EGPhE en tant que produit biocide¹³ pour l'hygiène vétérinaire. Au moment de la rédaction de ce rapport, d'autres interdictions ou autorisations d'usages impliquant la fonction biocide de l'EGPhE sont étudiées par la Commission Européenne.

¹¹ Directive 2010/75/UE du Parlement Européen et du Conseil du 24 Novembre 2010 relative aux émissions industrielles (prévention et réduction intégrées de la pollution) (refonte)

¹² Directive n°2004/42/CE du 21/04/04 relative à la réduction des émissions de composés organiques volatils dues à l'utilisation des solvants organiques dans certains vernis et peintures et dans les produits de retouche de véhicules, et modifiant la directive n°1999/13/CE (transposé par l'arrêté du 29 Mai 2006 relatif à la réduction des émissions de composés organiques volatils dues à l'utilisation de solvants organiques dans certains vernis et peintures et dans les produits de retouche de véhicules).

¹³ Commission implementing decision of 24 April 2014 on the non-approval of certain biocidal active substances pursuant to Regulation (EU) N°528/2012 of the European Parliament and of the Council (2014/227/EU) ;

ETHERS DE GLYCOL

Synthèse :

Le tableau ci-après présente une synthèse par substance des dispositifs réglementaires les concernant :

Substance	Classification et caractéristiques				REACH			Autres restriction diverses sur les usages						
	UE - Reprotoxique 1A et 1B	UE - Reprotoxique 2	UE - CMR	UE - COV	UE - Autorisation	UE - Substances extrêmement préoccupantes	UE - Restrictions mise sur le marché (Annexe XVII)	UE - interdiction cosmétiques	UE - conservateurs admis dans les cosmétiques	FR - interdiction cosmétiques	UE - interdiction emploi biocide pour produits vétérinaires	UE - teneurs réglementés vernis, peintures, produits pour véhicules	FR - interdiction médicaments	FR - interdiction mélanges vétérinaires
EGME	✓		✓	✓		✓	✓	✓		✓		✓	✓	
EGMEA	✓		✓	✓			✓	✓		✓		✓	✓	
EGEE	✓		✓	✓		✓	✓	✓		✓		✓	✓	
EGEEA	✓		✓	✓		✓	✓	✓		✓		✓	✓	
EGDME	✓		✓	✓		✓	✓	✓		✓		✓		✓
EGDEE	✓		✓	✓		✓	✓	✓				✓		
EGBE				✓						✓		✓		
EGPhE				✓					✓		✓	✓		
DEGME		✓	✓	✓			✓	✓				✓		
DEGDME	✓			✓	✓		✓	✓		✓		✓		✓
DEGEE				✓						✓		✓		
DEGBE				✓			✓	✓		✓		✓		
TEGDME	✓		✓	✓		✓	✓	✓		✓		✓		✓
1PG2ME	✓		✓	✓			✓	✓				✓		
1PG2MEA	✓		✓	✓			✓	✓				✓		

1.2.2 SEUILS DE REJETS POUR LES ICPE

Des limites d'émission dans l'air par les installations classées pour la protection de l'environnement (ICPE) sont fixées par l'arrêté du 2 Février 1998¹⁴ pour les COV.

¹⁴ Arrêté du 02/02/98 relatif aux prélèvements et à la consommation d'eau ainsi qu'aux émissions de toute nature des installations classées pour la protection de l'environnement soumises à autorisations.

ETHERS DE GLYCOL

1.3 VALEURS ET NORMES APPLIQUEES EN FRANCE

Le tableau ci-après, tiré de (INRS, 2012), regroupe les éthers de glycol pour lesquels des valeurs limites d'exposition professionnelles (VLEP) ont été publiées par le ministère français chargé du travail:

Tableau 2: éthers de glycol faisant l'objet de la publication d'une VLEP

Substance	N° C.A.S.	Valeur limite de moyenne d'exposition (VME)		Valeur limite à court terme (VLCT) (ou VLE)		Type de valeur
		ppm	mg.m ⁻³	ppm	mg.m ⁻³	
EGME	109-86-4	1	3,2	X	X	VRC*
EGMEA	110-49-6	1	5	X	X	VRC*
EGEE	110-80-5	2	8	X	X	VRC*
EGEEA	111-15-9	2	11	X	X	VRC*
EGiPE	109-59-1	25	105	X	X	VL***
EGBE	111-76-2	10	49	50	246	VRC*
EGBEA	112-07-2	10	66,5	50	333	VRC*
DEGME	111-77-3	10	50,1	X	X	VRI**
DEGBE	112-34-5	10	67,5	15	101,2	VRI**
2PG1ME	107-98-2	50	188	100	375	VRC*
2PG1MEA	108-65-6	50	270	100	540	VRC*
DPGME	34590-94-8	50	308	X	X	VRC*

* valeur réglementaire contraignantes au sens de la Directive 98/24/CE¹⁵

** valeurs réglementaires indicatives au sens de la Directive 98/24/CE

*** valeurs indicatives

¹⁵ Directive 98/24/CE du 7 avril 1998 du Conseil concernant la protection de la santé et de la sécurité des travailleurs contre les risques liés à des agents chimiques sur le lieu de travail (quatorzième directive particulière au sens de l'article 16, paragraphe 1, de la directive 89/391/CEE)

ETHERS DE GLYCOL

1.4 AUTRES TEXTES

1.4.1 QUALITE DE L'AIR INTERIEUR

Le 2PG1ME et l'EGBE sont identifiés en tant que substances d'intérêt pour l'observatoire de la qualité de l'air intérieur (CSTB, 2005).

1.4.2 MALADIES PROFESSIONNELLES

L'exposition aux éthers de glycol dans le cadre d'une activité professionnelle peut provoquer des maladies reconnues et indemnisées par le régime général d'assurance maladie. Ils sont mentionnés dans le tableau n°84 des maladies professionnelles relatif aux affections engendrées par les solvants organiques liquides à usage professionnel. Le tableau ci-après est un extrait pris de <http://www.inrs-mp.fr/>.












Tableau 3: Tableau n° 84 des maladies professionnelles

Désignation des maladies	Liste limitative des travaux susceptibles de provoquer ces maladies
-A-	-A-
Syndrome ébrioux ou narcotique pouvant aller jusqu'au coma.	Préparation, emploi, manipulation des solvants.
Dermites, conjonctivites irritatives.	
Lésions eczématiformes récidivant en cas de nouvelle exposition au risque ou confirmées par un test épicutané.	
-B-	-B-
Encéphalopathies caractérisées par des altérations des fonctions cognitives, constituées par au moins trois des six anomalies suivantes : - ralentissement psychomoteur ; - troubles de la dextérité, de la mémoire, de l'organisation visuospatiale, des fonctions exécutives, de l'attention, et ne s'aggravant pas après cessation de l'exposition au risque.	Traitement des résines naturelles et synthétiques. Emploi de vernis, peintures, émaux, mastic, colles, laques. Production de caoutchouc naturel et synthétique
Le diagnostic d'encéphalopathie toxique sera établi après exclusion des troubles cognitifs liés à la maladie alcoolique, par des tests psychométriques et confirmé par la répétition de ces tests au moins six mois plus tard et après au moins six mois sans exposition au risque.	Utilisation de solvants comme agents d'extraction, d'imprégnation, d'agglomération, de nettoyage, comme décapants, dissolvants ou diluants. Utilisation de solvants en temps que réactifs de laboratoire, dans les synthèses organiques, en pharmacie, dans les cosmétiques.







