

BISPHENOLS F ET S (ET AUTRES)

Dernière mise à jour : 03/04/2015

RESPONSABLE DU PROGRAMME

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

EXPERTS AYANT PARTICIPÉ A LA RÉDACTION

A. GOUZY : AURELIEN.GOUZY@INERIS.FR

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

Veillez citer ce document de la manière suivante :
INERIS, 2014. Données technico-économiques sur les substances chimiques en France : Bisphénols F et S, DRC-14-136881-02238A, 55 p. (<http://rsde.ineris.fr/> ou <http://www.ineris.fr/substances/fr/>).

BISPHENOLS F ET S (ET AUTRES)

RESUME

Les bisphénols F et S sont des composés chimiques organiques, de formule chimique respectivement $C_{13}H_{12}O_2$ et $C_{12}H_{10}O_4S$ et de numéro CAS respectivement 620-92-8 et 80-09-1.

Les sources identifiées de bisphénols F et S sont exclusivement anthropiques. Le bisphénol F est utilisé dans les résines époxy et les papiers thermiques, le bisphénol S dans les résines époxy, le polycarbonate, le polyéthersulfone, les papiers thermiques, les résines phénoliques et les résines polyesters.

Il n'existe pas de données sur la quantité de bisphénol F produite ou importée en France ou en Europe. D'après l'ECHA, en 2014, il est produit ou importé en Europe entre 1 000 et 10 000 tonnes par an de bisphénol S.

Les émissions françaises de bisphénols F et S vers l'environnement (tous milieux confondus) ainsi que la présence de ces substances dans l'environnement sont très peu renseignées.

Il n'y a pas de pollution ni de rejets accidentels recensés ayant induit des émissions importantes de bisphénols F et S.

Il existe des solutions de substitution des bisphénols F et S techniquement et économiquement viables, notamment pour la fabrication de polycarbonates, des résines époxy et de papiers thermiques. En effet, de façon générale, du fait de la proximité des principaux usages des BPF et BPS avec ceux du BPA, il apparaît que la plupart des substances alternatives au BPA ainsi que la plupart des matériaux alternatifs aux matériaux à base de BPA peuvent être considérés comme des substances alternatives aux bisphénols F et S et/ou aux matériaux à base de BPF et BPS.

Néanmoins, lors de cette étude, il n'a pas été possible d'identifier d'alternative aux quelques rares usages spécifiques des BPF et BPS.

Il existe enfin un grand nombre d'autres bisphénols, dont certains (bisphénols Z et TMC notamment) trouvent des applications dans les résines epoxy, les polycarbonates, ou encore les résines benzoxazines.

BISPHENOLS F ET S (ET AUTRES)

ABSTRACT

Bisphenols F and S are organic compounds, their chemical formulas are respectively $C_{13}H_{12}O_2$ and $C_{12}H_{10}O_4S$ and their CAS number are respectively 620-92-8 and 80-09-1.

Identified sources of bisphenols F and S are exclusively anthropogenic. Bisphenol F is used in epoxy resins and thermal papers, bisphenol S is used in epoxy resins, polycarbonate, polyethersulphone, thermal papers, phenolic resins and polyester resins.

There is no data about the produced or imported quantities of bisphenol F in France or in Europe. According to ECHA, between 1 000 and 10 000 tons per year of bisphenol S are produced or imported in Europe.

French emissions of bisphenol F and S to environment (all medias) or the presence of these substances in the environment are very few indicated.

There is no identified pollution or accident related to bisphenol F or S.

Little information about concentration in bisphenols F or S in environment has been identified in France. For example, bisphenols F and S are not listed by RSDE plan.

There exist substitution solutions to bisphenols F and S, especially for polycarbonates, epoxy resins and thermal papers. Generally speaking, due to the proximity of the main uses of BPF and BPS with those of BPA, it appears that most of the alternatives to BPA substances as well as most alternative materials to BPA-based materials can be considered as alternatives substances to the bisphenols F and S and/or BPF or BPS based materials.

During this study, it was not possible to identify alternative to the few specific uses of BPF and BPS.

Finally there are numerous other bisphenols, and some of them (bisphenol Z and TMC especially) have applications in epoxy resins, polycarbonate, and benzoxazin resins.

BISPHENOLS F ET S (ET AUTRES)

SOMMAIRE

RESUME	2
ABSTRACT	3
1 GENERALITES	6
1.1 DEFINITION	6
1.2 REGLEMENTATIONS	11
1.3 VALEURS ET NORMES APPLIQUEES EN FRANCE	12
1.4 AUTRES TEXTES.....	12
1.5 CLASSIFICATION ET ETIQUETAGE.....	13
1.6 SOURCES NATURELLES DE BISPHENOLS F ET S	15
1.7 SOURCES NON-INTENTIONNELLES DE BISPHENOLS F ET S.....	15
2 PRODUCTION ET UTILISATIONS	16
2.1 PRODUCTION ET VENTE	16
2.2 UTILISATIONS	17
3 REJETS DANS L'ENVIRONNEMENT.....	27
3.1 EMISSIONS ANTHROPIQUES TOTALES	27
3.2 EMISSIONS ATMOSPHERIQUES.....	29
3.3 EMISSIONS VERS LES EAUX	30
3.4 EMISSIONS VERS LES SOLS.....	30
3.5 POLLUTIONS HISTORIQUES ET ACCIDENTELLES	31
4 DEVENIR ET PRESENCE DANS L'ENVIRONNEMENT	32
4.1 COMPORTEMENT DANS L'ENVIRONNEMENT	32
4.2 PRESENCE DANS L'ENVIRONNEMENT.....	33
5 PERSPECTIVES DE RÉDUCTION DES EMISSIONS	36
5.1 REDUCTION DES EMISSIONS DE BISPHENOLS F ET S.....	36
5.2 ALTERNATIVES AUX USAGES DE BISPHENOLS F ET S	36
6 CONCLUSION	52
7 REFERENCE	53
7.1 SITES INTERNET CONSULTES.....	53
7.2 BIBLIOGRAPHIE	54

BISPHENOLS F ET S (ET AUTRES)

BISPHENOLS F ET S (ET AUTRES)

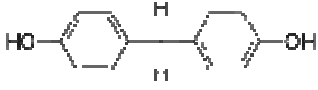
Parmi les différentes substances composant la famille des bisphénols (cf. Tableau 2, pages 7 et suivantes), les bisphénols F et S font l'objet de cette fiche en raison de l'importance de leur utilisation : en effet, à l'exception du bisphénol A, qui fait l'objet d'une fiche spécifique^{1,2}, les bisphénols F et S sont les substances de la famille pour lesquelles l'éventail des usages est le plus large.

1 GENERALITES

1.1 DEFINITION

Les caractéristiques des bisphénols F et S sont présentées dans le Tableau 1 ci-après.

Tableau 1. Références relatives aux bisphénols F et S, d'après le site internet ESIS³ et ANSES (2013b).

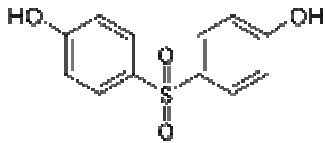
Substances chimiques	N°CAS	N°EINECS	Synonymes	Formes physiques
bisphénol F $C_{13}H_{12}O_2$ 	620-92-8	210-658-2	BPF ; 4,4'-methylenediphenol ; bis(4-hydroxyphenyl)methane ; 4-[(4-hydroxyphenyl)methyl] phenol ; p,p'-methylenediphenol ; p-(p-hydroxybenzyl)phenol	solide

¹ Une fiche technico-économique est disponible sur le bisphénol A sur le Portail Substances Chimiques (PSC) de l'INERIS <http://www.ineris.fr/substances/fr/>.

² L'INERIS a également mis en place un site internet dédié à l'accompagnement à la substitution du bisphénol A (SNA-BPA) (<http://www.ineris.fr/substitution-bpa/>).

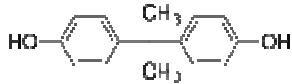
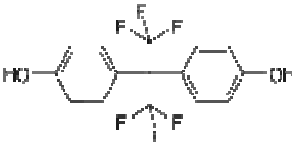
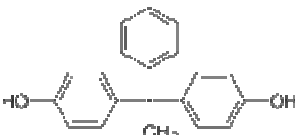
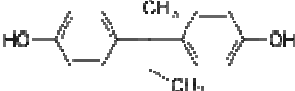
³ European chemical Substances Information System : <http://esis.jrc.ec.europa.eu/index.php?PGM=hpy> (consulté en avril 2014).

BISPHENOLS F ET S (ET AUTRES)

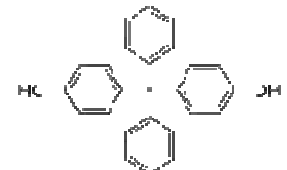
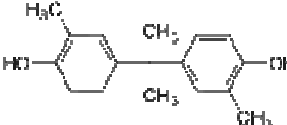
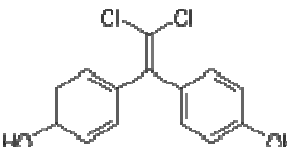
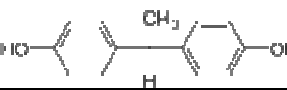
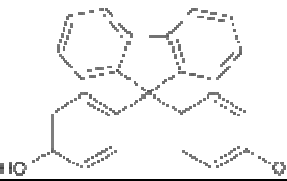
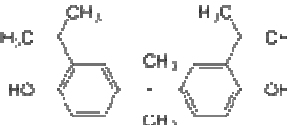


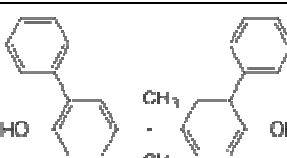
Substances chimiques	N°CAS	N°EINECS	Synonymes	Formes physiques
bisphénol S $C_{12}H_{10}O_4S$ 	80-09-1	201-250-5	BPS ; 4,4'-bisphénol S ; 4,4'-sulphonyldiphenol ; bis(4-hydroxyphenyl)sulfon ; 4-((4-hydroxybenzène)sulfonyl) phénol ; 4,4'-dihydroxydiphenyl sulfone ; bis(p-hydroxyphenyl) sulfone ; 4,4'-dihydroxydiphenol sulfone ; 1,1'-sulfonylbis[4-hydroxybenzène]	poudre blanche/ cristaux blancs

Les bisphénols F et S font partie de la famille des bisphénols, caractérisée par la présence de deux groupements fonctionnels hydroxyphénols. Cette famille comprend des dizaines de composés, dont les plus fréquents sont présentés dans le Tableau 2 ci-après.

Tableau 2. Composés de la famille des bisphénols.

Nom	Structure	CAS	Synonyme
bisphénol A		80-05-7	4,4'-isopropylidenediphenol
bisphénol AF		1478-61-1	4,4'-[2,2,2-trifloro-1-(trifluorométhyl)éthylidène] isopropylidenediphenol
bisphénol AP		1571-75-1	1,1-bis(4-hydroxyphényl)-1-phényléthane
bisphénol B		77-40-7	4,4'-(1-méthylpropylidène)biphénol

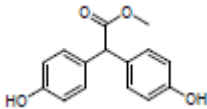
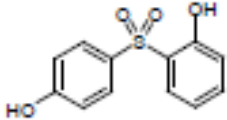
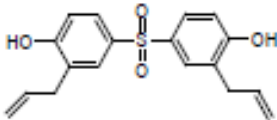
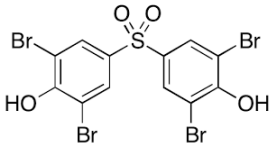
BISPHEENOLS F ET S (ET AUTRES)

Nom	Structure	CAS	Synonyme
bisphénol BP		1844-01-5	bis-(4-hydroxyphényl)diphénylméthane
bisphénol C		79-97-0	4,4'-isopropylidenedenedi-o-cresol
bisphénol C II		14868-03-2	4,4'-(dichlorovinylidene)diphenol
bisphénol E		2081-08-5	4,4'-ethylidenebisphenol
bisphénol FL		3236-71-3	9,9-bis(4-hydroxyphényl)fluorene
bisphénol G		127-54-8	2,2-bis(4-hydroxy-3-isopropylphényl)propane
bisphénol M		13595-25-0	4,4'-(1,3-phenylene-bis(1-méthylethylidène))bisphenol
bisphénol P		2167-51-3	1,4-bis(2-(4-hydroxyphényl)-2-propyl)benzène
bisphénol PH		24038-68-4	5,5'-(1-méthyléthylidène)-bis[1,1'-(bisphényl)-2-ol]propane

BISPHENOLS F ET S (ET AUTRES)

Nom	Structure	CAS	Synonyme
bisphénol TMC		129188-99-4	1,1-bis(4-hydroxyphényl)-3,3,5-triméthylcyclohexane
bisphénol Z		843-55-0	4,4'-cyclohexylidenebisphénol
Diméthyle CycloHexyl Bisphénol		2362-14-3	DMBPC
PPPBP		6607-41-6	N-Phényl - Phenolphtaléine
4,4'-Bisphenol S		80-09-1	Bis (4-hydroxyphényl)sulfone
2,4'-Bisphenol S		5397-34-2	2,4'-Dihydroxydiphényl sulfone
BPS-MAE		97042-18-7	4-[[4-(2-propen-1-yloxy)phényl]sulfonyl]phénol
BPS-MPE		63134-33-8	4-[(4-Benzyloxyphényl)sulfonyl]phénol

BISPHENOLS F ET S (ET AUTRES)

Nom	Structure	CAS	Synonyme
MBHA		5129-00-0	Benzeneacetic acid, 4-hydroxy-.alpha.-(4-hydroxyphenyl)-, methyl ester; Methyl bis(4-hydroxyphenyl)acetate
2,4 BPS		5397-34-2	henol, 2-[(4-hydroxyphenyl)sulfonyl]-; 2,4'-Bis(hydroxyphenyl)sulfone
TGSA		41481-66-7	Phenol, 4,4'-sulfonylbis[2-(2-propen-1-yl)-]; bis-(3-allyl-4-hydroxyphenyl)sulfone
TBBPS		39635-79-5	Tetrabromobisphenol S

Certains fournisseurs de produits chimiques distinguent parfois différents types d'un même bisphénol en fonction du positionnement exact des groupements OH et proposent des produits pouvant être un mélange de plusieurs variétés d'un même bisphénol (cas rencontré notamment pour le BP C et le BP F).

Le THPE ((1,1,1-Tris(4-hydroxyphenyl)ethane), numéro CAS 27955-94-8) qui comprend trois fonctions phénol (cf. Figure 1), est parfois abusivement considéré comme un bisphénol. Il est utilisé comme agent réactif pour améliorer la structure de certains polycarbonates.

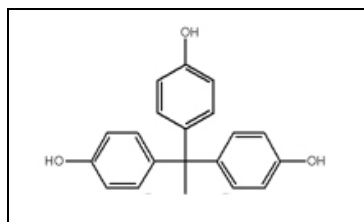


Figure 1. Formule développée du THPE.

BISPHENOLS F ET S (ET AUTRES)

1.2 REGLEMENTATIONS

1.2.1 TEXTES GENERAUX

1.2.1.1 TEXTES GENERAUX QUANT A L'IDENTIFICATION ET L'ETIQUETAGE DES DANGERS

Les bisphénols F et S ne sont pas cités dans la liste de l'annexe I du règlement (CE) 649/2012 relatif à l'export et l'import des substances dangereuses identifiées par ce texte. Ils ne sont donc pas soumis aux notifications d'exportation.

Le règlement CLP (règlement (CE) n° 1272/2008 du Parlement européen et du Conseil du 16 décembre 2008) a introduit à l'échelle européenne le système général harmonisé de classification et d'étiquetage des substances chimiques :

- Le bisphénol F n'est pas inscrit à l'annexe VI de ce règlement CLP et ne possède pas donc d'étiquetage officiel harmonisé au niveau de l'Union européenne ;
- le bisphénol S n'est pas inscrit à l'annexe VI de ce règlement CLP et ne possède pas donc d'étiquetage officiel harmonisé au niveau de l'Union européenne.

Les bisphénols F et S ne sont pas mentionnés dans la liste des substances prioritaires de la Directive Cadre sur l'Eau (Directive 200/60 du 23 octobre 2000 modifiée).

1.2.1.2 TEXTES GENERAUX QUANT AUX USAGES

En Europe, le bisphénol S est autorisé dans les matières plastiques et articles destinés à être en contact avec les aliments, avec un taux de migration (SML) de 0,05 mg/kg (Règlement 10/2011 de la Commission). Le bisphénol F n'est pas cité par cette directive et est donc interdit dans les matières plastiques et articles destinés à être en contact avec les aliments.

1.2.2 SEUILS DE REJETS POUR LES INSTALLATIONS INDUSTRIELLES

Les bisphénols F et S ne sont pas mentionnés dans l'arrêté du 26 décembre 2012 modifiant l'arrêté du 31 janvier 2008 concernant le registre et la déclaration annuelle des émissions polluantes et des déchets.

BISPHENOLS F ET S (ET AUTRES)

1.3 VALEURS ET NORMES APPLIQUEES EN FRANCE

Lors de cette étude, nous n'avons pas identifié de norme de qualité environnementale (NQE) pour les bisphénols F et S.

En France, en Allemagne (et plus généralement en Europe) ainsi qu'aux Etats-Unis, il n'existe pas de valeur limite définie pour l'air (ni pour la population en général, ni en milieu professionnel) pour les bisphénols F et S (INRS, 2012 ; INRS, 2013).

1.4 AUTRES TEXTES

1.4.1 ACTION DE RECHERCHE RSDE

Les bisphénols F et S n'appartiennent pas à la liste des substances pertinentes au titre de l'action nationale de recherche et de réduction des rejets des substances dangereuses dans l'eau RSDE⁴ (Circulaire du 5 janvier 2009 relative à la mise en œuvre de la 2ème phase de l'action RSDE pour les ICPE soumises à autorisation ; dite circulaire RSDE2). Ils n'appartiennent pas non plus à la liste des substances à rechercher dans les rejets des stations de traitement des eaux usées urbaines (STEU) traitant une charge brute de pollution supérieure ou égale à 600 kg DBO5/j (Circulaire du 29 septembre 2010 relative à la surveillance de la présence de micropolluants dans les eaux rejetées au milieu naturel par les stations de traitement des eaux usées ; circulaire dite RSDE STEU).

1.4.2 AUTRES TEXTES

Les bisphénol F et S n'appartiennent pas à la liste des 823 substances du plan micropolluants 2010-2013⁵.

Les bisphénol F et S ne sont pas cités dans la liste OSPAR⁶ des substances potentiellement préoccupantes.

⁴ <http://www.ineris.fr/rsde/> (consulté en avril 2014).

⁵ http://www.developpement-durable.gouv.fr/IMG/pdf/plan_micropolluants_dv.pdf (consulté en avril 2014).

⁶ http://www.ospar.org/content/content.asp?menu=30950304450153_000000_000000 (consulté en avril 2014).

BISPHENOLS F ET S (ET AUTRES)

Le bisphénol S n'est pas cité dans la liste de la Commission européenne⁷ des 553 substances candidates pour l'appellation « perturbateurs endocriniens ». En revanche, le bisphénol F est dans la liste des substances pour lesquelles les informations contenues dans le rapport préliminaire⁸ sont jugées insuffisantes (néanmoins ce rapport ne motive pas ce classement).

L'ANSES a rendu un avis relatif à l'évaluation des risques liés au Bisphénol A pour la santé humaine et aux données toxicologiques et d'usage des bisphénols S, F, M, B, AP, AF, et BADGE (ANSES, 2013a). En autres conclusions, ce document insiste sur :

- l'intérêt de réaliser une étude combinée de toxicité sur le développement et de cancérogénèse (la voie d'administration à privilégier devrait être la voie orale, en raison de la prédominance de cette voie d'exposition chez l'Homme et devrait couvrir la période allant de la conception chez les parents à l'âge adulte chez les descendants pour refléter la chronicité de l'exposition au BPA) ;
- le potentiel oestrogénique des BPF et BPS du fait de l'analogie structurale de ces substances avec le BPA.

1.5 CLASSIFICATION ET ETIQUETAGE

D'après le site de l'ECHA⁹, les classifications suivantes ont été associées aux bisphénols F et S par les producteurs¹⁰.

⁷ <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/FR/TXT/PDF/?uri=CELEX:52001DC0262&rid=1> (consulté en avril 2014).

⁸ Rapport d'étude « Towards the establishment of a priority list of substances for further evaluation of their role in endocrine disruption - preparation of a candidate list of substances as a basis for priority-setting ».

⁹ European Chemicals Agency : <http://echa.europa.eu/web/guest/information-on-chemicals/cl-inventory-database> (consulté en avril 2014).

¹⁰ Tous les industriels n'ont pas forcément attribué aux substances l'ensemble des catégories de danger décrites. Il s'agit ici d'une compilation.

BISPHENOLS F ET S (ET AUTRES)

1.5.1 BISPHENOL F



Classification : H 315, H 317, H 319, H 335, H 412.

Etiquetage : H 315, H 317, H 319, H 335, H 412.

1.5.2 BISPHENOL S



Classification : H 319, H 412.

Etiquetage : H 315, H 319, H 335, H 412.

Tableau 3. Signification des mentions de danger, d'après l'ECHA selon le règlement CLP.

Code	Signification
H 315	Provoque une irritation cutanée
H 317	Peut provoquer une allergie cutanée
H 319	Provoque une sévère irritation des yeux
H 335	Peut irriter les voies respiratoires
H 412	Nocif pour les organismes aquatiques ; entraîne des effets néfastes à long terme

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

BISPHENOLS F ET S (ET AUTRES)

1.6 SOURCES NATURELLES DE BISPHENOLS F ET S

Lors de cette étude, nous n'avons pas identifié de sources naturelles de bisphénols F ou S.

1.7 SOURCES NON-INTENTIONNELLES DE BISPHENOLS F ET S

Lors de cette étude, nous n'avons pas identifié de sources non-intentionnelles de bisphénol F ni de bisphénol S.

BISPHENOLS F ET S (ET AUTRES)

2 PRODUCTION ET UTILISATIONS

2.1 PRODUCTION ET VENTE

2.1.1 DONNEES ECONOMIQUES

Lors de cette étude, nous n'avons pas identifié de données quantitatives quant à la production ou à la vente de bisphénol F en UE ou aux Etats-Unis.

Néanmoins, des informations sont disponibles à travers différentes sources, ainsi, selon l'ECHA :

- le bisphénol F n'a pas été enregistré auprès de l'ECHA en respect du règlement européen REACH, ce qui signifie que sa production/importation est inférieure à 100 tonnes/an ;
- le bisphénol S est, quant à lui, enregistré à hauteur d'une production ou d'une importation dans l'UE variant de 1 000 à 10 000 tonnes par an (données d'enregistrement liées à 6 fabricants /déclarants au niveau européens¹¹).

Selon une information datant de 2006, entre 454 et 4 540 tonnes par an de bisphénol S sont produites ou importées aux Etats-Unis (HSDB¹²).

En France, deux distributeurs/importateurs de Bisphénol S ont été recensés en France (ANSES, 2013b) : ces deux distributeurs/importateurs ne sont pas identifiés nommément dans le rapport.

¹¹ D'après le site de l'ECHA (<http://echa.europa.eu/fr/information-on-chemicals>, consulté en mai 2014), ces 6 producteurs/déclarants européens sont : BASF SE Carl-Bosch-Str. 38, 67056, Ludwigshafen am Rhein Rheinland-Pfalz, Germany ; Brunshwig Chemie BV hexaanweg 2, 1041 AX, Amsterdam, Netherlands ; Lanxess Deutschland GmbH Kennedyplatz 1, 50569, Köln Nordrhein-Westfalen, Germany ; NetSun EU B.V. Blaak 40, Fifth floor, 3011 TA, Rotterdam, Netherlands ; SCAS Europe S.A./N.V. Leonardo Da Vincilaan 19, B-1831, Diegem, Belgium ; Solvay Specialty Polymers Italy S.p.A. Viale Lombardia 20, 20021, BOLLATE, Italy.

¹² Hazardous Substances Data Bank : <http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search/r?dbs+hsdb:@term+@rn+@rel+80-09-1> (consulté en avril 2014).

BISPHENOLS F ET S (ET AUTRES)

2.1.2 PROCÉDES DE PRODUCTION DES BISPHENOLS F ET S

2.1.2.1 LE BISPHENOL F

Le bisphénol F peut être produit :

- par condensation du phénol avec le formaldéhyde en présence d'un acide (HSDB) ;
- par réaction de phénol largement en excès avec le formaldéhyde, ce qui conduit à un mélange de différents isomères¹³ du bisphénol F (HSDB).

2.1.2.2 LE BISPHENOL S

Le bisphénol S peut être produit :

- par chlorosulfonation du phénol par l'acide chlorosulfonique ;
- par réaction du phénol avec l'acide sulfurique, cette réaction produit de 60 à 70 % de bisphénol S (HSDB).