ETHERS DE GLYCOL

1.5 CLASSIFICATION ET ETIQUETAGE








Le tableau ci-dessous montre, lorsqu'elles existent, les classifications harmonisées des éthers de glycol selon l'ECHA (<http://echa.europa.eu/> - consulté en Octobre 2015)

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
Série E			
2-methoxyethanol (EGME) 203-713-7 / 109-86-4	H226 H302 H312 H332 H360 FD	GHS07 GHS02 GHS08 Dgr   	H226 H302 H312 H332 H360 FD
2-methoxyethyl acetate (EGMEA) 203-772-9 / 110-49-6	H302 H312 H332 H360 FD	GHS07 GHS08  	H302 H312 H332 H360 FD
2-ethoxyethanol (EGEE) 203-804-1 / 110-80-5	H226 H302 H331 H360FD	GHS02 GHS06 GHS08 Dgr   	H226 H302 H331 H360FD
2-ethoxyethyl acetate (EGEEA) 203-839-2 / 111-15-9	H226 H302 H312 H332 H360FD	GHS07 GHS02 GHS08   	H226 H302 H312 H332 H360FD






ETHERS DE GLYCOL

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
1,2-dimethoxyethane (EGDME) 203-794-9 / 110-71-4	H225 H332 H360FD	GHS07 GHS02 GHS08 Dgr 	H225 H332 H360FD EUH019
1,2-diethoxyethane (EGDEE) 211-076-1 / 629-14-1	H225 H319 H360Df	GHS07 GHS02 GHS08 Dgr 	H225 H319 H360Df
2-(propyloxy)ethanol (EGnPE) 220-548-6 / 2807-30-9	H312 H319	GHS07 Wng 	H312 H319
2-isopropoxyethanol (EGiPE) 203-685-6 / 109-59-1	H312 H319 H332	GHS07 Wng 	H312 H319 H332
2-butoxyethanol (EGBE) 203-905-0 / 111-76-2	H302 H312 H315 H319 H332	GHS07 Wng 	H302 H312 H315 H319 H332
2-butoxyethyl acetate (EGBEA) 203-933-3 / 112-07-2	H312 H332	GHS07 Wng 	H312 H332










ETHERS DE GLYCOL

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-hexyloxyethanol (EGHE) 203-951-1 / 112-25-4	H302 H312 H314	GHS07 GHS05 Dgr 	H302 H312 H314
2-phenoxyethanol (EGPhE) 204-589-7 / 122-99-6	H302 H319	GHS07 Wng 	H302 H319
2-(2-methoxyethoxy)ethanol (DEGME) 203-906-6 / 111-77-3	H361d	GHS08 Wng 	H361d
bis(2-methoxyethyl) ether (DEGDME) 203-924-4 / 111-96-6	H226 H360FD	GHS02 GHS08 Dgr 	H226 H360FD EUH019
2-(2-butoxyethoxy)ethanol (DEGBE) 203-961-6 / 112-34-5	H319	GHS07 Wng 	H319
2-(2-hexyloxyethoxy)ethanol (DEGHE) 203-988-3 / 112-59-4	H312 H318	GHS07 GHS05 Dgr 	H312 H318
1,2-bis(2-methoxyethoxy)ethane (TEGDME) 203-977-3 / 112-49-2	H360Df	GHS08 Dgr 	H360Df EUH019


ETHERS DE GLYCOL

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-(2-butoxyethoxy)ethoxy]ethanol (TEGBE) 205-592-6 / 142-22-6	H318	GHS05 Dgr 	H318
Série P			
1-methoxy-2-propanol (2PG1ME) 203-539-1 / 107-98-2	H226 H336	GHS07 GHS02 Wng 	H226 H336
2-methoxy-1-methylethyl acetate (2PG1MEA) 203-603-9 / 108-65-6	H226	GHS02 Wng 	H226
2-méthoxypropanol (1PG2ME) 216-455-5 / 1589-47-5	H226 H315 H318 H335 H360D	GHS07 GHS02 GHS05 GHS08 Dgr 	H226 H315 H318 H335 H360D
2-methoxypropyl acetate (1PG2MEA) 274-724-2 / 70657-70-4	H226 H335 H360D	GHS07 GHS02 GHS08 	H226 H335 H360D

ETHERS DE GLYCOL

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
1,2-diméthoxypropane (PGDME) 404-630-0 / 7778-85-0	H225	GHS02 Dgr 	H225 EUH019
1,2-diéthoxypropane (PGDEE) 412-180-1 / 10221-57-5	H225	GHS02 Dgr 	H225 EUH019
1-éthoxypropan-2-ol (2PG1EE) 216-374-5 / 1569-02-4	H226 H336	GHS07 GHS02 Wng  	H226 H336
2-éthoxy-1-méthylethyl acetate (2PG1EEA) 259-370-9 / 54839-24-6	H226 H336	GHS07 GHS02 Wng  	H226 H336
3-butoxypropan-2-ol (2PG1BE) 225-878-4 / 5131-66-8	H315 H319	GHS07 Wng 	H315 H319
1-tert-butoxypropan-2-ol (PGtBE) 406-180-0 / 57018-52-7	H226 H318	GHS02 GHS05 Dgr  	H226 H318

ETHERS DE GLYCOL

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
1-(2-Butoxypropoxy)propan-2-ol (DPGME) 246-011-6 / 24083-03-2	H302 H312	GHS07 Wng 	H302 H312

Le Tableau 3 ci-après détaille les mentions de dangers cités ci-dessus :

Tableau 4. Mentions de danger de certains éthers de glycol

Code de danger	
H225	Liquide et vapeurs très inflammables
H226	Liquide et vapeurs inflammables
H302	Nocif en cas d'ingestion
H312	Nocif par contact cutané
H314	Provoque de graves brûlures de la peau et des lésions oculaires
H315	Provoque une irritation cutanée
H318	Provoque des lésions oculaires graves
H319	Provoque une sévère irritation des yeux
H331	Toxique par inhalation
H332	Nocif par inhalation
H335	Peut irriter les voies respiratoires
H336	Peut provoquer somnolence ou vertiges
H360 ¹⁶	Peut nuire à la fertilité ou au fœtus
H361 ¹⁷	Susceptible de nuire à la fertilité ou au fœtus

Le niveau et le type de dangers générés par les éthers de glycol est très variable en fonction de la molécule considérée.

¹⁶ Cette mention peut être suivi de codes supplémentaires - F : peut nuire à la fertilité - D : peut nuire au fœtus - f : susceptible de nuire à la fertilité - d : susceptible de nuire au fœtus.

¹⁷ Cette mention peut être suivi de codes supplémentaires - f : susceptible de nuire à la fertilité - d : susceptible de nuire au fœtus.

ETHERS DE GLYCOL

Sans faire l'objet d'une classification harmonisée, d'autres éthers de glycol ont fait l'objet de notifications dans le cadre de la réglementation CLP.

1.6 SOURCES NATURELLES D'ETHERS DE GLYCOL

Lors de cette étude, aucune source naturelle d'éthers de glycol n'a été identifiée.

1.7 SOURCES NON-INTENTIONNELLES D'ETHERS DE GLYCOL

Lors de cette étude, aucune source non-intentionnelle d'éthers de glycol n'a été identifiée.

ETHERS DE GLYCOL

2 PRODUCTION ET UTILISATIONS

Les éthers de glycol sont des solvants amphiphiles, c'est-à-dire qui ont la propriété d'être solubles à la fois dans l'eau hydrophile) et dans d'autres solvants organiques (lipophile). De cette propriété découle une large variété d'applications.

L'utilisation des éthers de glycol (de série E) et plus particulièrement de l'EGME a débuté dans les années trente. Le marché des éthers de glycol s'est développé et diversifié dans les années soixante et soixante-dix avec leur emploi dans les peintures polyuréthanes, époxydiques et les peintures à l'eau (INSERM, 1999). Dans les années 80 des travaux montrant la toxicité potentielle de certains éthers de glycol ont initié un processus de substitution de certains éthers de glycol vers d'autres produits évalués comme moins toxiques. Depuis les années 90, la production et l'utilisation globales des éthers de glycol suivent une légère tendance à la hausse.

2.1 PRODUCTION ET VENTE

2.1.1 DONNEES ECONOMIQUES

Selon l'OSPA (Oxygenated Solvent Producers Association), le marché mondial des éthers de glycol en 2010 est évalué à 13 millions de tonnes (site de l'OSPA consulté en Octobre 2015 - dernière mise à jour en Octobre 2010). Ce marché est globalement en croissance. Cette tendance générale masque des évolutions très disparates en fonction de la molécule considérée. Des différences régionales sont également constatées.