2.2 UTILISATIONS

2.2.1 VARIÉTÉ D'UTILISATIONS

2.2.1.1 LE BISPHENOL F

Le bisphénol F est utilisé pour fabriquer des résines époxy et des revêtements pour des applications variées comme des laques, des vernis, des adhésifs des plastiques, des conduites d'eau, des scellants dentaires ou des emballages alimentaires. Cette dernière application est interdite dans l'UE depuis 2005 (OEHHA¹⁴, 2012). Le bisphénol F peut aussi être une alternative au bisphénol A dans les papiers thermiques (INERIS, 2013).

En particulier, le bisphénol F peut être une alternative au bisphénol A dans les résines benzoxazines (cf 2.2.3), notamment pour la résine ARALDITE® MT 35700¹⁵ de Huntsman (Huntsman, 2009).

¹³ Isomère : molécule ayant la même formule brute mais des formules développées différentes.

¹⁴ Office of Environmental Health Hazard Assessment (Californie).

¹⁵ La résine similaire basée sur le Bisphénol A est l' ARALDITE® MT 35600

BISPHENOLS F ET S (ET AUTRES)

2.2.1.2 LE BISPHENOL S

D'après l'ANSES (2013b) et (INERIS, 2013), le bisphénol S est utilisé principalement dans la fabrication de :

- résines polyéthersulfones en remplacement des résines polycarbonates pour la fabrication de biberons et de vaisselle pour enfants ;
- résines époxy ;
- papiers thermiques.

2.2.1.3 LE BISPHENOL Z

Il est utilisé pour produire un type de polycarbonate réservé à des applications industrielles (voir la section sur les polycarbonates).

2.2.1.4 LE BISPHENOL TMC

Le bisphénol TMC est utilisé, avec le bisphénol A, dans des copolycarbonates (voir la section sur les polycarbonates).

2.2.1.5 DIMETHYLE CYCLOHEXYL BISPHENOL

D'après Specialchem¹⁶, cette substance est un additif ou monomère de polymères, utilisé pour améliorer la résistance à l'humidité et la résistance thermique. Il améliore également les propriétés mécaniques. Il est utilisé dans les polyesters et les résines époxy.

Il est produit notamment par les entreprises Excel Industries (Inde) et Sabic. Il s'agit vraisemblablement d'un produit de niche à diffusion restreinte.

2.2.1.6 N-PHENYL - PHENOLPHTALEINE

Produit par l'entreprise Sabic, c'est un monomère ou un intermédiaire de synthèse, qui pourrait être utilisé pour préparer des résines benzoxazines (voir § 2.2.3).

¹⁶ <http://polymer-additives.specialchem.com>.

BISPHENOLS F ET S (ET AUTRES)

2.2.2 RESINE EPOXY

Les bisphénols F et S sont utilisés comme monomères dans la synthèse des résines époxy.

2.2.2.1 UTILISATION DES RESINES EPOXY

Les résines époxy sont utilisées entre autres pour leur capacité de protection contre la corrosion et leur stabilité thermique (INERIS, 2012) :

- pour une moitié dans les revêtements protecteurs dans les domaines de l'emballage alimentaire (boîtes de conserves et de boissons), de l'industrie automobile et maritime ;
- dans les peintures (« peintures époxy », ou peintures « brai époxyde » qui sont anti corrosion, peinture ester époxyde) ;
- pour la fabrication de circuits imprimés en laminé (flexible), de semi-conducteurs encapsulés et composites structurants, etc. ;
- pour une application en croissance que sont les encres lithographiques et les résines photosensibles pour l'industrie électronique.

Sur la base de données émanant de Plastics Europe de 2007 citées dans (INERIS, 2012), les secteurs d'utilisation des résines époxy sont (en masse de résines) :

- Secteur de la marine (20 %) ;
- Revêtement isolant (18 %) ;
- Electrique et électronique (16 %) ;
- Génie civil (15 %) ;
- Génie civil (15 %) ;
- Revêtement de canettes et de bobines (11 %) ;
- Revêtement dans le secteur automobile (9 %) ;
- Composites (5 %) ;
- Adhésifs (4 %).

BISPHENOLS F ET S (ET AUTRES)

2.2.2.2 RESINES EPOXY ET CONTENANTS ALIMENTAIRES

Bisphénol F

Gallart-Ayala *et al.* (2011) ont testé 11 boissons en boîte achetées en Espagne. Le bisphénol F a été détecté dans 2 des 11 échantillons de boisson (0,218 g/L et $0,141 \cdot 10^{-6}$ g/L). Goodson *et al.* (2002) n'ont pas détecté de bisphénol F dans 62 aliments en conserve en Angleterre. Jordáková *et al.* (2003) ont rapporté avoir détecté du bisphénol F dans des emballages alimentaires, dont des boîtes (1/2 des échantillons) et des couvercles (1/5 des échantillons).

Ces études, combinées à la connaissance de l'emploi du bisphénol F pour la production de certaines résines epoxy, donnent des indications indirectes quant à une possibilité de migration du bisphénol F depuis certaines résines vers le contenu alimentaire (migration qui était déjà suspectée par analogie avec le comportement du bisphénol A employé pour la production d'autres résines epoxy).

Bisphénol S

Viñas *et al.* (2010) ont détecté du bisphénol S dans 7 sur 9 échantillons de légumes en conserve. Les plus fortes concentrations ont été mesurées dans le liquide surnageant des conserves.

Gallart-Ayala *et al.* (2011) n'ont pas détecté de bisphénol S dans des échantillons de boissons en cannettes, comme des sodas, bières et thés, achetés en Espagne. Simoneau *et al.* (2011) ont testé trente biberons en polyethersulfone (PES) de douze pays européens mais n'ont pas mis en évidence la migration de bisphénol S.

Ces études donnent des preuves indirectes d'une potentielle présence de bisphénol S dans certains contenants alimentaires.

2.2.3 RESINES BENZOXAZINES

Ces résines, d'une grande diversité, sont basées sur des composés phénolés et des amines et sont une classe émergente de résines qui intéressent l'industrie notamment en raison de leurs propriétés retardatrices de flamme intrinsèques (obtenues sans additifs halogénés) et de leurs facilités de mise en œuvre, en particulier pour les plastiques intérieurs des avions.

Elles sont par exemple déjà utilisées pour préparer des adhésifs pour l'industrie aérospatiale (marques Loctite®, Araldite®). Elles pourraient également être employées en tant que matériau ou dans des matériaux composites, dans des applications similaires aux résines phénoliques (sites sociétés Sabic, Henkel, Huntsman, www.compositeworld.org).

Le bisphénol A, le bisphénol F, et probablement la N-Phenyl - Phenolphthaléine sont utilisés pour ces résines.

BISPHENOLS F ET S (ET AUTRES)

2.2.4 POLYCARBONATE

Le bisphénol S peut être utilisé comme monomère¹⁷ dans la synthèse de polycarbonate. L'utilisation du bisphénol S pour la fabrication de polycarbonates en remplacement du bisphénol A semble, jusqu'en 2010, peu développée dans l'industrie (INERIS, 2012).

Les applications du polycarbonate fabriqué spécifiquement à partir de bisphénol S ne sont pas connues, néanmoins les utilisations courantes du polycarbonate sont :

- vitrages de sécurité ;
- instruments de laboratoire ;
- instruments de médecine ;
- carters pour électroménagers ;
- coffrets électriques ;
- diffuseurs de lampes ;
- vaisselle pour cuisines de collectivités ;
- bouteilles de lait ;
- moules à chocolat ;
- jerricanes d'eau ;
- CD/DVD ;
- ...

La société Mitsubishi Gas Europe GMBH commercialise en Europe un « Polycarbonate Z » basé sur le bisphénol Z, aussi dénommé le « lupizeta® » (source site internet Mitsubishi Gas Europe, et site Mitsubishi Japon). Il semble s'agir d'un produit récent puisque la première production a été annoncée par Mitsubishi en 2010.

Il est utilisé pour des domaines spécialisés de l'industrie parmi lesquels on peut citer les suivants : films pour l'électrophotographie, opérations de moulage/démoulage, fabrication de membranes sélectives, applications optiques, téléphones portables,....

¹⁷ Un monomère est une substance à la base d'un polymère, qui consiste en un assemblage d'un ou plusieurs monomères.

BISPHENOLS F ET S (ET AUTRES)

Une autre source (Stoliarov, 2013) indique l'existence d'un polycarbonate basé sur le Bisphénol C (II), qui aurait des propriétés exceptionnelles de résistance au feu. Nous n'avons pas pu identifier de traces d'une production et d'une utilisation significatives de ce polycarbonate.

Il existe des copolycarbonates de Bisphénol A et de Bisphénol TMC (de la gamme APEC® de Bayer notamment). Ce matériau est utilisé dans des optiques devant résister à des températures relativement élevées (notamment des optiques de voitures, peut-être des bâtiments également) (Bayer, 2014).

Il semble que l'usage de ce matériau soit en croissance, et Bayer a annoncé (dans le cadre d'une joint venture avec les japonais Honshu et Mitsui) une augmentation de la capacité de production de bisphénols spéciaux sur le site allemand de Bitterfield qui produit du Bisphénol TMC (sites Bayer, Honshu, et du joint-venture Hi-Bis).

La société REHAU qui commercialise également ce produit donne des exemples d'applications : automobile (pièces pour moteurs, freins, éclairage), domestique (éclairage, pièces de cuisiniers, etc.), médical (boîtes), industriel (éclairage, etc.) qui montrent un large spectre d'applications potentielles (Rehau, 2013).

2.2.5 POLYSULFONES (POLYETHERSULFONE)

Le bisphénol S peut être utilisé comme monomère¹⁸ dans la synthèse de polyéther sulfone, un des polysulfones (voir la 2 ci-après).

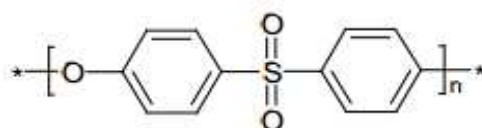


Figure 2. Formule générale du polyéther sulfone, d'après ANSES (2013c).

¹⁸ Un monomère est une substance à la base d'un polymère, qui consiste en un assemblage d'un ou plusieurs monomères.

BISPHENOLS F ET S (ET AUTRES)

D'après l'ANSES (2013c) et (INERIS, 2011), les applications du polyéther sulfone fabriqué spécifiquement à partir de bisphénol S ne sont pas identifiées, néanmoins les utilisations courantes du polyéther sulfone sont :

- électricité et électronique (bobines, porte balais, circuits imprimés et intégrés, connecteurs, piles à combustibles) ;
- automobile (pièces de carburateurs, cages de roulement) ;
- éclairage, optique ;
- industrie alimentaire et laiteries ;
- appareils et accessoires médicaux ;
- installations d'eau chaude ;
- aviation, aérospatial ;
- domaine militaire
- vaisselle pour enfants et biberons.

Le BPS semble également utilisé de façon émergente dans certains polysulfones sulfonés, comme le S-PEKES. Les applications se situeraient notamment dans le domaine des membranes pour électrolytes appliquées dans les piles à combustible (Changkhamchom et Sirivat, 2010).

Il est possible que le BPS soit utilisé en alternative au BPA dans d'autres polysulfones, mais nous n'avons pas identifié d'informations à ce sujet. Pour des informations sur les usages des polysulfones, voir la fiche technico-économique dédiée au BPA (INERIS, 2012).

2.2.6 AUTRES USAGES

2.2.6.1 PAPIER THERMIQUE

Le bisphénol S est utilisé en tant qu'additif dans le revêtement des papiers thermiques, il réagit comme agent révélateur quand le papier est chauffé (ANSES, 2013b ; US-EPA, 2012 ; Jeffs, 2011 ; Danish EPA, 2013).

L'utilisation de D8 (aussi appelé BPSIP), un dérivé du bisphénol S est signalée dans les papiers thermiques.

BISPHENOLS F ET S (ET AUTRES)

Il n'y a pas de preuve formelle d'utilisation du bisphénol F pour un usage « papier thermique » mais, du fait des propriétés physico-chimiques très proches des bisphénols F et A cette utilisation est théoriquement possible, a minima en tant que substitut du BPA (Anses, 2014).

Le papier thermique est utilisé principalement pour les reçus de distributeurs de billets et les tickets de caisse (INERIS, 2013).

Une étude a été réalisée par l'ANSES (2013b) dans la région lyonnaise en 2011 sur 50 tickets imprimés dans différents commerces et distributeurs de billets de banque. Les bisphénols A et S ont été recherchés dans ces tickets :

- 72 % des tickets contenaient du bisphénol A et ne contenaient pas de bisphénol S ou des traces ;
- 24 % des tickets contenaient du bisphénol S et ne contenaient pas de bisphénol A ou des traces ;
- 4 % des tickets ne contenaient ni bisphénol A, ni bisphénol S ;
- Il n'y avait pas de tickets qui contenaient à la fois du bisphénol A et du bisphénol S sauf à l'état de traces.