En 2009, les Etats-Unis étaient les plus grands producteurs, consommateurs et exportateurs d'éthers de glycol de série E (25% de la consommation, tandis que l'Europe occidentale et la Chine représentaient respectivement 22% et 21%) (OSPA, 2010). Le marché chinois a connu un fort dynamisme au cours de ces cinq dernières années. Il est en 2015 le plus important consommateur d'éthers de glycol de série E.

L'Europe occidentale était en 2009 le plus important producteur et consommateur d'éthers de glycol de série P (41% de la consommation mondiale). Elle était suivie par la Chine et les Etats-Unis (20 et 18% respectivement) (OSPA, 2010).

La production européenne d'éthers de glycol s'élevait en 2006 à 650 000 tonnes (AFSSET, 2008), dont 40% pour la série E et 60% pour la série P. En 2006, les éthers de glycol majoritairement produits au niveau européen étaient, dans l'ordre décroissant, le 2PG1ME, l'EGBE, le 2PG1MEA et le DEGBE. Ils représentaient plus de 92 % de la production européenne totale (INERIS, 2007).

ETHERS DE GLYCOL

En 2009, la consommation d'éthers de glycol en Europe était estimée à 350 000 tonnes (INRS, 2009).

Des éthers de glycol classés reprotoxiques tels que l'EGMEA et l'EGEEA ne sont plus produits en Europe et d'autres tels que l'EGME et l'EGEE le sont très peu (3 000 tonnes d'EGME et 500 tonnes d'EGEE en 2005) (AFSSET, 2008). Selon l'OSPA (2010), l'utilisation d'éthers de glycol classés reprotoxiques en Europe a diminué régulièrement et a atteint des volumes marginaux (moins de 1% du marché européen des éthers de glycol). Néanmoins ils sont toujours utilisés pour quelques applications industrielles pour lesquelles aucun substitut n'a été trouvé.

Le Tableau 5 donne pour certains éthers de glycol le tonnage mis sur le marché dans l'Union Européenne à partir des dossiers d'enregistrement fournis dans le cadre de la réglementation REACH :

Tableau 5: Classes de tonnage pour certains éthers de glycol selon l'ECHA (ECHA - site internet consultation en Octobre 2015)

Classes de tonnage (tonnes par an)	Ethers de glycol
100 000 - 1 000 000	EGBE, 2PG1ME
10 000 - 100 000	EGBEA, EGPhE, DEGME, DEGEE, DEGBE, DEGBEA, TEGME, 2PG1MEA, 2PG1EE, DPGME
10 000 +	2PG1BE
1 000 - 10 000	EGnPE, EGME, TEGEE, TEGBE, TetraEGME, 2PG1EEA, 2PG1PhE, PGNPE, TPGME
1 000 +	EGHE, DPGnBE, TPGBE
100 - 1 000	EGEE, EGDME, EGPE, DEGDME, DEGEEA, DEGDEE, DEGHE, 1BG3ME, DPGnPE
100+	DPGDME
10 - 100	TEGDME
1 - 10	EGMEA
1+	DPGEE
Pas de dossier	EGEEA, EGDEE, EGnPEA, EGPEA, EGtertBE, EGDE, DEGMEA, TEGMEA, TEGEEA, TEGBEA, TetraEGBE, 1PG2ME, 1PG2MEA, PGDME, PGDEE, PGtBE, 1PG2PhE, PGiPE, DPGMEA, DPGBE, DPGtBE, TGNPE

En France, un seul site produit des éthers de glycol : le site pétrochimique de Lavéra (Bouches du Rhône), appartenant au groupe INEOS¹⁸ (AFSSET, 2008).

¹⁸ Les éthers de glycol produits sont l'EGBE, le DEGBE, l'EGBEA, le DEGBEA, le PGME, le PGMEA, le PGEE et le PGEEA [Ineos -Innovène, site internet consultation 2007].

ETHERS DE GLYCOL

La consommation française d'éthers de glycol était estimée en 2006 à 30 000 tonnes dont 40% concernaient des dérivés de l'éthylène-glycol et 60% des dérivés du propylène-glycol (INRS, 2011). En 2006, les composés les plus commercialisés étaient les 2PG1ME, EGBE, 2PG1MEA, EGBEA et DEGBEA (INERIS 2007). En 2004 et en France, environ 60% des éthers de glycol étaient utilisés en tant que solvant. Ce volume correspondait à 4% des solvants employés en France (INRS, 2011). Les éthers de glycol les plus utilisés dans le marché des solvants sont l'EGBE, le DEGBE, le 2PG1ME et son acétate et le PGEE (97% du marché) (AFSSET, 2008).

Seule une faible proportion de cette consommation (autour de 130 tonnes - soit 0,4% de l'ensemble des éthers de glycol consommés en France en 2006) concernait des éthers de glycol classés reprotoxiques et réservés à un usage strictement professionnel. La substance ainsi utilisée était l'EGEE (AFSSET, 2008). En effet, pour les éthers de glycol classés reprotoxiques l'usage professionnel a chuté de 90% en France depuis 1992 (INRS, 2011).

2.1.2 PROCÉDES DE PRODUCTION

Les éthers de glycol sont issus de la pétrochimie.

Les éthers monoalkylés sont obtenus par la synthèse d'un alcool (les plus utilisés sont le méthanol, l'éthanol ou le n-Butanol) avec de l'oxyde d'éthylène ou avec de l'oxyde de propylène en présence d'un catalyseur.

Les éthers dialkylés (glymes) peuvent être synthétisés par alkylation directe des glycols par des agents alkylants comme les dialkylsulfates.

Les Ether esters sont obtenus en faisant réagir un acide organique, généralement l'acide acétique, sur la fonction alcool libre des éthers monoalkylés (INSERM, 1999 ; INRS 2011).

Les produits de synthèse finaux comportent des impuretés telles que des intrants (acide organique), des intermédiaires de synthèse (éthylène ou propylène glycol, dioxane), des isomères minoritaires de la molécule synthétisée, etc. (INSERM, 1999).

2.1.3 NOMS COMMERCIAUX DES ETHERS DE GLYCOL

Certains producteurs ont attribué un nom à leur production d'éthers de glycol. En voici quelques uns :

- EGME: Methyl CELLOSOLVE (DOW), Glycol Ether EM;
- EGEE: CELLOSOLVE (DOW), Glycol ether EE;
- EGEEA: Glycol Ether EE Acetate;
- EGBE: Eastman EB (Eastman), Butyl CELLOSOLVE (DOW), Dowanol EB (DOW), Butyl OXITOL (SHELL), Glycol ether EB;

ETHERS DE GLYCOL

- EGPhE : Dowanol EPH (DOW) ;
- DEGME : Eastman DM (Eastman), Methylene CARBITOL (DOW), Dowanol (DOW), Glycol ether DM;
- DEGBE: Eastman DB (Eastman), Butyl CARBITOL (DOW), Dowanol DB (DOW), Butyl DIOXITOL (SHELL), Glycol ether DB;

A noter également les dénominations de gammes Solvenon® (BASF), PROXITOL ® (SHELL) et DALPAD (DOW).

2.2 UTILISATIONS

Les propriétés amphiphiles des éthers de glycol en font d'excellents cosolvants eau-huile, permettant de mélanger entre elles des substances non-miscibles. Ils sont ainsi notamment trouvés dans les produits dits « à l'eau » (INRS, 2011).