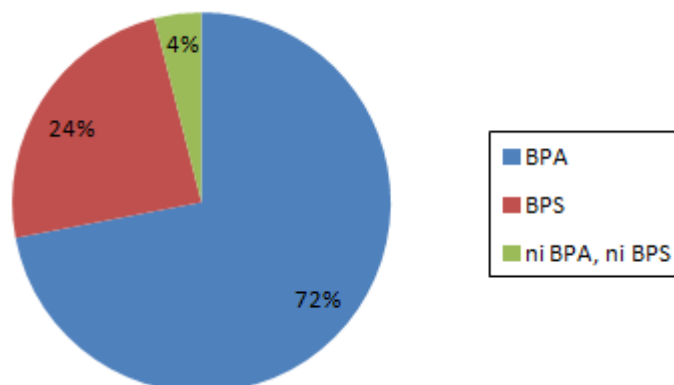


Figure 3. Contenu des tickets de caisse, d'après ANSES (2013b).

Liao *et al.* (2012a) ont collecté des tickets en papier thermique aux États-Unis, au Japon, en Corée et au Vietnam. Le bisphénol S a été détecté dans tous les échantillons à des concentrations allant jusqu'à $22 \cdot 10^{-3}$ g/g (soit 250 fois plus que la valeur maximale observée lors de l'étude de 50 tickets de caisse prélevés en France ; ANSES, 2013b).

BISPHENOLS F ET S (ET AUTRES)

2.2.6.1 AUTRES PAPIERS

Liao et *al.* (2012a) ont aussi collecté de la monnaie de 22 pays, et du bisphénol S a été détecté dans 90 % des échantillons.

D'après la même étude, différents produits ont aussi été testés vis-à-vis de la présence de bisphénol S. Ainsi du bisphénol S a été trouvé, entre autres, dans des briques alimentaires (57 %), dans des prospectus (80 %) et des magazines (40 %). Il est probable que ce BPS provienne de papier thermique contenant du BPS, et ayant été recyclé pour fabriquer le papier ou le carton employé dans ces produits.

2.2.6.2 INDUSTRIE CHIMIQUE

Le bisphénol S pourrait être utilisé en tant qu'intermédiaire chimique dans la production de teintures (INERIS, 2012).

D'après Chemicalland cité par l'ANSES (2013b), il pourrait aussi avoir un usage dans la fabrication de retardateurs de flamme.

Cette source indique aussi que le bisphénol S peut être utilisé comme modifiant pour le cuir, les fibres, les polymères, les durcisseurs d'époxy.

2.2.6.3 RESINE PHENOLIQUE

Le bisphénol S peut être utilisé (notamment pour remplacer le Bisphénol A) en tant que co-monomère dans la production de résines phénoliques. Les principales applications des résines phénoliques sont l'électricité et l'électronique, l'automobile, les appareils ménagers, l'aérospatial et l'aéronautiques, les emballages (ANSES, 2013b).

2.2.6.4 RESINE POLYESTER

Le bisphénol S peut être utilisé en tant que co-monomère (notamment pour remplacer le Bisphénol A) dans la production de résines polyester. Les principales applications des résines polyester concernent les domaines de l'électricité et de l'électronique, de l'automobile, des emballages (ANSES, 2013b).

BISPHENOLS F ET S (ET AUTRES)

Lors de cette étude, nous n'avons pas identifié plus de détail sur des usages avérés du BPS pour la fabrication de résines polyester, néanmoins, différentes pistes bibliographiques semblent attester d'une activité de recherche et développement (Lotti *et al.*, 2011 ; brevet Turner et Sublett¹⁹,).

2.2.7 SYNTHÈSE DES UTILISATIONS DES BISPHÉNOLS F ET S

Tableau 4. Tableau de synthèse des usages des bisphénols F et S.

Type de bisphénols	Utilisation	Applications
bisphénols F et S	résines époxy	revêtement dans les domaines de l'emballage alimentaire, peinture, électrique et électronique.
bisphénol S	polycarbonate	vitrages de sécurité ; instruments de laboratoire ; instruments de médecine ; carters pour électroménagers ; coffrets électriques ; diffuseurs de lampes ; vaisselle pour cuisines de collectivités ; bouteilles de lait ; moules à chocolat ; jerricanes d'eau ; CD/DVD.
bisphénol S	résine polyéther sulfone	électricité et électronique ; automobile ; éclairage, optique ; industrie alimentaire et laiterie ; appareils et accessoires médicaux ; installations d'eau chaude ; aviation et aérospatial ; domaine militaire.
bisphénols F et S	papier thermique	révélateur
bisphénol S	industrie chimique	production de teinture ; fabrication de retardateurs de flamme ; modifiant pour le cuir, les fibres, les polymères, les durcisseurs d'époxy.
bisphénol S	résine phénolique	électricité et électronique ; automobile ; appareils ménagers ; aérospatial et aéronautique ; emballage.
bisphénol S	résine polyester	électricité et électronique ; automobile ; emballage.

¹⁹ Turner RS, Sublett BJ. USPatent 6120889 2000: synthesis of copolyesters based on terephthalic acid, ethylene glycol, cyclohexane dimethanol and bis(hydroxyethyl ether) of bisphenol S (BHEBS) ; patented by Turner and Sublett from Eastman Kodak.

BISPHENOLS F ET S (ET AUTRES)

3 REJETS DANS L'ENVIRONNEMENT

3.1 EMISSIONS ANTHROPIQUES TOTALES

Le suivi des bisphénols F et S dans l'environnement n'est régi ni par la réglementation française ni au niveau européen. Il n'y a donc pas de recensement de cette substance ou de ses rejets dans l'environnement ni au niveau français (Agences de l'eau, DREAL, BASOL, BASIAS, IREP) ni au niveau européen (E-PRTR, REACH).

3.1.1 ESTIMATIONS DES EMISSIONS INDUSTRIELLES DE BISPHENOL F

Lors de cette étude, nous n'avons pas identifié d'informations permettant d'estimer les rejets industriels de bisphénol F. Néanmoins, du fait des usages avérés de cette substance identifiés au paragraphe précédent nous ne pouvons pas exclure les rejets industriels de bisphénol F à l'environnement à l'échelle européenne ou française.

3.1.2 ESTIMATIONS DES EMISSIONS INDUSTRIELLES DE BISPHENOL S

En se basant sur l'hypothèse que la répartition des quantités de bisphénol S employées pour ses différentes applications est identique à la répartition des quantités de bisphénol A (information connue et reprise d'INERIS (2012)) une estimation des quantités de bisphénol S dédiées à chaque application est réalisable. Les résultats de cette estimation sont présentés dans le Tableau 5 ci-après, en considérant la fourchette de production/importation de 1 000 à 10 000 tonnes de bisphénol S par an.

BISPHENOLS F ET S (ET AUTRES)

Tableau 5. Estimation du tonnage utilisé au niveau européen de bisphénol S pour ses différentes applications (selon l'hypothèse que la répartition des usages du bisphénol S est semblable à celle du bisphénol A).

	pourcentage de la consommation de BPA (%)	tonnage de BPS (tonnes/an)
Polycarbonate	80	800 - 8 000
Résine époxy	18	180 - 1 800
Polyesters	0,33	3,3 - 33
Papier thermique	0,17	1,7 - 17
Autre	1,5	15 - 150
total	100	1 000 - 10 000

A partir de ces tonnages estimés et en supposant que les émissions de bisphénol S sont proportionnelles à celles de bisphénol A pour les mêmes applications (information connue et reprise d'INERIS (2012)), il est possible d'estimer les émissions de bisphénol S dans l'environnement (Tableau 6).

BISPHENOLS F ET S (ET AUTRES)

Tableau 6. Estimations des émissions de bisphénol S dans l'environnement au niveau européen (selon l'hypothèse que les émissions de bisphénol S sont comparables aux émissions de bisphénol A).

Secteurs	tonnes/an de BPS produites ou utilisées	Emissions		
		Sol (kg/an)	Air (kg/an)	Eau (kg/an)
Production de BPS	1 000 - 10 000 Dont 800 à 8 000 lors de la production de polycarbonate (PC)		1,5 à 15 <i>ou 0,0014 kg/an/tonne de BPA pour le même usage</i>	0,7 à 7 <i>ou 0,0007 kg/an/tonne de BPA pour le même usage</i>
Emissions de BPS lors de la production des résines époxydes	180 - 1 800			0,4 à 4 <i>ou 0.0024 kg/an/tonne de BPA pour le même usage</i>
Emissions de BPS lors de la production de papier thermique	1,7 - 17			0,1 à 1 <i>ou 0.0757 kg/an/tonne de BPA pour le même usage</i>

Au Japon, le bisphénol S est produit dans des systèmes clos, les poussières générées sont collectées et traitées. De ce fait, les rejets industriels dans l'environnement sont considérés comme négligeables (SIAP, 2013).

3.2 EMISSIONS ATMOSPHERIQUES

Lors de cette étude, nous n'avons pas identifié de chiffre sur la production/utilisation de bisphénol F, il n'a donc pas été possible d'estimer les rejets atmosphériques pour cette substance par analogie avec le bisphénol A.

Le Tableau 6, ci-avant présenté, montre que les estimations des émissions de bisphénol S vers l'atmosphère seraient au maximum de l'ordre d'une quinzaine de kg/an, et qu'elles se produiraient lors de la fabrication du BPS (en supposant que les émissions de BPS sont comparables à celles de BPA).

BISPHENOLS F ET S (ET AUTRES)

3.3 EMISSIONS VERS LES EAUX

Le Tableau 6 montre que les estimations des émissions de bisphénol S vers les eaux seraient au maximum de l'ordre de la dizaine de kg/an, en se basant sur l'hypothèse que les émissions de bisphénol S sont comparables à celles du bisphénol A.

Tableau 7. Mesures de bisphénol F dans différents milieux en Allemagne, d'après Fromme (2002).

	Eaux d'égout	Boues d'épuration
Détection (%)	72	87
Gamme	0,022 - 0,123 10^{-3} g/L	4,2 - 181 mg/kg MS
Nombre d'échantillons	25	38

D'après l'étude rapportée dans le tableau 7, le bisphénol F était présent dans près de 75 % des échantillons d'eaux d'égouts et plus de 80 % des échantillons de boues d'épurations en Allemagne (étude menée au début des années 2000). Ces résultats doivent cependant être nuancés par la faible représentativité de l'échantillonnage.

3.4 EMISSIONS VERS LES SOLS

Le Tableau 6 montre que les estimations des émissions de bisphénol S vers les sols seraient négligeables, en se basant sur l'hypothèse que les émissions de bisphénol S sont comparables aux émissions de bisphénol A.

Lors de cette étude, nous n'avons pas identifié de chiffre sur la production/utilisation de bisphénol F, il n'a donc pas été possible d'estimer les émissions vers les sols pour cette substance par analogie avec le bisphénol A.

BISPHENOLS F ET S (ET AUTRES)

3.5 POLLUTIONS HISTORIQUES ET ACCIDENTELLES

Il n'y a pas de rapport d'incident ou d'accident impliquant les bisphénols F ou S dans la base ARIA²⁰.

²⁰ La base ARIA (Analyse, Recherche et Informations sur les Accidents) recense les incidents ou accident qui ont, ou auraient pu, porter atteinte à la santé ou à la sécurité publique, l'agriculture, la nature et l'environnement, <http://www.aria.developpement-durable.gouv.fr/> (consulté en avril 2014).

BISPHENOLS F ET S (ET AUTRES)

4 DEVENIR ET PRESENCE DANS L'ENVIRONNEMENT

4.1 COMPORTEMENT DANS L'ENVIRONNEMENT

4.1.1 DANS L'ATMOSPHERE

D'après l'HSDB²¹, si le bisphénol F est rejeté dans l'atmosphère, cette substance se présente dans ce compartiment de l'environnement à la fois sous forme gazeuse et particulaire. Le bisphénol F gazeux est dégradé dans l'atmosphère par les radicaux OH. Le temps de demi-vie est estimé à 5 heures. Le bisphénol F particulaire de l'atmosphère, quant à lui, est susceptible d'atteindre la surface par dépôt sec ou humide.

D'après cette même source, si la bisphénol S est rejeté dans l'atmosphère, il est estimé que le bisphénol S se présente dans l'atmosphère sous forme particulaire. Le bisphénol S particulaire de l'atmosphère est susceptible d'atteindre la surface par dépôt sec ou humide.

4.1.2 DANS LE MILIEU AQUATIQUE

Un Koc²² du bisphénol F, est évalué à 740, ce qui indique que le bisphénol F rejeté dans le milieu aquatique est adsorbé sur les matières en suspension et les sédiments. De façon relative, d'après Ike (2006), le bisphénol F est plus biodégradable que les bisphénols A et S dans des conditions aérobies (eau de rivière) ou anaérobies (OEHHA, 2012)²³.