Les principaux types de produits susceptibles de contenir des éthers de glycol sont (AFSSET 2008) :

- les peintures, encres, vernis et revêtements (tous types : peintures d'avion, d'automobile, bâtiment, meubles, métaux, ...) où les éthers de glycol peuvent être utilisés en tant que solvants et agent de coalescence ;
- les produits d'entretien ménagers et industriels (détergents, désinfectants, dégraissants, lave-vitre...) où ils peuvent être utilisés notamment comme agent de couplage ;
- les produits phytopharmaceutiques (produits de protection, fongicides ...) où les éthers de glycol peuvent être utilisés pour stabiliser ou désactiver une formulation ou en tant que solvant (RPA, 2007) ;
- les fluides de travail des métaux et fluides fonctionnels (liquides de frein, fluides de coupe, ...) où les éthers de glycol peuvent être utilisés en tant qu'absorbant d'humidité (RPA, 2007) ;
- les colles, adhésifs polymères et produits connexes (produits agglomérant, durcisseurs...) où les éthers de glycol sont utilisés en tant que solvant ;
- les produits pharmaceutiques ;
- les produits cosmétiques et apparentés (teintures capillaires, produits corporels...) où les éthers de glycol peuvent être utilisés en tant que solvant, stabilisateur d'émulsion et conservateur (RPA, 2007) ;
- Les produits lave-glace pour les voitures en tant qu'antigel ;

ETHERS DE GLYCOL

Compte tenu des caractéristiques des éthers de glycol et de leur nombre, l'éventail des applications dans l'industrie est très large. Dans le cadre de cette fiche, la description des usages de ces produits se concentre sur :

- L'EGBE, le 2PG1ME et le 2PG1MEA qui sont trois produits très utilisés et/ou produits au sein de l'Union Européenne ;
- Les EGME, EGMEA, EGEE, EGEEA, EGDME, EGDEE, DEGME, DEGDME, TEGDME, 1PG2ME et 1PG2MEA qui sont les 11 éthers glycol qui génèrent ou sont susceptibles de générer des effets reprotoxiques ;
- Le DEGBE dont l'usage est restreint au sein de l'Union Européenne, pour sa toxicité sur la santé humaine ;
- L'EGPhE et le PGEE (2PG1EE et 1PG2EE) pour lesquels l'AFSSET avait recommandé en 2008 la mise en place de travaux spécifiques visant à compléter les connaissances sur ces produits.

Le tableau ci-après présente de manière non-exhaustive, les usages de ces produits au sein de l'Union Européenne.

Tableau 6: Usages de certains éthers de glycol au sein de l'Union Européenne

Ether de glycol (n° CAS)	Secteur d'usage	Sources
EGBE (111-76-2)	<ul style="list-style-type: none"> ➔ Dans l'industrie des revêtements, peintures, vernis, laques et encres d'imprimerie par exemple en tant que solvant dans des revêtements (base solvant ou à l'eau) et des encres d'impression en sérigraphie (base solvant) ; en tant qu'agent coalescent pour des revêtements (à l'eau) industriels ou du bâtiment ; en tant qu'agent de couplage pour les revêtements du bâtiment, peintures à l'eau, encres de coloration du cuir et dans des résines et colorants des encres d'impression (à l'eau) ; ➔ Intermédiaire de synthèse organique, notamment pour la fabrication d'EGBEA, d'acétate d'alkyle ou de plastifiants tels que des phtalates et des stéarate ➔ Entrant dans la formulation de produits de nettoyage industriel et domestiques en tant qu'agent de couplage et solvant par exemple dans des produits d'entretien divers, dégrissant, dégraissant pour pièces métalliques, désinfectant, nettoyant pour surfaces dures, lave vitres, nettoyants moquettes, détachants textiles. Les concentrations sont comprises entre 0,01 et 3% ; ➔ Utilisation dans les produits phytosanitaires par exemple en tant qu'aide inerte à la formulation pour certains insecticides et herbicides et en tant que solvant dans les pesticides ; ➔ Utilisation dans des mélanges utilisés comme additif de bitumes pour routes (concentrations maximales de 4,5 à 9%) ; ➔ En tant qu'inhibiteur de corrosion dans l'industrie de l'aluminium ; ➔ En tant que désémulsifiant dans la chimie lourde ; 	Base de données substances enregistrées - ECHA (consultation Octobre 2015) ; INRS 2013 ; DOW 2012a. ; BASF 2008 ; INERIS 2007 ; RPA 2007 ; ECB 2006 ;

ETHERS DE GLYCOL

Ether de glycol (n° CAS)	Secteur d'usage	Sources
	<ul style="list-style-type: none"> ➔ En tant que produit de traitement de l'eau en tant qu'adouccissant de l'eau ; ➔ Usages non précisés dans les lubrifiants, cires, huile de coupe et produits de lustrages et dans les secteurs de la production de gaz et pétrole. 	
2PG1ME (107-98-2)	<ul style="list-style-type: none"> ➔ Dans l'industrie des peintures, vernis, laques et encres d'imprimerie par exemple en tant que solvant actif dans des revêtements (base solvant), des encres d'impression en gravure ou en flexographie (base solvant) ; en tant que solvant véhiculeur dans les encres à stylo à bille et à plume ; en tant qu'agent de couplage dans des mélanges de solvants utilisés pour la fabrication d'encres d'impression de gravure, flexographie et sérigraphie ; <p>Le 2PG1ME est retrouvé dans moins de 0,5% des revêtements, peintures et vernis à des concentrations allant jusqu'à 11% ;</p> <ul style="list-style-type: none"> ➔ Entrant dans la formulation de produits de nettoyage industriel et domestique en tant qu'agent de couplage et solvant par exemple dans des produits de nettoyage de plaques d'impression, de fenêtres, sols et surfaces dures ; en tant qu'additif dégrissant dans des produits de nettoyage des métaux ; ➔ En tant qu'intermédiaire de synthèse pour la production de 2PG1MEA ; ➔ Dans l'industrie électronique en tant que solvant dans des produits non-précisés ; ➔ Dans les produits phytosanitaires par exemple en tant que désactivateur dans les formulations pesticides ; en tant qu'émollient dans les pesticides pour animaux (anti-parasitaires) ; ➔ Dans les cosmétiques et les produits de soins personnels par exemple dans les dissolvants pour vernis à ongles ; ➔ Utilisé pour ses propriétés anti-gels dans la fabrication des produits anti-gels et dégivrants. 	Base de données substances enregistrées - ECHA (consultation Octobre 2015) ; BASF 2014a ; DOW 2012b ; INRS 2010a ; INERIS 2007 ; RPA 2007.
1PG2ME (1589-47-5)	<p>Sous sa forme commerciale, le 2PG1ME renferme moins de 0,5% de son isomère bêta 1PG2ME en tant qu'impureté.</p> <p>Le 1PG2ME n'est pas commercialisé en tant que tel.</p> <p>Le 2PG1ME renfermait auparavant moins de 5% (généralement 2 à 3 %) d'isomère bêta 1PG2ME. Il est possible que dans certaines fabrications hors Union Européenne cette impureté soit retrouvée à de telles concentrations.</p>	INRS 2010a.
2PG1MEA (108-65-6)	<ul style="list-style-type: none"> ➔ Dans l'industrie des peintures, vernis, laques et encres d'imprimerie par exemple en tant que solvant dans la fabrication de revêtements de bobines, dans les pâtes et pigments de coloration des cuirs et textiles, dans les encres d'impression en sérigraphie, dans les encres de stylo à bille ; en tant que solvant aprotique dans certains systèmes de revêtements (exemple dans des revêtements polyuréthane et epoxy). <p>Se retrouve dans des concentrations allant jusqu'à 20%, dans moins de 0,005% des revêtements de peintures et vernis fabriqués. (INERIS 2007).</p> <ul style="list-style-type: none"> ➔ Utilisé avec une fonction non-précisée dans la fabrication de produits nettoyants, d'adhésifs et de produits phytosanitaires. 	Base de données substances enregistrées - ECHA (consultation Octobre 2015) ; BASF 2014b ; DOW 2012c ; INERIS 2007.

ETHERS DE GLYCOL

Ether de glycol (n° CAS)	Secteur d'usage	Sources
1PG2MEA (70657-70-4)	<p>Sous sa forme commerciale, le 2PG1MEA renferme moins de 0,5% de leur isomère bêta 1PG2MEA en tant qu'impureté.</p> <p>Le 1PG2MEA n'est pas commercialisé en tant que telle.</p>	INRS 2010a.
2PG1EE (1569-02-4)	<ul style="list-style-type: none"> ➔ Entrant dans la formulation d'agents nettoyants ou dans des applications biocides comme par exemple pour une fonction non précisée dans la formulation de désodorisant ; ➔ Utilisé en tant qu'intermédiaire dans la chimie fine ; ➔ Utilisé dans la fabrication de produits non-précisés dans les industries des peintures, vernis, laques et encres d'imprimerie ; ➔ Utilisé pour une fonction non précisée dans la fabrication de produits phytosanitaires, dégivrants et anti-gels et de carburants ; 	Base de données substances enregistrées - ECHA (consultation Octobre 2015).
1PG2EE (19089-47-5)	Le 1PG2EE est présent en tant qu'impureté dans le 2PG1EE mis sur le marché à une teneur inférieure à 10%.	Danish ministry of the environment EPA 2013 ; INRS 2010c.
EGPhE (122-99-6)	<ul style="list-style-type: none"> ➔ Dans l'industrie des peintures, vernis, laques et encres d'imprimerie, par exemple en tant que solvant, plastifiant et agent de coalescence du latex dans les revêtements et vernis utilisés dans l'industrie et le bâtiment ; en tant que décapant ou entrant dans la formulation de protections anti-corrosions des métaux ; ➔ Entrant dans la formulation d'agents de nettoyage par exemple en tant que biocide dans les produits de désinfection des métaux ; ➔ Utilisé dans la fabrication de lubrifiants, produits de lustrages, fluides hydrauliques, fluides caloporteurs, produits anti-gels et dégivrants ; ➔ Dans l'industrie textile par exemple en tant qu'agent de coalescence pour colles à base latex ou dans les colorants de fibres synthétiques à la fois en tant que solubilisant ou en tant que véhiculeur de teinture ; ➔ Dans l'industrie du papier et du carton et dans le bâtiment et dans le travail du bois par exemple en tant qu'agent coalescent d'adhésifs à base de latex ; ➔ Utilisation en tant qu'intermédiaire dans la chimie, par exemple dans la synthèse de polymères (par exemple polyuréthane) ; ➔ Dans la fabrication de produits phytosanitaires en tant que co-formulants ; ➔ Dans les cosmétiques et les produits de soins personnels en tant que biocide et agent de conservation à des concentrations maximales de 1% ; en tant que fixateur de parfum dans les fragrances ; 	Base de données substances enregistrées - ECHA (consultation Octobre 2015) ; DOW 2012 ; INRS 2008, RPA 2007.

ETHERS DE GLYCOL

Ether de glycol (n° CAS)	Secteur d'usage	Sources
EGME (109-86-4)	- Utilisations industrielles dans le cadre d'un contrôle strict seulement : → En tant qu'intermédiaire de production dans la chimie fine et la chimie lourde; → En tant qu'aide au procédé (solvant ou produit d'extraction) dans le cadre de la fabrication de produits nettoyants, la pharmacie et pour des produits liés à la photographie.	Base de données substances enregistrées - ECHA (consultation Octobre 2015), INERIS 2007.
EGMEA (110-49-6)	Pas d'usage identifié.	Base de données substances enregistrées - ECHA (consultation Octobre 2015).
EGEE (110-80-5)	- Utilisations industrielles seulement : → En tant qu'intermédiaire dans la production de produits chimiques (chimie fine) ; → En tant que solvant (chimie fine).	Base de données substances enregistrées - ECHA (consultation Octobre 2015) ; INRS (2014) ; BAuA (2007).
EGEEA (111-15-9)	Ce produit n'est plus produit, importé ou utilisé dans l'Union Européenne depuis 2002. Il était utilisé comme solvant.	Base de données substances enregistrées - ECHA (consultation Octobre 2015) ; INRS 2010b.
EGDME (110-71-4)	- Utilisations industrielles : → En tant que solvant ou intermédiaire de production (chimie fine, chimie lourde et industrie pharmaceutique) ;	Base de données substances enregistrées - ECHA (consultation Octobre 2015).
EGDEE (629-14-1)	Pas d'usage identifié.	Base de données substances enregistrées - ECHA (consultation Octobre 2015).
DEGME (111-77-3)	- Utilisations industrielles et/ou professionnelles seulement : → Dans l'industrie des peintures, vernis et encres d'imprimerie, par exemple en tant qu'agent de coalescence ; en tant que solvant pour des encres d'impression en sérigraphie (base solvant) ; en tant que solvant et agent de couplage pour des dégrissants, des azurants pour aluminium et des décapants de peinture et de vernis ; → Dans la fabrication de fluides hydrauliques et de fluides fonctionnels, par exemple en tant qu'additif pour liquide de frein ; → Dans l'industrie textile et l'industrie du cuir par exemple en tant que solvant et agent de couplage pour colorants et pigments ; → En tant qu'additif de carburant par exemple pour les moteurs diesel (concentration maximale de 1%), en tant qu'anti-gel pour carburants aéronautiques (concentration maximale de 0,008%) ;	Base de données substances enregistrées - ECHA (consultation Octobre 2015) ; DOW 2012 ^e ; INERIS 2007 ; INRS 2006.

ETHERS DE GLYCOL

Ether de glycol (n° CAS)	Secteur d'usage	Sources
DEGDME (111-96-6)	<ul style="list-style-type: none"> - Utilisations industrielles et/ou professionnelles : → Utilisations en tant que solvant dans la chimie lourde, la chimie fine, la fabrication de polymères et l'industrie pharmaceutique par exemple pour la production de Nevirapine (utilisé dans le traitement du VIH). 	Base de données substances enregistrées - ECHA (consultation Octobre 2015).
TEGDME (112-49-2)	<ul style="list-style-type: none"> → Utilisation dans la fabrication des revêtements, vernis, diluants et décapants ; → Utilisation dans la fabrication de fluides hydrauliques et fonctionnels, lubrifiants, enduits, cires et produits de lustrage comme certains produits d'entretien d'automobile ; → Utilisation dans la fabrication d'adhésifs et de mastics dans des produits et pour une fonction non-précisés ; → En tant qu'intermédiaire dans la production de certains produits chimiques comme certains polymères ; → Utilisation dans les activités de forage et opération de production du pétrole dans des produits et pour une fonction non précisés. 	Base de données substances enregistrées - ECHA (consultation Octobre 2015).
DEGBE (112-34-5)	<ul style="list-style-type: none"> → Dans l'industrie des peintures, vernis, laques et encres d'imprimerie, par exemple en tant que solvant ou en tant qu'agent de coalescence du latex dans les revêtements/vernis industriels ou du bâtiment ; en tant que solvant dans les encres d'impression en sérigraphie (base solvant), les encres de stylo à bille ou à plume et les colorants de textiles et d'impression ; en tant qu'agent de couplage pour les résines et les colorants des encres d'impression (base solvant). Présent dans environ 20% des revêtements de peintures et vernis, à des concentrations allant jusqu'à 3,5% (INERIS 2007) ; → Entrant dans la formulation de produits nettoyants génériques ou pour surfaces dures, produits désinfectants ou dégriffants ; → Utilisation dans la fabrication de mousses incendies, que ce soient des mousses à utilisation en milieu marin, pour l'aviation, pour des systèmes mobiles ou pour des sprinklers en intérieurs ; → Dans l'industrie phytosanitaire par exemple en tant que désactivateur ou stabilisant dans des pesticides → Dans la cosmétique par exemple dans les teintures capillaires. Les concentrations maximales dans ces dernières sont de 9% ; → Intermédiaire dans la production de produits chimiques ; → Utilisation pour des produits et pour une fonction non précisés dans la fabrication de fluides de travail des métaux, fluides hydrauliques et fonctionnels, lubrifiants, produits de traitement des minéraux, produits de traitement de l'eau. 	Base de données substances enregistrées - ECHA (consultation Octobre 2015) ; BASF 2014c ; DOW 2012f ; INERIS 2007.