Le bisphénol S, a un Koc de 160, ce qui indique que le bisphénol S rejeté dans le milieu aquatique n'est pas adsorbé sur les matières en suspension ou les sédiments. D'après Ike (2006), le bisphénol S est plus résistant à la biodégradation que le bisphénol A en condition aérobie en eau de rivière et équivalent au bisphénol A en condition anaérobie (OEHHA, 2012).

De même, pour le bisphénol S dans les solutions aqueuses, Cao *et al.* (2013) ont démontré que la substance peut être facilement photolysable sous l'effet d'une irradiation UV. Il n'est donc pas attendu d'observer des concentrations notables de bisphénol S dans les eaux de surface naturelles.

²¹ Hazardous Substances Data Bank : <http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search/r?dbs+hsdb:@term+@rn+@rel+80-09-1> (consulté en avril 2014).

²² Coefficient de partage carbone organique/eau.

²³ Dans le cadre de la rédaction de cette fiche, nous n'avons pas étudiées les protocoles expérimentaux ayant permis d'aboutir à de tels résultats : nous ne pouvons donc pas nous prononcer plus avant sur la réalité de la biodégradabilité des bisphénols F et S.

BISPHENOLS F ET S (ET AUTRES)

4.1.3 DANS LE MILIEU TERRESTRE

Compte tenu de son Koc (740) le bisphénol F est considéré comme faiblement mobile dans les sols. Le bisphénol F est partiellement présent sous forme anionique dans ce compartiment de l'environnement, et les anions ne sont généralement pas fortement adsorbés sur les sols contenant du carbone organique ou de l'argile. En cas de rejet de cette substance dans les sols, il n'est pas attendu que le bisphénol F se volatilise (HSDB).

Compte tenu de son Koc (160) le bisphénol S a une mobilité modérée dans les sols. Le bisphénol S est partiellement sous forme anionique, et les anions ne sont généralement pas fortement adsorbés sur les sols contenant du carbone organique ou de l'argile. Il n'est pas attendu que le bisphénol S rejeté dans les sols se volatilise (HSDB).

4.2 PRESENCE DANS L'ENVIRONNEMENT

4.2.1 DANS LE MILIEU AQUATIQUE

Nous n'avons pas identifié de données sur la présence de bisphénol F ou S dans le milieu aquatique en France, mais des données existent pour d'autres pays en Europe. Ainsi le bisphénol F a été mesuré en Allemagne dans des eaux de surface, des eaux d'égouts, des sédiments et les boues d'épuration.

Tableau 8. Mesures de bisphénol F dans différents milieux en Allemagne, d'après Fromme (2002).

	Eaux de surface	Sédiments
Détection (%)	77	58
Gamme	0,0001 - 0,180 10 ⁻³ .g/L	1,2 - 7,3 mg/kg MS ²⁴
Nombre d'échantillons	30	7

Le bisphénol F est détecté dans plus de la moitié des échantillons et dans plus des trois quarts des échantillons d'eaux de surface prélevés dans le cadre de cette étude (Fromme, 2002).

²⁴ Matière sèche.

BISPHENOLS F ET S (ET AUTRES)

4.2.2 DANS LE MILIEU TERRESTRE

Lors de cette étude, nous n'avons pas identifié de données sur la présence de bisphénols dans les sols, mais dans les poussières présentes dans notre environnement.

Liao et *al.* (2012b) ont mesuré la présence de bisphénols dans des échantillons de poussières intérieures (i.e. maisons, bureaux, laboratoires et dortoirs) de l'Etat de New York (38 échantillons), de Chine (55 échantillons), du Japon (22 échantillons) et de Corée (41 échantillons). Le bisphénol F a été détecté dans 68,4 % des échantillons de New York et dans 74,4 % des échantillons des autres pays cumulés. La moyenne pour New York est de $0,022 \cdot 10^{-6}$ g/g de bisphénol F.

Le bisphénol S a été détecté dans tous les échantillons, à des concentrations comprises entre $0,00083 \cdot 10^{-6}$ et $26,6 \cdot 10^{-6}$ g/g, avec une moyenne à $0,34 \cdot 10^{-6}$ g/g.

Dans ces pays, bisphénol F représentait $9,6 \pm 17$ % du total des bisphénols détectés dans les poussières, le bisphénol A 65 ± 26 % et le bisphénol S 24 ± 23 %.

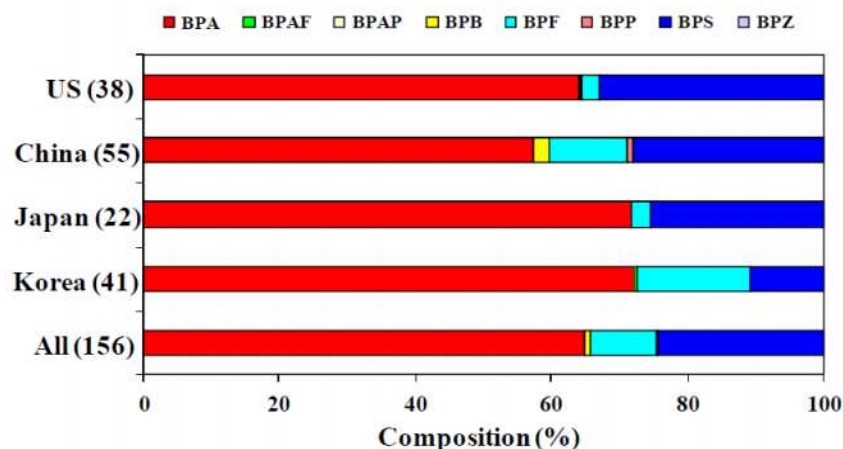


Figure 2. Composition des poussières intérieures dans différents pays (hors UE), d'après Liao et *al.* (2012b)

Les bisphénols A, F et S sont présents dans les poussières de tous les pays étudiés à des concentrations très supérieures à celles des autres bisphénols étudiés (BPAF, BPAP, BPB, BPP, BPZ). Le bisphénol S est particulièrement important aux Etats-Unis et en Chine et le bisphénol F en Chine et en Corée. L'origine de la présence de ces substances associées aux poussières n'est pas expliquée par les auteurs de l'étude, néanmoins, l'observation des substances recherchées pour l'ensemble des échantillons permet d'émettre l'hypothèse d'une contamination généralisée des poussières au niveau mondial (même si on ne peut exclure

BISPHENOLS F ET S (ET AUTRES)

l'hypothèse que les valeurs les plus extrêmes soient liées à une proximité du lieu de collecte des poussières avec un site de production et/ou d'utilisation des bisphénols F et S).

BISPHENOLS F ET S (ET AUTRES)

5 PERSPECTIVES DE RÉDUCTION DES EMISSIONS

5.1 REDUCTION DES EMISSIONS DE BISPHENOLS F ET S

Les émissions vers les eaux sont estimées comme importantes pour le bisphénol S (cf. Tableau 6, page 29).

Par analogie avec le bisphénol A (INERIS, 2012), d'après un fournisseur de charbon actif, le bisphénol S qui appartient aussi à la famille des alkyls phénols devrait être totalement adsorbé par les charbons actifs. Cependant, ce fournisseur n'a pas spécifiquement étudié la molécule. D'après ce fournisseur, dans le cas d'eau résiduaire urbaine, du charbon actif en poudre pourrait être utilisé. Néanmoins, la teneur en DCO²⁵ souvent importante est limitante et elle sature le charbon actif bien avant les composés phénolés.

5.2 ALTERNATIVES AUX USAGES DE BISPHENOLS F ET S

Il existe deux approches quand à la substitution des bisphénols F et S :

- leur substitution par une autre substance possédant des propriétés approchantes dans le même matériau ou produit;
- la substitution du matériau les contenant au profit d'un matériau n'en contenant pas.

Elles sont présentées dans les paragraphes ci-après pour un certain nombre d'applications.

L'INERIS a également mis en place un site internet dédié à l'accompagnement à la substitution du bisphénol A (SNA-BPA). Ce site publie sous diverses formes des informations issues du monde industriel notamment des solutions de substitution au BPA (<http://www.ineris.fr/substitution-bpa/>). Cette source d'informations peut ainsi permettre d'identifier des pistes de substances et/ou de matériaux susceptibles de se substituer aux bisphénols et/ou polycarbonates composés à base de bisphénols (néanmoins, la faisabilité technique de la transposition des alternatives au BPA à la substitution d'autres bisphénols ne peut être garantie et devra donc être étudiée au cas par cas).

²⁵ DCO : Demande Chimique en Oxygène, la DCO est la consommation en oxygène par les oxydants chimiques forts pour oxyder les substances organiques et minérales de l'eau. Elle permet notamment d'évaluer la charge polluante des eaux usées.

BISPHENOLS F ET S (ET AUTRES)

5.2.1 POLYCARBONATE, POLYETHERSULFONE

Les alternatives au polycarbonate sont présentées dans le Tableau 9 ci-après.

Tableau 9. Alternatives au polycarbonate (PC), d'après INERIS (2012) modifié.


Produits de substitutions	Avantages	Inconvénients	Coûts*	Exemple de producteurs - produits (non exhaustif)
Polyamide (PA)		Certains articles en polyamide (majoritairement importés de Chine) pourraient contenir des formaldéhydes et des amines aromatiques primaires. ²⁶		Ustensiles de cuisine (Ikea)
Polyamide (PA) - Nylon 12 ou nylon thermoplastique en cyclododecalactam	D'après le site d'un fabricant de ce matériau ²⁷ , ce PA est autorisé en Europe pour la fabrication de contenant alimentaire.	- Couleur miel opaque. - Plus cher que le PC	- Prix des polymères environ 5 euro/kg.	Grilamid TR-90 : Biberons - Allemagne et Japon.
Polyamide (PA) - Nylon 66 (hexaméthylène adipamide) (32131-17-2) (3323-53-3)	D'après le site d'un fabricant de ce matériau ²⁸ , ce PA est autorisé en Amérique du Nord pour la fabrication de contenant alimentaire.	- Teinte un peu grise - Nous n'avons pas d'information concernant les monomères. - Peu utilisé pour les emballages alimentaires.	- Prix des polymères entre 2,3 et 2,5 euro/kg.	Dartek F-101 ; Dartek B-601 ; Dartek O-401 ; ... : Emballage alimentaire Canada et Amérique du Nord
Polyamide (PA) - Nylon 11	- Réalisé à partir de ressources renouvelables (huiles de Ricin ²⁹). - agréé pour le contact alimentaire.	3 à 4 fois plus cher que le PC.	- Prix des polymères entre 9,8 et 11,3 euro/kg.	
Polyéthylène Haute Densité (HDPE)	Peut être un plastique recyclé n° 2 ³⁰	- Couleur laiteuse, non opaque. - Permet de stocker le lait frais (utilisé en Angleterre), mais pas le lait UHT qui nécessite un contenant opaque. - Faible résistance à la température	- HDPE recyclé prix entre 0,4 et 0,7 euro/kg. - HDPE non recyclé entre 1 et 1,2 euro/kg.	- Nalgène - Etats Unis.

²⁶ Règlement (UE) n° 284/2011 de la commission du 22 mars 2011.

²⁷ http://www.emsgrivory.com/fileadmin/ems-grivory/documents/brochures/Grilamid-TR_4007_en.pdf (consulté en juin 2014).

²⁸ <http://plastics.ides.com/fr/materials/785/dartek> (consulté en juin 2014).

²⁹ L'huile de Ricin est une huile végétale obtenue à partir des graines du Ricin. Cette huile contient de l'acide undécylénique et de l'heptanal composé intéressant pour l'industrie chimique, notamment pour la production des esters de polyols (lubrifiant) et des polyamides textiles comme le "Rilsan" (nom commercial d'un produit fabriqué par la société Arkema).


³⁰ Le symbole  présent sur les produits finis signifie que le matériau est du plastique recyclable n°2 et donc qu'il a été élaboré à partir de plastique polyéthylène de haute densité (HDPE).