ETHERS DE GLYCOL

ETHERS DE GLYCOL

3 REJETS DANS L'ENVIRONNEMENT

3.1 EMISSIONS ATMOSPHERIQUES

Les éthers de glycol sont des composés organiques volatils (COV).

Emissions atmosphériques

A l'échelle de la France, le CITEPA fournit les données d'émissions de COV liées aux éthers. Sans en être les seuls représentants, les éthers de glycol font partie de cette famille. Les éthers représentent selon le CITEPA (CITEPA, 2015) 2,8% des émissions anthropiques¹⁹ de COV en France métropolitaine en 2013. Ces émissions proviennent à 93% du secteur résidentiel et tertiaire (produits d'entretien, peintures, vernis, etc.).

Concentrations dans l'air intérieur

Dans le cadre d'une campagne nationale dans les logements, des mesures ont été réalisées pour déterminer les concentrations d'éthers de glycol dans l'air de 710 logements entre 2003 et 2005 (OQAI, 2006). Les éthers de glycol recherchés étaient l'EGBE, l'EGBEA, le 2PG1ME et le 2PG1MEA.

Dans 83% des mesures intérieures, les concentrations ambiantes en EGBE étaient au-dessus des limites de détection. La concentration médiane dans les logements français a été estimée à 1,6 µg/m³.

La part des mesures intérieures pour lesquelles les concentrations ambiantes en 2PG1ME étaient supérieures à la limite de détection se porte à 84,9%. La concentration médiane de ce produit dans l'air ambiant des logements en France a été estimée à 1,9 µg/m³.

Enfin, dans 22,7% des logements, les concentrations ambiantes de 2PG1MEA étaient supérieures aux limites de détection.

En ce qui concerne l'EGBEA, seulement 2,3% des mesures ont fait état de concentrations supérieures aux limites de détection.

Dans le cadre de cette campagne, des mesures à l'extérieur des logements ont été réalisées pour l'EGBE, le 2PG1ME, le 2PG1MEA et l'EGBEA. Celles-ci ont révélé que dans respectivement 91,3%, 94,3%, 97% et 97,9%, les concentrations en éthers de glycol étaient inférieures au seuil de détection.

¹⁹ Couvertes par la Directive « National Emission Ceiling » (NEC) et l'inventaire réalisé dans le cadre de la Convention relative à la Pollution Atmosphérique Transfrontalière à Longue Distance (CPATL).

ETHERS DE GLYCOL

Emissions sur les lieux de travail

L'exposition de l'homme aux éthers de glycol est plus susceptible de se produire par voie cutanée ou par inhalation (AFSSET 2008).

D'après l'enquête SUMER (Surveillance Médicale des Expositions aux Risques professionnels) (DARES, 2015), il est estimé que 323 000 salariés en France en 2010 (soit 1,5% de l'ensemble des salariés couverts par l'enquête) sont exposés aux éthers de glycol de série E (hors éthers de glycol classés CMR). Pour la plupart de ces salariés, cette exposition est qualifiée de « faible » ou de « très faible ». Parmi les secteurs où l'exposition est la plus fréquente, on retrouve les ouvriers dans les secteurs automobiles, de la construction et les agents d'entretien. En 2003, 213 400 salariés étaient exposés.

Cette même source estime qu'en 2010 en France, 253 000 salariés (soit 1,2% des salariés couverts par l'enquête) étaient exposés aux éthers de glycol de série P (hors CMR). Pour la plupart des salariés, l'exposition est également qualifiée de « faible » ou « très faible ». Ils travaillent pour l'essentiel comme agents d'entretien, ou comme ouvriers qualifiés de la maintenance ou de la mécanique. En 2003, 220 700 salariés étaient exposés.

Les éthers de glycol les plus fréquemment mesurés sur les lieux de travail étaient les 1PG2ME, 1PG2MEA, 1PG2EE et EGBE (AFSSET 2008 - étude réalisée entre 2000 et 2006).

Il est enfin estimé que 25 800 salariés (soit 0,1% des salariés couverts par l'enquête) sont exposés à des éthers de glycol CMR²⁰. Ces salariés font notamment partis des ouvriers qualifiés de la réparation automobile.

3.2 EMISSIONS VERS LES EAUX

Peu de données sont disponibles sur les concentrations des éthers de glycol dans les eaux.

Des éthers de glycol ont été retrouvés dans les effluents des usines de traitement du cuir (ECB 1999) et de production de papier (Dsikowitzky et al., 2015).

²⁰ Notons que dans cette étude 10 éthers de glycol CMR avaient été identifiés lors de cette étude. L'EGDEE n'était pas compris dans la liste des éthers de glycol CMR à étudier.

ETHERS DE GLYCOL

Dans le cadre de la mise au point d'une méthode analytique pour la mesure des éthers de glycol dans les compartiments aquatiques, l'INERIS a publié des données de concentrations de certains éthers de glycol dans les eaux (INERIS, 2001). Les données se rapportaient à des eaux en entrée et en sortie de station d'épuration et eau de surface à la sortie des stations. Ces mesures montrent une présence d'éther de glycol en entrée de station d'épuration, mais en sortie de station d'épuration, l'absence de la plupart des éthers de glycol est relevée, à l'exception des ceux de la série des diéthylènes glycols et des triéthylènes glycols.

Cet abattement significatif en station d'épuration est confirmé par (ECB, 1999, 2006a, b et BAuA, 2007, 2008). Ces références présentent pour des éthers de glycol tels que le 2PG1MEA, l'EGBE, le DEGBE, l'EGEE ou l'EGEEA des taux d'abattement dans les stations d'épuration voisins de 87%.

En ce qui concerne les eaux de rivière, des éthers de glycol de ces deux séries sont également retrouvés à des concentrations limitées. Certains éthers de glycol ont été retrouvés dans les eaux souterraines suites à des pollutions accidentelles ou historiques (INERIS, 2001, ECB, 1999).

4 DEVENIR ET PRESENCE DANS L'ENVIRONNEMENT

Les études disponibles indiquent que les éthers de glycol et leurs acétates ne s'accumulent pas dans l'environnement : ils sont dégradés dans l'atmosphère et biodégradables en milieu aérobie (INRS, 2011).

Des études de fugacité ont été réalisées pour certains éthers de glycol. Toutes montrent que l'hydrosphère est le compartiment environnemental préférentiel pour les émissions de ces éthers de glycol. La part des rejets émis vers ce compartiment varie en effet de 61% (EGDME) à 99% (EGBE et EGEE) (ECB, 1999, 2006a, 2006b, BAuA, 2007, 2008).

ETHERS DE GLYCOL

5 PERSPECTIVE DE REDUCTION DES EMISSIONS

5.1 ASPECTS TECHNIQUES

En 2007, RPA (RPA, 2007) faisait état, suite à la découverte de propriétés reprotoxiques à certains éthers de glycol, d'un processus de substitution. Il ne s'agissait pas de substitutions des éthers de glycol dans leur ensemble, mais plutôt d'une substitution des éthers de glycol de série E vers des éthers de glycol de série P ou d'une substitution de certains éthers de glycol de série E vers d'autres éthers de glycol de la même série (Cicoella, 2005).

En 2007, RPA a réalisé une revue des données disponibles sur les possibilités de substitution des éthers de glycol pour l'AFSSET (RPA, 2007), outre les substitutions possibles entre éthers de glycol. Un extrait de ce rapport est présenté dans le Tableau 7.