BISPHENOLS F ET S (ET AUTRES)

Produits de substitutions	Avantages	Inconvénients	Coûts*	Exemple de producteurs - produits (non exhaustif)
<p>Polycarbonate d'allyle, ou allyl diglycol polycarbonate (CR 39)</p> <p>Utilisé pour la fabrication de verres optiques amincis (indice de réfraction supérieur à celui du PC au BPA)</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Très résistant aux chocs et à l'abrasion - Matériau thermodurcissable, donc très résistant à la chaleur - Transparent 	<p>Aucune application connue dans l'alimentaire</p>	<p>Beaucoup plus cher que le PC au BPA</p>	<p>PPG Industries, Acomon AG, Danyang Yueda FineChemical Co. Ltd in China</p>
<p>Polypropylène carbonate (PPC)</p>	<ul style="list-style-type: none"> - La production emploie du CO2 en le séquestrant (40% de CO2 en poids dans la plastique). - Pas uniquement d'origine pétrole (consomme moins de pétrole que les autres polymères). - Peut être utilisé pour fabriquer des plastiques biodégradables. 	<p>Matériau thermoplastique dont la température de transition vitreuse se situe entre 40 et 50°C, donc incompatible avec les articles devant être chauffés (biberons, vaisselle, électroménager autre que frigo)</p>		<p>Développé et produit par Novomer aux USA.</p>
<p>Polycarbonate à base d'isosorbide. En test pour des applications alimentaires.</p>	<p>L'isosorbide est un matériau à base d'amidon de maïs et blé pouvant se substituer au BPA pour la fabrication de résine époxyde thermodurcissable.</p> <ul style="list-style-type: none"> - le prépolymère utilisé est constitué de chaînes carbonées cycloaliphatiques, et non aromatiques. - l'isosorbide a été agréé contact alimentaire par l'EFSA. - le polycarbonate obtenu posséderait d'excellentes propriétés optiques, et une grande résistante aux produits chimiques, aux UV et aux hautes températures 	<ul style="list-style-type: none"> - controverses sur la durabilité de résines basées sur le maïs. - d'après d'autres sources, la résine obtenue ne présenterait pas une résistance thermique similaire à celle à base de BPA, à cause de sa base cycloaliphatique (le BPA est aromatique) 		<p>Isosorbide Polysorb P produit par Roquette France</p>

BISPHENOLS F ET S (ET AUTRES)

Produits de substitutions	Avantages	Inconvénients	Coûts*	Exemple de producteurs - produits (non exhaustif)
Polypropylène (PP)	<ul style="list-style-type: none"> - Plastique recyclable n° 5³¹ - Hydrophobe - Très résistant à l'abrasion - Matériau utilisé depuis 40 ans, donc recul important. 	<ul style="list-style-type: none"> - Matériau naturellement opalescent. - Matériau peu résistant à la température, lors du vieillissement il peut y avoir des problèmes d'odeur, d'étanchéité. - Matériau plus souple. - Etat de surface moins lisse que PC, les lavages doivent être plus soignés et énergiques, d'où risque de développement bactérien. Stérilisation conseillée pour les biberons. 	<ul style="list-style-type: none"> - PP recyclé prix entre 0,4 et 0,8 euro/kg. - PP non recyclé prix entre 0,8 et 1,5 euro/kg. 	<ul style="list-style-type: none"> - Biberons Philips Avent, Dodie, Bébé Confort ... France. - Substitut pour vaisselle en PC - Ustensiles de cuisine (Ikea...) - Vaisselle jetable Carrefour
Copolyester Tritan®, ³²	<p>Un peu moins cher que PA et PES, rigidité, clarté, résistance à la chaleur et produits chimiques, qualités esthétiques.</p>		<ul style="list-style-type: none"> - 20 \$ bouteille de sport, - 9 \$ le camelback³³. 	<ul style="list-style-type: none"> - Nalgene : bouteille de sport, Camelback, Pacific Market International - Ustensiles de cuisine, petit électroménager, accessoires de puériculture. - Copolyester Tritan® fourni exclusivement par Eastman - Etats Unis
Polyphénylsulfone (PPSU)	<ul style="list-style-type: none"> - Résistance mécanique supérieure PC, incassable, léger, - Stabilité chimique relative, - Résiste jusqu'à 200° C, et au lave vaisselle, - Aucune absorption odeur 	<ul style="list-style-type: none"> - Couleur ambrée 		<p>Fabriqué par EMS-grivory-Japon, Allemagne, utilisé par exemple par les Biberons Cloud en France.</p>

³¹ Le symbole  présent sur les produits finis signifie que le matériau est du plastique recyclable n°5 et donc qu'il a été élaboré à partir de plastique polypropylène (PP).

³² Ce co-polyester sans bisphénol A est proposé pour toutes sortes d'applications en contact avec les aliments : récipients pour petits appareils électroménagers (ex:blender, mixeur, ...), gourdes de sport, timbales pour bébés, réservoirs de fontaines à eau, ... L'EASTMAN TRITANTM est produit à partir de trois monomères : diméthyl terephthalate (DMT), cyclohexane dimethanol (CHDM) et tetramethylcyclobutanediol (TMCD). Cette résine est approuvée pour le contact alimentaire auprès notamment, de la FDA, de l'Union Européenne, des ministères de la santé canadiens et chinois et de l'association japonaise des plastiques hygiéniques oléfine et styrène. De plus des tests de contrôle des effets estrogéniques et androgéniques effectués sur ce produit se sont avérés négatifs. En comparaison avec le polycarbonate, L'EASTMAN TRITANTM présenterait, selon son producteur, des propriétés de dureté plus importantes, une meilleure résistance chimique et une couleur plus stable après des traitements de stérilisation et radiation. Cependant, sa ductibilité (propriété d'un matériau à se laisser déformer sans se rompre) serait en deçà de celle du polycarbonate (http://www.eastman.com/Brands/Eastman_Tritan/Pages/Overview.aspx).


³³ Un camelback est une poche en plastique souple avec un tuyau et une tétine, utilisée par les sportifs pour s'hydrater régulièrement.

BISPHENOLS F ET S (ET AUTRES)

Produits de substitutions	Avantages	Inconvénients	Coûts*	Exemple de producteurs - produits (non exhaustif)
Styrène Acrylonitrile (SAN)	-Transparence - Résistance mécanique -Température de transition vitreuse supérieure à 100 °C (résiste à l'eau bouillante)			- Petit électroménager - Carafes filtrantes - Carafes IKEA
Acrylonitrile Butadiène Styrène (ABS)/PP				Bouilloires électriques (Philips).
Polystyrène (PS)				Vaisselle jetable Carrefour
Cyclo Olefin Polymer (COP)				Biberon marque Mollis (Allemagne)
Polynaphtalate d'éthylène				Substitut vaisselle en PC
Acrylonitrile butadiène styrène (ABS)				- Substitut vaisselle en PC pour enfants (Ikea) - Ustensiles de cuisine Ikea (tranche œuf).
Mélatamine ³⁴		Certains articles en mélamine (majoritairement importés de Chine) pourraient contenir des formaldéhydes et des amines aromatiques primaires. ³⁵		- Substitut vaisselle en PC pour enfants (Ikea) - Ustensiles de cuisine (Ikea)
Polyéthylène téréphtalate (PET) Principal matériau utilisé pour la fabrication de bouteilles d'eau minérale.	- plastique recyclable n°1 ³⁶ . - « AMPET » : PET cristallisé, il résiste à la surgélation, à la stérilisation, aux micro-ondes et au four à 220 °C, etc.		- Prix du PET recyclé entre 0,6 et 1 euro/kg. - Prix du PET non recyclé entre 1,1 et 2,4 euro/kg. (qualité non précisé)	- Faerchplast - PET cristallisé de nom commercial « AMPET » et « CPET » et le PET amorphe de nom commercial « APET ».
	- « CPET » : PET cristallisé il résiste à la surgélation, aux micro-ondes et au four à 220 °C.			
		- APET (PET amorphe, non résistant à la chaleur)		
Céramique (substitution des couteaux en acier)	La lame s'use beaucoup plus lentement que l'acier	Lame très tranchante et cassante		- Couteaux de cuisine (IKEA...)

³⁴ Il s'agit d'une résine mélamine/formaldéhyde (formol), appelée couramment mélamine.

³⁵ Règlement (UE) n° 284/2011 de la commission du 22 mars 2011.

³⁶ Le symbole  présent sur les produits finis signifie que le matériau est du plastique recyclable n°1 et donc qu'il a été élaboré à partir de plastique polyéthylène téréphtalate (PETE ou PET).

BISPHENOLS F ET S (ET AUTRES)

Produits de substitutions	Avantages	Inconvénients	Coûts*	Exemple de producteurs - produits (non exhaustif)
Verre	- Recyclable. - Inertie chimique	- Coût du recyclage, énergie importante pour la refonte du verre. - Coût du transport du fait de la densité du verre (restriction de la charge pondérale des camions et donc de l'énergie utilisée pour le transport). - Sécurité de l'enfant (cassable).	- Prix d'un biberon plus élevé que ceux en plastique.	Dodie - Biberon (8% du marché en France)...
Grès, terre cuite, céramique	Inertie chimique	Cassable, lourd		
Laiton, inox	Résistant à la chaleur			- Distributeurs de boissons chaudes (bouilloires, tuyauterie, pompes, réservoirs pour liquides...)
Acier inoxydable sans étain	Utilisable pour tout type d'aliment.			Bouilloires électriques (Philips, Tefal...)
Aluminium ou acier avec revêtement plastique sans BPA (copolyester)				SIGG (Suisse) : bouteille de sport en aluminium

* Pour comparaison, le prix du PC est entre 2,5 et 2,7 euro/kg et le prix du PES entre 5,3 et 8 euro/kg.

D'après les informations réunies, il semble que les différents substituts existant soient plus chers que le polycarbonate dans la majorité des cas.

5.2.2 RESINES EPOXY

D'après INERIS, (2012), il existe deux alternatives aux résines époxy :

- soit la substitution de la résine époxy par une autre ne contenant pas de bisphénols ;
- soit la substitution du contenant lui-même par un contenant ne nécessitant pas l'utilisation de résine époxy.

BISPHENOLS F ET S (ET AUTRES)

Tableau 10. Résines alternatives aux résines époxydes pour les revêtements de canettes et boîtes de conserve, d'après INERIS (2012).

Produits de substitutions	Avantages	Inconvénients	Coûts*	Exemple de producteurs - produits (non exhaustif)
Oléo-résines (mélange d'huiles et de résines naturelles)	Mélanges de matériaux naturels : huiles et résines extraites des plantes telles que le pin et de sapin.	Ne peut contenir des aliments trop acides (tomates).	14 % en plus d'un contenant standard (revêtement résines époxydes contenant du BPA).	Résine utilisée par Edenfood, et développée par la société américaine Ball Corporation - USA : conserves de haricots secs, haricots frits, chilis, et mélanges haricots et riz.
Résine époxyde recouverte d'une couche de polyester (Green Century Capital Management, 2009).	Pourrait permettre de réduire la migration de BPA dans les aliments jusqu'à 95 %	- Les polymères ont tendance à s'hydrolyser, en particulier avec des aliments agressifs. - Utilisé uniquement avec des aliments non acides.		Développé au Japon.
Résine base Polyester	De bons résultats en termes de performance de conservation des aliments sont attendus pour cette année, d'après le responsable du développement packaging du groupe Carrefour.	D'après une autre source, la résine serait trop rigide pour l'application boîte de conserves, et beaucoup trop chère		Fabriqué par Huntsman Chemicals et développé en partenariat avec Arcelor.
Novolac Glycidyl éthers (NOGE)				
Résine époxyde cycloaliphatique				
Résines époxydes d'uréthane modifié.				
Résines époxydes de caoutchouc modifié.				

BISPHENOLS F ET S (ET AUTRES)

Produits de substitutions	Avantages	Inconvénients	Coûts*	Exemple de producteurs - produits (non exhaustif)
Résine époxyde à base d'isosorbide Des tests sont en cours pour déterminer si cette résine époxyde est compatible avec les applications conserves alimentaires.	<ul style="list-style-type: none"> - L'isosorbide est un matériau à base d'amidon de maïs et blé pouvant se substituer aux bisphénols pour la fabrication de résine époxyde thermodurcissable. - Le prépolymère utilisé est constitué de chaînes carbonées cycloaliphatiques, et non aromatiques. - L'isosorbide a été agréé contact alimentaire par l'EFSA. 	<ul style="list-style-type: none"> - Controverses sur la durabilité de résines basées sur le maïs. - La résine obtenue ne présenterait pas une résistance thermique similaire à celle à base de BPA, à cause de sa base cycloaliphatique (le BPA est aromatique) 	Prix compétitif	Roquette - France ADM - USA Utilisé aujourd'hui dans les produits à usage pharmaceutiques
Résine époxyde à base de polyphénols (tanins) (InfoChimie-Magazine, 2010) Le monomère utilisé est la catéchine (2-(3,4-dihydroxyphenyl)chromane-3,5,7-triol), polyphénol issu de tanins.	<ul style="list-style-type: none"> - Les résines obtenues à partir des composés naturels fonctionnalisés possèderaient des propriétés thermiques et mécaniques comparables aux résines époxydes classiques. - Ces polyphénols sont extraits des coproduits des industries viticole et sylvicole. 	Peu de recul : le brevet a été déposé par le laboratoire en 2010. Les essais industriels sur les conserves et canettes vont commencer bientôt.	Prix supérieur à une boîte de conserve classique, mais encore acceptable par les consommateurs.	Essais vont débiter chez Valspar (fabricant de boîtes de conserves et canettes).

* Pour comparaison, le prix de résines époxydes est entre 1,8 et 4,1 euro/kg.

Tableau 11. Matériaux alternatifs permettant de se passer des résines époxydes pour les revêtements de canettes et boîtes de conserve, d'après INERIS (2012).

Produits de substitutions	Avantages	Inconvénients	Coûts*	Exemple de producteurs - produits (non exhaustif)
Polyéthylène téréphtalate (PET)		Extensibilité du revêtement non connue.	<ul style="list-style-type: none"> - Prix du PET recyclé entre 0,6 et 1 euro/kg. - Prix du PET non recyclé entre 1,1 et 2,4 euro/kg. 	Développé au Japon.

BISPHENOLS F ET S (ET AUTRES)

Produits de substitutions	Avantages	Inconvénients	Coûts*	Exemple de producteurs - produits (non exhaustif)
Polyacrylates		<ul style="list-style-type: none"> - Les monomères acrylates sont classés : N, R51/53. - Les monomères suivants des polyacrylates (esters monoalkyles ou monoaryle ou monoalkylaryle d'acide acrylique) sont classés : Xi, R36/37/38. - Possibles migrations de monomères vers le contenu. 		
<p>Polyester DAREX (63148-69-6) (Green Century Capital Management, 2009)</p>	<p>Les polymères ne sont pas classés comme dangereux.</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Les polymères ont tendance à s'hydrolyser, en particulier avec alimentation agressive. - Utilisé uniquement avec des aliments non acides. 	<p>Prix du polymère entre 2,2 et 3,2 euro/kg.</p>	<p>Développé au Japon.</p>
Polykoat®	<ul style="list-style-type: none"> - Matériau à base de plusieurs couches, dont la couche intérieure est un polyester thermoplastique. - Sans BPA, sans COV. - Sa fabrication consomme 50 % d'énergie en moins qu'une résine époxy et son coût de production est moindre (selon fabricant). - les performances sont comparables aux époxy (à confirmer pour les aliments acides). 	<p>La couche intérieure polyester risque de poser un problème d'hydrolyse avec alimentation acide.</p>		<p>Fabricant : Design Analysis.</p>

BISPHENOLS F ET S (ET AUTRES)

Produits de substitutions	Avantages	Inconvénients	Coûts*	Exemple de producteurs - produits (non exhaustif)
Polypropylène carbonate (PPC)	<ul style="list-style-type: none"> - La production emploie du CO₂ en le séquestrant (40 % de CO₂ en poids dans la plastique). - Les substances de base ne sont pas uniquement de source fossile. - Peut être utilisé pour fabriquer des plastiques biodégradables. - Les tests laboratoire sont concluants. Les tests chez DSM (un fabricant de résine époxydes) et chez leurs clients ont prouvé la faisabilité. Après finalisation du produit, ils espèrent que les applications boîtes de conserves seront prochainement commercialisables en 2012. - devrait être compatible avec toute sorte d'aliments. 	<ul style="list-style-type: none"> - Peu de recul : les tests sur conserves (notamment résistance à la stérilisation, tenue des aliments de divers types) doivent s'étaler sur plusieurs années. - L'agrément contact alimentaire n'a pas encore été obtenu car le produit n'est pas encore finalisé, mais cela ne devrait pas poser de problème selon Novomer. 		<ul style="list-style-type: none"> - Protection des boîtes de conserves et canettes de boissons. - Développé et produit par Novomer aux USA, en partenariat avec DSM (fabricant de résines).

* Pour comparaison, le prix de résines époxydes est entre 1,8 et 4,1 euro/kg.

De façon générale, il semble qu'il existe des possibilités pour substituer les résines époxy. Néanmoins, à ce jour, il ne semble qu'une de ces solutions puisse être compatible avec l'ensemble des usages actuels des résines époxy.

Le Tableau 12 présente les alternatives spécifiques aux résines époxy pour les emballages longue conservation.

BISPHENOLS F ET S (ET AUTRES)

Tableau 12. Alternatives aux résines époxy dans les boîtes de conserves : autres emballages de longue conservation, d'après INERIS (2012).

Produits de substitutions	Avantages	Inconvénients	Coûts*	Exemple de producteurs - produits (non exhaustif)
<p>Brique alimentaire :</p> <ul style="list-style-type: none"> - aliments solides (Tetra Recart®, Combisafe®): 25% polypropylène (PP) + 2% aluminium + 73 % de carton. - aliments liquides : 20% Low Density Polyéthylène (LDPE) + 4% aluminium + 70% carton. 	<ul style="list-style-type: none"> - Aliments conservés à l'abri de la lumière. - Durée de conservation : 2 ans. - Convient aux aliments à haute acidité. - Ces emballages ont une empreinte carbone moins élevée que les autres matériaux, mais leur taux de recyclage est plus faible (en amélioration). <ul style="list-style-type: none"> - Emballages Tetra Recart® et Combisafe® résistent aux procédés de stérilisation. 	<ul style="list-style-type: none"> - Très difficile à recycler de par les différentes couches de matériaux utilisés. - Contient de l'aluminium (en cours d'essais de substitution, mais difficile). - La taille maximale aujourd'hui possible pour Tetra Recart® est de 500 mL, pour des raisons de contraintes liées au procédé de stérilisation (amélioration possible) ; et 1 L pour Combisafe®. - Nécessité d'installer une ligne spécifique de conditionnement, qu'il faudra amortir. 	<p>Prix en rayon similaire à celui d'une conserve classique.</p>	<p>TETRA PAK , Groupe SIG Combibloc</p>
<p>Doypack® (Sachets « fraîcheur » multicouche : couche PET extérieure + feuille aluminium+couche PE ou PP intérieure)</p>	<p>Facilités de logistique de l'emballage vide</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Le rythme de conditionnement étant très lent, le produit final est beaucoup plus cher qu'une conserve classique. - Prix élevé, serait destiné à la restauration en priorité, ou peut être proposé pour des conserves haut de gamme (mais peu de demandes aujourd'hui). - Nécessité d'installer une ligne spécifique de conditionnement, qu'il faudra amortir. 	<p>Le produit final est beaucoup plus cher qu'une conserve classique (exemple de la carotte : Conserve en acier 0,99 €, Poche sous vide 2,45 €).</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Sachet fraîcheur fruits et légumes appertisés stérilisation douce (Bonduelle : plastique à l'extérieur, aluminium à l'intérieur), DLUO 2 ans à température ambiante. - Appertisation sous vide en sachets aluminisés (Gilles Contres), DLUO 3 ans. - Saumon appertisé Seabear. - Thon appertisé StarKist. - Sardines appertisées Mega. - Producteurs de Doypack® : Daklapack, Amcor...)

BISPHEOLS F ET S (ET AUTRES)

Produits de substitutions	Avantages	Inconvénients	Coûts*	Exemple de producteurs - produits (non exhaustif)
Verre	<ul style="list-style-type: none"> - Recyclable. - Inertie chimique. - Résiste aux aliments acides. - Pour éviter la photo-oxxydation des aliments, un verre couleur ambrée est utilisé (pour les tomates par exemple). Ceci permet de préserver la qualité gustative, les nutriments et les couleurs. 	<ul style="list-style-type: none"> - Coût du recyclage, énergie importante pour la refonte du verre. - Coût du transport du fait de la densité du verre (énergie utilisée pour le transport). - Sécurité (cassable). - Le couvercle métallique ou le bouchon sont revêtus d'une couche de résine époxyde (contenant du BPA). Eden Foods utilise toutefois une résine époxyde isolée de l'aliment avec un film PVC sans BPA. - Le verre ambré est plus difficile à se procurer que le verre incolore, et il est plus cher. 		Eden Foods (verre ambré) pour les conserves de tomates bios - USA.
Boite en aluminium	<ul style="list-style-type: none"> - Boite à ouverture pelable en aluminium thermoscellé. 			Principalement utilisé aujourd'hui pour les produits nomades.
Pot en PET	<ul style="list-style-type: none"> - Facilités de logistique par rapport au verre. - Incassable et moins lourd que le verre. 	<ul style="list-style-type: none"> - En test chez un fournisseur de Carrefour pour remplacer les pots de confiture en verre : le produit n'est pas encore au point. 		En test chez Carrefour

Il existe des alternatives aux résines époxy dans les boîtes de conserve, néanmoins toutes ces alternatives présentent des inconvénients importants.

L'INERIS a également mis en place un site internet dédié à l'accompagnement à la substitution du bisphénol A (SNA-BPA). Ce site publie sous diverses formes des informations issues du monde industriel notamment des solutions de substitution au BPA (<http://www.ineris.fr/substitution-bpa/>). Cette source d'informations peut ainsi permettre d'identifier des pistes de substances et/ou de matériaux susceptibles de se substituer aux résines époxy composées de bisphénols (néanmoins, la faisabilité technique de la transposition des alternatives au BPA à la substitution d'autres bisphénols ne peut être garantie et devra donc être étudiée au cas par cas).

BISPHENOLS F ET S (ET AUTRES)

5.2.3 PAPIER THERMIQUE

Un programme de substitution des bisphénols dans les papiers thermiques (principalement axé sur la substitution du BPA) a été engagé aux USA, avec la collaboration des industriels impliqués dans la formulation des revêtements et des papetiers (US EPA, 2014). Certains d'entre eux affirment avoir déjà substitué le BPA dans leurs papiers.

Un certain nombre de molécules ou familles de molécules candidates ont été identifiés (dont d'autres bisphénols), d'un point de vue de la faisabilité technique. Les alternatives ont été classées en deux catégories, d'après les retours des industriels selon leur probable efficacité.

BISPHENOLS F ET S (ET AUTRES)

Tableau 13. Alternatives aux bisphénols F et S dans les papiers thermiques, d'après US EPA (2014) et INERIS (2013).

Noms du substitut potentiel	Numéro CAS	Efficacité
bisphénol C (*)	79-97-0	Probable
methyl bis(4-hydroxyphenyl)acetate (MBHA) (*)	5129-00-0	Probable
4,4'-isopropylidenebis(2-phenylpheno) (bis-OPP-4) (*)	24038-68-4	Probable
bisphénol AP (*)	1571-75-1	Probable
benzyl 4-hydroxy-benzoate	94-18-8	Probable
2,4-BPS (*)	5397-34-2	Probable
bis-(3-allyl-4-hydroxyphenyl) sulfone (TGSA) (*)	41481-66-7	Probable
phenol,4-[[4-(2-propen-1-yloxy)phenyl]sulfonyl] (BPS-MAE) (*)	97042-18-7	Probable
BPS-MPE (*)	63134-33-4	Probable
4-Hydroxy-4'-isopropoxydiphenylsulfone (D8 aussi appelé BPSIP)	95235-30-6	Probable
phenol, 4,4'-sulfonylbis-, polymer with 1,1'-oxybis[2-chloroethane] (D90)	191680-83-8	Probable
1,7-bis(4-Hydroxyphenylthio)-3,5-dioxaheptane (DD-70)	93589-69-6	Probable
N-(p-toluenesulfonyl)-N'-(3-p-toluensulfonylphenyl) uree (Pergafast 201)	232938-43-1	Probable
Urea Urethan Compound (UU)	321860-75-7	Probable
4,4'-bis(N-carbamoyl-4-methylbenzenesulfonamide)diphenylmethane	151882-81-4	Probable
4-tert-butylphénol	98-54-4	Peu probable
p-phenylphenol	92-69-3	Peu probable
4,4'-thiodiphenol (*)	2664-63-3	Peu probable
ethyl-p-hydroxybenzoate,ethylparaben	120-47-8	Peu probable
dimethyl-4-hydroxyphthalate (DMP-OH)	22479-95-4	Peu probable
N-(aminocarbonyl)-4-methylbenzenesulphonamide	1694-06-0	Peu probable
p-octadecylphosphonic acid	4724-47-4	Peu probable
acide benzoïque	65-85-0	Peu probable
octadecanoic acid	57-11-4	Peu probable
ethanedioic acid	144-62-7	Peu probable
boric acid	11113-50-1	Peu probable
benzoic acid, 3,4,5-trihydroxy-	149-91-7	Peu probable

(*) Substance faisant partie de la famille des bisphénols.

Parmi les différents substitués identifiés au bisphénol A dans les papiers thermiques :

- plusieurs font partie de la famille des bisphénols ;
- d'autre ne font pas appel à des substances bisphénolées.