Tableau 7: Possibilités de substitution pour certains usages d'éthers de glycol - extraits (RPA, 2007)

Secteur	Ethers de glycol	Alternative potentielle identifiée	Remarques
Agriculture	2PG1ME, EGBE, DEGBE	(a) Solvants à base d'alcool tel que l'alcool isopropylique (b) Solvants classiques utilisés dans d'autres produits (peintures, par exemple) tels que le DMSO (diméthylsulfoxyde) et le NMP (N-méthyl-2-pyrrolidone) (c) 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	EGPhE, 2PG1ME, DEGBE	Il y a 56 ²¹ 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, toute ces substances pourraient constituer une alternative aux éthers de glycol.	En pratique et lorsque les impacts de la substitution sont vus dans leur ensemble, il semble que les avantages des alternatives ne soient pas évidents.
Peintures, revêtements, vernis	DEGBE, DEGME, EGPhE, 2PG1EE, 2PG1MEA, 2PG1ME, EGBE	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 pas un processus simple.	La tendance actuelle est de remplacer les éthers de glycol de la série E par ceux de la série P (sauf dans les applications où aucune alternative appropriée n'a été trouvée (p.ex. revêtements pour automobiles et avions).
Produits de nettoyage	EGBE, 2PG1ME,	Les alcools et les terpènes peuvent être des alternatives potentielles.	Au regard des propriétés techniques et de l'efficacité, ces alternatives ne sont pas considérées comme comparables aux éthers de glycol.

²¹ En 2007

ETHERS DE GLYCOL

Secteur	Ethers de glycol	Alternative potentielle identifiée	Remarques
Carburants et transport	DEGME, DEGBE, EGBE et 2PG1ME	Les formulations à base de silicium peuvent fournir une alternative de même que peut-être l'alcool isopropylique (IPA), le 1,3-dioxolane-4-méthanol et le 1,3 dioxane (anti-gel pour carburant).	Des incertitudes demeurent sur la faisabilité de ces substitutions.

Plus généralement un plan interministériel a été initié en 2006 par le Ministère de la Santé pour promouvoir la substitution, qui s'est accompagné d'une action volontaire de l'industrie pour remplacer les éthers de glycol reprotoxiques (<http://www.sante.gouv.fr/le-plan-d-actions-interministeriel.html>). Dans ce cadre, le rapport (AFSSET, 2008) et le CEFIC²² notaient une absence de substituts à certains éthers de glycols reprotoxiques pour des applications particulières en production chimique et pharmaceutique (EGME, EGEE, EGDME, DEGDME). Nous n'avons pas pu dans le cadre de cette étude identifier si des alternatives sont désormais disponibles.

5.2 ASPECTS ECONOMIQUES

Dans le tableau ci-après sont présentés des ordres de grandeur sur les prix de certains éthers de glycol et de leurs substituts.

Tableau 8: Ordres de grandeur de prix²³ de certains éthers d'éthanol et certains potentiels substituts

Substance chimique	Prix (euros / tonnes)	Commentaires
EGBE - 111-76-2	1360-1420	Juillet 2011 ; ICIS, 2012b
TEGDME - 112-49-2	6730 - 8550	Novembre 2015 ; Premières cotations de fournisseurs internationaux
DEGBE - 112-34-5	1640 - 2010	Novembre 2015 ; Premières cotations de fournisseurs internationaux
DEGME - 111-77-3	2240 - 2420	Novembre 2015 ; Premières cotations de fournisseurs internationaux

²² http://www.sante.gouv.fr/IMG/pdf/Charte_d_engagement_de_l_OSPA.pdf

²³ Les cotations de prix de l'année 2015 ont été obtenues en contactant des fournisseurs opérant sur le site www.alibaba.com pour un achat d'une tonne métrique du produit. La plupart des cotations sont données en prix «Free On Board » (FOB) Shanghai et concernent des produits emballés en barils d'acier de 150 à 200 kg. Ces cotations ne sont pas directement comparables à celles réalisées en 2011 par ICIS.

ETHERS DE GLYCOL

Substance chimique	Prix (euros / tonnes)	Commentaires
2PG1ME - 107-98-2	1660 - 1690	Novembre 2015 ; Premières cotations de fournisseurs internationaux
2PG1EE - 1569-02-4	1880 - 2600	Novembre 2015 ; Premières cotations de fournisseurs internationaux
EGME - 109-86-4	2080 - 4080	Novembre 2015 ; Premières cotations de fournisseurs internationaux
EGGE - 110-80-5	1750 - 2010	Novembre 2015 ; Premières cotations de fournisseurs internationaux
EGDME - 110-71-4	2660 - 3250	Novembre 2015 ; Premières cotations de fournisseurs internationaux
DEGDME - 111-96-6	2660 - 3255	Novembre 2015 ; Premières cotations de fournisseurs internationaux
Ethers de glycol série P (2PG1ME ...)	1320-1370	Juillet 2011 ; ICIS, 2012d
Acétates d'éthers de glycol série P (2PG1MEA...)	1530-1620	Juillet 2011 ; ICIS, 2012d
Isopropanol	1230-1400	Juillet 2011 ; ICIS, 2012c
Ethanol	780 - 820	Juillet 2011 ; ICIS, 2012a

Les prix des différents éthers de glycol et de leurs substituts potentiels sont pour la plupart dans le même ordre de grandeur. Lorsque cela est possible, les quantités nécessaires pour substituer les éthers de glycol par leurs substituts ne sont pas connues. Il apparaît ainsi délicat de juger de l'intérêt de la substitution par le seul critère du prix.

ETHERS DE GLYCOL

CONCLUSION

Les éthers de glycol forment une famille de plus de 80 composés chimiques dont une trentaine a connu des applications industrielles. Les plus utilisés en Europe sont l'EGBE, 2PG1ME, EGBEA, EGPhE, DEGME, DEGEE, DEGBE, DEGBEA, TEGME, 2PG1MEA et le 2PG1EE. Les éthers de glycol sont distingués en deux séries entre les dérivés de l'éthylène glycol (série E) et les dérivés du propylène-glycol (série P).

Les éthers de glycol sont utilisés en tant que solvant dans une grande variété d'application telle que les peintures et revêtements, les produits de nettoyage, phytosanitaires et pharmaceutiques, les cosmétiques ou les colles et adhésifs.

Les volumes d'éthers de glycol mis sur le marché européen sont très variables en fonction des molécules considérées. Les plus utilisés, l'EGBE et le 2PG1ME, sont mis sur le marché de l'Union Européenne à des volumes compris entre 100 000 et 1 000 000 de tonnes par an. D'autres identifiés comme reprotoxiques, ont vu leur emploi diminuer tout au long des années 90 et 2000. L'éther de glycol classé reprotoxique (susceptible) le plus utilisé en 2015 est le DEGME, avec un volume de produit mis sur le marché de l'Union Européenne compris entre 10 000 et 100 000 tonnes par an. D'autres molécules classées reprotoxiques sont moins utilisées comme l'EGME (1 000 - 10 000 t/an), l'EGEE, l'EGDME et le DEGDME (100 - 1 000 t/an), le TEGDME (10 - 100 t/an) ou encore l'EGMEA (1-10 t/an).

Les éthers de glycol font parti des composés organiques volatils et sont émis principalement dans l'air. Ces émissions représentent une part inférieure à 2,8% des émissions anthropiques atmosphériques totales de composés organiques volatils en France métropolitaine en 2013. Ils peuvent en outre être retrouvés en tant que polluant dans l'air ambiant des lieux de travail et des logements. Peu de données sont disponibles sur les émissions de ces composés dans l'eau.

Les éthers de glycol de la série E ont été historiquement les plus utilisés. Mais depuis que certains d'entre eux ont été classés comme reprotoxiques, des substitutions ont été engagées : vers des éthers de glycol de la série P, d'autres éthers de glycol de série E considérés comme moins dangereux ou par d'autres produits. Quelques uns des alternatives des éthers de glycol peuvent être cités: les solvants à base d'alcool isopropylique, le diméthylsulfoxyde, les terpènes, le 1,3-dioxolane-4-méthanol ou le 1,3 dioxane.