BISPHENOLS F ET S (ET AUTRES)

D'après l'INERIS (2013), plusieurs industriels ont ou envisagent de remplacer le bisphénol A dans leur papier thermique. Les substituts possibles cités sont le bisphénol S, le D8 (aussi appelé BPSIP), le D90, le Pergafast 201 et l'UU.

Le Tableau 14 ci-après présente les prix de certaines substances utilisées dans les papiers thermiques.

Tableau 14. Prix minimum, maximum et moyen de substances utilisées dans les papiers thermiques, d'après INERIS (2013).

Substance	Prix minimum (€/t)	Prix maximum (€/t)	Prix moyen (€/t)
bisphénol A	1,535	2,800	2,123
bisphénol S	2,920	4,200	3,583
D8	11,390	15,104	12,938
Pergafast 201	30,000	30,000	30,000

Le Tableau 15 ci-après présente des écarts des prix entre des papiers thermiques avec et sans bisphénol A, en tenant compte du grammage du papier, de la concentration en bisphénol A et ses substituts, du prix du bisphénol A et de ses substituts et du prix du papier thermique. Ce tableau présente ainsi ces comparaisons en termes de différences de coûts exprimés en pourcentage (0 % correspondant à un coût du papier thermique identique à celui du papier thermique à base de bisphénol A).

Tableau 15. Différence de prix entre des papiers thermiques avec BPA et sans BPA, d'après INERIS (2013).

Substitut	Coût minimum (%)	Coût maximum (%)	Coût médian (%)
bisphénol S	0	23	2
D8	6	105	15
Pergafast 201	18	219	39

Le coût du papier thermique avec du bisphénol S serait proche de celui du papier thermique avec du bisphénol A pour le coût médian. Respectivement, pour le D8 (aussi appelé BPSIP) et le Pergafast 201, l'augmentation serait d'environ 15 et 40 %, pour les coûts médians.

BISPHENOLS F ET S (ET AUTRES)

D'après l'INERIS (2013), une autre alternative est la substitution des papiers thermiques ; néanmoins les alternatives envisagées présentent des inconvénients :

- les imprimantes à transfert thermiques, qui incluent un coût supplémentaire dû au film de transfert ;
- les imprimantes matricielles, qui sont lentes, moins fiables et plus chères que l'impression thermique ;
- les technologies sans impression comme l'envoi du ticket de caisse sur le Smartphone, qui nécessite l'obligation d'être équipé d'un tel appareil et ne semble donc pas facilement généralisable ;
- les solutions de paiement alternatif comme à Strasbourg où les tickets de transport peuvent être payés et contrôlés par le téléphone portable qui présentent le même défaut que précédemment.

L'INERIS a également mis en place un site internet dédié à l'accompagnement à la substitution du bisphénol A (SNA-BPA). Ce site publie sous diverses formes des informations issues du monde industriel notamment des solutions de substitution au BPA (<http://www.ineris.fr/substitution-bpa/>). Cette source d'informations peut ainsi permettre d'identifier des pistes de substances susceptibles de se substituer aux bisphénols dans les révélateurs thermiques (néanmoins, la faisabilité technique de la transposition des alternatives au BPA à la substitution d'autres bisphénols ne peut être garantie et devra donc être étudiée au cas par cas).

BISPHENOLS F ET S (ET AUTRES)

6 CONCLUSION

Les bisphénols F et S sont des composés organiques aromatiques de la famille des alkylphénols. Le bisphénol F est produit par condensation du phénol avec le formaldéhyde. Le bisphénol S est produit soit par chlorosulfonation du phénol par l'acide chlorosulfonique ou par réaction du phénol avec l'acide sulfurique.

Le bisphénol F est utilisé dans les résines époxy et les papiers thermiques, le bisphénol S dans les résines époxy, le polycarbonate, le polyéthersulfone, les papiers thermiques, les résines phénoliques et les résine polyesters. Ces deux bisphénols peuvent entrer dans la composition des emballages alimentaires : canettes, boîtes de conserves, bouteilles, biberons. Ils sont aussi utilisé dans l'électricité et électronique, l'automobile, l'optique, les appareils médicaux, les papiers et notamment les papiers thermiques.

D'après nos estimations, il semblerait que les principaux rejets aient lieu vers l'air et les eaux. Les études réalisées montrent que les bisphénols F et S sont très fréquemment trouvés dans les effluents aqueux, ainsi que dans les poussières des habitations. Néanmoins, rares sont les mesures qui ont été réalisées en France et/ou en Europe.

Lors de cette étude, il n'a pas été identifié de données portant sur la viabilité économique des substituts possibles aux bisphénols F. Néanmoins, certaines informations économiques tendant à démontrer la possibilité de remplacer le BPS dans les papiers thermiques et les matériaux potentiellement à base de cette substance (notamment les résines époxy et les polycarbonates) par une alternative présentant un renchérissement faible à modéré du produit final.

De façon plus générale, du fait de la proximité des principaux usages des BPF et BPS avec ceux du BPA, il apparait que la plupart des substances alternatives au BPA ainsi que la plupart des matériaux alternatifs aux matériaux à base de BPA peuvent être considérés comme des substances alternatives satisfaisantes aux bisphénols F et S et/ou aux matériaux à base de BPF et BPS.

Néanmoins, lors de cette étude, il n'a pas été possible d'identifier d'alternative aux quelques rares usages spécifiques des BPF et BPS.

Il existe enfin un grand nombre d'autres Bisphénols, dont certains (bisphénols Z et TMC notamment) trouvent des applications dans les résines epoxy, les polycarbonates, ou encore les résines benzoxazines.

BISPHENOLS F ET S (ET AUTRES)

7 REFERENCE

7.1 SITES INTERNET CONSULTÉS

ARIA : Analyse, Recherche et Informations sur les Accidents

<http://www.aria.developpement-durable.gouv.fr/>

Commission européenne

<http://eur-lex.europa.eu/legal-content/FR/TXT/PDF/?uri=CELEX:52001DC0262&rid=1>

ECHA : European Chemicals Agency

<http://echa.europa.eu/web/guest/information-on-chemicals/cl-inventory-database>

ESIS : European chemical Substances Information System

<http://esis.jrc.ec.europa.eu/index.php?PGM=hpv>

HSDB : Hazardous Substances Data Bank

<http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search/r?dbs+hsdb:@term+@rn+@rel+620-92-8>

<http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search/r?dbs+hsdb:@term+@rn+@rel+80-09-1>

INERIS Aida

<http://www.ineris.fr/aida/>

INERIS RSDE

<http://www.ineris.fr/rsde/>

Ministère de l'écologie, du développement durable et de l'énergie

http://www.developpement-durable.gouv.fr/IMG/pdf/plan_micropolluants_dv.pdf

OSPAR

http://www.ospar.org/content/content.asp?menu=30950304450153_000000_000000

BISPHENOLS F ET S (ET AUTRES)

7.2 BIBLIOGRAPHIE

ANSES (2014). Annex XV Restriction Report, Proposal for a restriction, Substance name(s) : 4.4'-isopropylidenediphenol (bisphenol A; BPA).

ANSES (2013a). Evaluation des risques liés au Bisphénol A pour la santé humaine et aux données toxicologiques et d'usage des bisphénols S, F, M, B, AP, AF, et BADGE, rapport d'étude téléchargeable à partir de : <https://www.anses.fr/sites/default/files/documents/CHIM2009sa0331Ra-0.pdf>.

ANSES (2013b). Substances reprotoxiques et perturbateurs endocriniens - Composés de la famille des bisphénols : bisphénols M, S, B, AP, AF, F et BADGE, rapport d'étude téléchargeable à partir de : <http://www.anses.fr/fr/documents/CHIM2009sa0331Ra-1.pdf>.

ANSES (2013c). Substitution du bisphénol A, rapport d'étude téléchargeable à partir de : <http://www.anses.fr/fr/documents/CHIM2009sa0331Ra-3.pdf>.

BAYER (2014), Optical properties of Makrolon® and Apec® for non-imaging optics.

Cao G, He R., Cai R. et Liu J (2013). Photolysis of bisphenol S in aqueous solutions and the effects of different surfactants. *Reac Kinet Mech Cat* (2013) 109:259-271.

Changkhamchom, S., Sirivat, A. (2010). Synthesis and properties of sulfonated poly(ether ketone ether sulfone) (S-PEKES) via bisphenol S: effect of sulfonation. *Polym. Bull.* (2010) 65:265-281.

Chemicalland (2012). Bisphenol S, cité par l'ANSES (2013b).

Danish E.P.A. (2013). Background for national legislation on bisphenol A (BPA) in EU and EFTA countries . In Press.

Fromme H., Küchler T., Otto T., Pilz K., Müller J., Wenzel A. (2002). Occurrence of phthalates and bisphenol A and F in the environment. *Water Research.* 36 : 1429-1438

Gallart-Ayala H., et al. (2011). Analysis of bisphenols in soft drinks by on-line solid phase extraction fast liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta.* 683:227-233.

Goodson A, et al. (2002). Survey of bisphenol A and bisphenol F in canned foods. *Food Additive and Contaminants.* 19(8):796-802.

Ike M, et al. (2006). Biodegradation of a variety of bisphenols under aerobic and anaerobic conditions. *Water Sci Technol.* 53:153-159.

INERIS (2013). Survey of the use of bisphenol A (BPA) in thermal papers and its alternatives in the European Union, INERIS-DRC-13-136308-10844A.

INERIS (2012). Données technico-économiques sur les substances chimiques en France : Bisphénol A, INERIS -DRC-10-102861-01251A.

BISPHENOLS F ET S (ET AUTRES)

INERIS (2011). Identification d'actions de réduction des usages pour le Bisphénol A (BPA) : Focus sur les articles en contact avec les aliments (notamment pour les enfants, hors biberons). INERIS - DRC-11-115721-08982A, rapport d'étude téléchargeable à partir de : <http://www.ineris.fr/substitution-bpa/sites/default/files/documents/rapport%20substitution%20BPA.pdf>.

INRS (2013). Fiche toxicologique FT 297 Bisphénol S.

INRS (2012). Valeurs limites d'exposition professionnelle aux agents chimiques en France.

Jeffs J. (2011). Bisphenol-free tickets - Länstrafiken Jämtland - Market analysis. ed SSC Jegrelius.

Jordáková I. et al. (2003). Determination of bisphenol A, bisphenol F, bisphenol A diglycidyl ether and bisphenol F diglycidyl ether migrated from food cans using gas chromatography-mass spectrometry. Czech J Food Sci. 21: 85-90.

Liao C., et al. (2012a). Bisphenol S, a new bisphenol analogue, in paper products and currency bills and its association with bisphenol A residues. Environ. Sci. Technol. 46 (12):6515-6522.

Liao C., et al. (2012b). Occurrence of eight bisphenol analogues in indoor dust from the United States and several Asian countries: Implications for human exposure. Environ. Sci. Technol. 46(16):9138-9145.

Lotti N., Colonna M., Fiorini M., Finelli L. et Berti C. (2011). Poly(butylene terephthalate) modified with ethoxylated bisphenol S with increased glass transition temperature and improved thermal stability. Polymer 52 (2011) 904-911.

OEHHA (2012). P,p'-Bisphenols and Diglycidyl Ethers of p,p'-Bisphenols, à partir de <http://oehha.ca.gov/multimedia/biomon/pdf/110812Bisphenols.pdf>.

REHAU, (2013), RAU-PCHT Polycarbonate, Material Safety Datasheet, <http://www.rehau.com/download/765692/materialmerkbblatt-rau-pcht-en.pdf>.

SIAP (2013). SIDS INITIAL ASSESSMENT PROFILE, à partir de <http://webnet.oecd.org/Hpv/UI/handler.axd?id=f39d746b-5bda-4653-8afa-aff7abf87cd1>.

Simoneau C., et al. (2011). Comparison of migration from polyethersulphone and polycarbonate baby bottles. Food Additives & Contaminants: Part A: Chemistry, Analysis, Control, Exposure & Risk Assessment. 28(12):1763-1768.

US EPA (2014). Bisphenol A alternatives in thermal paper; à partir de <http://www.epa.gov/dfepubs/projects/bpa/bpa-report-complete.pdf>.

US EPA (2012). BPA Alternatives in Thermal Paper Partnership - Design for the Environment; à partir de <http://www.epa.gov/dfepubs/projects/bpa/index.htm>.

BISPHENOLS F ET S (ET AUTRES)

Viñas P. et *al.* (2010). Comparison of two derivatization-based methods for solid-phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometric determination of bisphenol A, bisphenol S and biphenol migrated from food cans. *Anal Bioanal Chem.* 397:115-125.