ETHERS DE GLYCOL

REFERENCES

5.3 SITES INTERNET CONSULTÉS

- ANSES : <https://www.anses.fr>
ECHA : <http://echa.europa.eu/>
INRS : <http://www.inrs.fr/>
OSPA : <http://www.glycol-ethers.eu/>

5.4 BIBLIOGRAPHIE

- AFSSET (2008). Agence Française de Sécurité Sanitaire de l'Environnement et du Travail (AFSSET). Les éthers de glycol - Synthèse des connaissances sur les expositions de la population générale en France. Saisine Afsset n° 2003/016 ;
- BAuA (2007). Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin (BAuA). European Union Risk Assessment report. 2-Ethoxyethanol risk assessment;
- BAuA (2008). Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin (BAuA). European Union Risk Assessment report. 2-Ethoxyethyl acetate;
- BASF 2014a. Badische Anilin-&Soda-Fabrik (BASF). Technical Information. Solvenon ® PM ;
- BASF 2014b. Badische Anilin-&Soda-Fabrik (BASF). Technical Information. Methoxypropyl Acetate ;
- BASF 2014c. Badische Anilin-&Soda-Fabrik (BASF). Technical Information. Butyl Diglycol ;
- BASF (2008). Badische Anilin-&Soda-Fabrik (BASF). Technical Information. Butyl Glycol ;
- BERPC (2008). Bureau d'Evaluation des Risques des Produits et agents Chimiques (BERPC). European Union Risk Assessment Report, 1-METHOXYPROPAN-2-OL (PGME), Final human health assessment - Draft;
- CSTB (2005). Centre Scientifique et Technique du Bâtiment (CSTB). Observatoire de la qualité de l'air intérieur. Hiérarchisation sanitaire des paramètres d'intérêt pour l'observatoire de la qualité de l'air intérieur : application aux phtalates, parafines chlorées à chaîne courte, organo-étains, alkylphénols et retardateurs de flamme bromés ;
- Cicolella (2005). Risques chimiques. Exposition aux éthers de glycol : état des lieux. Face au risque n° 413 ;

ETHERS DE GLYCOL

CITEPA (2015)	Centre Interprofessionnel Technique d'Etudes de la Pollution Atmosphérique (CITEPA). Rapport national d'inventaire. Inventaire des émissions de polluants atmosphériques et de gaz à effet de serre en France. Séries sectorielles et analyses étendues. Format SECTEN;
DanishEPA (2013)	Danish ministry of the environment environmental protection agency (EPA). Evaluation of health hazards by exposure to propylene glycol 1-ethyl ether and its acetate (2PG1EE and 2PG1EEA) and proposal of a health-based quality criterion for ambient air. Environmental project N°.1498;
DARES (2015)	Direction de l'Animation de la Recherche, des Etudes et des Statistiques. Synthèse.stat'. Numéro 13 Juin 2015. Les expositions aux risques professionnels. Les produits chimiques. Enquête SUMER.
DOW (2012a).	Technical data sheet. Butyl Cellosolve™ solvent;
DOW (2012b).	Technical data sheet. Dowanol™ PM.
DOW (2012c).	Technical data sheet. Dowanol™ PMA.
DOW (2012d).	Technical data sheet. Dowanol™ Eph Glycol Ether.
DOW (2012e).	Technical data sheet. Methyl Carbitol™ solvent.
DOW (2012f).	Technical data sheet. Butyl Carbitol™ solvent;
(Dsikowitzky et al. 2015)	L.Dsikowitzky, Oxana Botalova, Sarah Illgut, Sylwana Bosowski, Jan Schwarzbauer. Identification of characteristic organic contaminants in wastewaters from modern paper production sites and subsequent tracing in river, dans Journal of Hazardous Materials 300 (2015) 254-262.
ECB (2006a)	European Chemicals Bureau. European Union Risk Assessment Report. CAS No: 111-76-2. EINECS No :203-905-0. 2-butoxyethanol (EGBE) ;
ECB (2006b)	European Chemicals Bureau. European Union Risk Assessment Report. CAS No: 108-65-6. EINECS No: 203.603.9. 2-methoxy-1-methylethyl acetate (PGMA) ;
ECB (1999)	European Chemicals Bureau. European Union Risk Assessment Report. CAS No : 112-34-5. EINECS No : 203-961-6. 2-(2-butoxyethoxy)ethanol (DEGBE) ;
ICIS (2012a).	"Ethanol - Prices and Pricing Information." ICIS Chemical Intelligence, from http://www.icispricing.com/il_shared/Samples/SubPage108.asp .
ICIS (2012b).	"Glycol Ether - Prices and Pricing Information." ICIS Chemical Intelligence, from http://www.icispricing.com/il_shared/Samples/SubPage83.asp .
ICIS. (2012c).	"Isopropanol - Prices and Pricing Information." ICIS Chemical Intelligence, from http://www.icispricing.com/il_shared/Samples/SubPage74.asp .
ICIS. (2012d).	"Propylene Glycol Ether - Prices and Pricing Information." ICIS Chemical Intelligence, from http://www.icispricing.com/il_shared/Samples/SubPage84.asp .

ETHERS DE GLYCOL

- INERIS (2007). Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques (INERIS). Etude des filières de production et d'utilisation des éthers de glycol en France et en Europe. DRC-07-86415-11584A ;
- INERIS (2001). Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques (INERIS). Métrologie dans les milieux aquatiques et des eaux urbaines. Evaluation de la pollution de l'eau par les éthers de glycol. INERIS-DRC-01-20498-ERSA-n°40/2001-AC ;
- INRS (2014). Institut National de Recherche et de Sécurité pour la prévention des accidents du travail et des maladies professionnelles (INRS). Fiche toxicologique. 2-Ethoxyéthanol. FT 58 ;
- INRS (2013). Institut National de Recherche et de Sécurité pour la prévention des accidents du travail et des maladies professionnelles (INRS). Fiche toxicologique. 2-Butoxyéthanol. FT 76.
- INRS (2012). Institut National de Recherche et de Sécurité pour la prévention des accidents du travail et des maladies professionnelles (INRS). Valeurs limites d'exposition professionnelle aux agents chimiques en France. ED984 ;
- INRS (2011). Institut National de Recherche et de Sécurité pour la prévention des accidents du travail et des maladies professionnelles (INRS). Fiche solvants. Les éthers de glycols. ED 4222 ;
- INRS (2010a). Institut National de Recherche et de Sécurité pour la prévention des accidents du travail et des maladies professionnelles (INRS). Fiche toxicologique. 1-Méthoxy-2-propanol et son acétate. FT221 ;
- INRS (2010b). Institut National de Recherche et de Sécurité pour la prévention des accidents du travail et des maladies professionnelles (INRS). Fiche toxicologique. Acétate de 2-éthoxyéthyle. FT71 ;
- INRS (2010c). Institut National de Recherche et de Sécurité pour la prévention des accidents du travail et des maladies professionnelles (INRS). Fiche DEMETER. 1-Ethoxy-2-propanol (2PG1EE). N°DEM040;
- INRS (2009). Institut National de Recherche et de Sécurité pour la prévention des accidents du travail et des maladies professionnelles (INRS). Le point des connaissances sur les éthers de glycol. ED5014 ;
- INRS (2008). Institut National de Recherche et de Sécurité pour la prévention des accidents du travail et des maladies professionnelles (INRS). Fiche toxicologique. 2-Phénoxyéthanol. FT269.
- INRS (2006). Institut National de Recherche et de Sécurité pour la prévention des accidents du travail et des maladies professionnelles (INRS). Fiche toxicologique. 2-(2-Méthoxyéthoxy)éthanol. FT 222 ;
- INSERM (1999). Institut National de la santé et de la recherche médicale (INSERM). Ethers de glycol - Quels risques pour la santé ;

ETHERS DE GLYCOL

OQAI (2006).	Observatoire de la qualité de l'air intérieur (OQAI). Campagne nationale logements - Etat de la qualité de l'air dans les logements français
RPA (2007).	Risk and Policy Analysts (RPA). Alternatives to specific glycol ethers used in consumer and professional products and application;
US EPA (2002)	Environmental Protection Agency. 1,2 Dimethoxyethane, CAS number 110-71-4, HPV Challenge program.