|  |
| --- |
| RAPPORT D’ÉTUDE  N° DRC-15-142535-00175A |
| Possibilité technique et faisabilité économique de la substitution du Tétra Bromo Bisphénol A |

**Possibilité technique et faisabilité économique de la substitution du Tétra Bromo Bisphénol A**

EDEN/DECI/DRC

INERIS

Verneuil En Halatte Oise

Client *(ministère, industriel, collectivités locales)* : MEDDE, DGPR

Liste des personnes ayant participé à l’étude :

Anne-Christine LE GALL, Jean-Marc BRIGNON

**PRÉAMBULE**

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

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

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

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

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

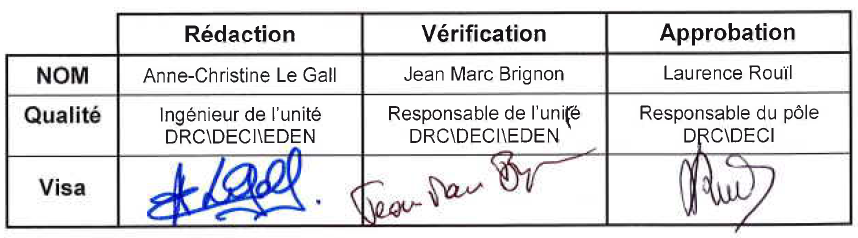


table des MATIÈRES

1. RESUME 5

2. introduction et generalites 7

2.1 Définition et caractéristiques chimiques 7

2.2 Réglementations 9

2.2.1 France et Europe 9

2.2.2 En dehors de l’Union Européenne 9

2.3 Classification et étiquetage 10

3. Production et utilisations 10

3.1 Production et vente 10

3.2 Secteurs d’utilisation 12

3.2.1 Retardateur de flamme 12

3.2.2 Intermédiaire de synthèse d’autres retardateurs de flamme 16

4. Substituts au TBBPA (et ses composés) 16

4.1 Les substituts commercialises 16

4.2 Les substituts emergents ou peu documentes 25

5. ANALYSE ECONOMIQUE DE LA substitution 27

6. CONCLUSION 29

7. Liste des Abbréviations 30

8. Bibliographie 31

9. Entretiens avec des experts 34

# RESUME

Le tetra-bromo bisphénol A (TBBPA) est une substance de la famille des Bisphénols[[1]](#footnote-1) utilisée comme réactif ou retardateur de flamme dans les plastiques

Le TBBPA figure parmi les retardateurs de flamme bromés les plus largement produits (parmi le grand nombre, de l’ordre de la centaine, de retardateurs de flamme bromés existant), en raison de sa facilité de mise en œuvre et de son prix attractif. Il est produit aux Etats Unis, en Chine, en Israël, au Japon et en Jordanie

Lorsqu’il est utilisé comme retardateur **réactif**, le TBBPA est modifié dans la résine et y est lié par des liens chimiques. Les deux principales applications (représentant ensemble 70% à 90% des volumes mondiaux de TBBPA) sont :

* Les résines époxy constitutives des circuits imprimés (90% des circuits répondant à la norme FR-4[[2]](#footnote-2) font appel au TBBPA).
* Les résines époxy utilisées pour encapsuler certains éléments électroniques des circuits imprimés.

Le TBBPA est aussi utilisé marginalement comme réactif dans d‘autres plastiques et résines.

Comme retardateur **additif**, le TBBPA est surtout utilisé dans le plastique ABS (acrylonitrile butadiène-styrène) dans le secteur électrique/électronique.

Le recensement des solutions de substitution montre l’existence d’un nombre significatif d’alternatives potentielles, ce qui explique que les volumes de TBBPA utilisés dans l’UE soient en baisse depuis le début des années 2000.

**Pour les résines époxy dans les dispositifs électroniques**, qui sont la principale application du TBBPA :

1. Le principal substitut (DOPO) aurait pénétré environ 20% du marché. Toutefois, le TBBPA reste largement employé, et son remplacement pourrait poser des difficultés techniques, notamment pour des applications exigeantes (aéronautique, militaire). Il est possible qu’en cas de restriction d’usage du TBPPA, certains de ses dérivés, actuellement limités à des marchés de niche, deviennent des alternatives. Il pourrait alors être judicieux d’inclure ces dérivés dans la restriction
2. Le coût de substitution pourrait provenir autant des tests et reformulations parfois nécessaires que du prix légèrement supérieur des substituts. La part du coût de substitution attribuable à la différence de prix est très incertaine mais semble inférieure au million d’euros par an. Une estimation du ratio coût/efficacité d’une restriction du TBBPA pour ce marché (entre 6 600 et 60 000 €/ kg non émis) et sa comparaison avec celui utilisé pour décision récente de l’ECHA pour un autre retardateur de flamme bromé (HBCDD) semble indiquer que l’interdiction de ce composé ne serait pas forcément justifiée d’un point de vue socio-économique, basé sur l’approche coût/efficacité.

**Pour l’ABS**, il semble que la substitution par des substances non bromées soit plus difficile, car il faut pouvoir utiliser des plastiques alternatifs (mélanges PC/ABS PPE/PS). Néanmoins, plusieurs fabricants de téléviseurs ont déjà banni les retardateurs de flamme bromés (cf Lassen, 2006).

# introduction et generalites

## Définition et caractéristiques chimiques

Le tetra-bromo bisphénol A (TBBPA) est une substance de la famille des Bisphénols[[3]](#footnote-3) utilisée comme réactif ou retardateur de flamme dans les plastiques (résines époxy et polycarbonates, en particulier l’ABS (acrylonitrile-butadiene-styrene))(EU, 2008), les circuits imprimés et les équipements électroniques (EU, 2006),dans les fluides utilisés pour éteindre les feux, dans les fluides hydrauliques[[4]](#footnote-4) (Commission Européenne, 2003 ; ICIS, 2009).

Certains dérivés du TBBPA sont également utilisés comme retardateurs de flamme.

Selon Environnement Canada, en conditions anaérobies, le TBBPA se dégrade en Bisphenol A (Environnement Canada, 2013a).

Tableau 1. Caractéristiques générales du Tetra Bromo Bisphenol A et de quelques dérivés utilisés comme retardateurs de flamme.

| **Substances chimiques** | **N°CAS** | **N°EINECS** | **Synonymes** | **Formes physiques** |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Tetra bromo bisphenol A  **C15H12Br4O2** | **79-94-7** | **201-236-9** | [2,2',6,6'-tetrabromo-4,4'-isopropylidenediphenol](http://apps.echa.europa.eu/registered/data/dossiers/DISS-9d928727-4180-409d-e044-00144f67d249/AGGR-f8e29d85-19c3-4dd6-9cac-ba2d092364e6_DISS-9d928727-4180-409d-e044-00144f67d249.html)  2,2-bis(3,5-dibromo-4-hydroxyphenyl) propane  **2,2′,6,6′-tetrabromobisphenol A**  **2,2-Bis(3,5-dibromo-4-hydroxyphenyl) propane**  3,3’,5,5’-tetrabromobisphenol-A  4,4’-isopropylidene-bis(2,6-dibromophenol) phenol  **4,4′-Isopropylidenebis (2,6-dibromophenol)**  4,4’-isopropylidinebis, (dibromo-) phenol  **4,4’-(1-methylethylidene)bis (2,6-dibromo-)**  **4,4'-propane-2,2-diylbis(2,6-dibromophenol)**  **tetrabromodihydroxy diphenylpropane**  **TBBA**  **TBBP-A**  **Tetrabromodian**  **Noms commerciaux :**  **BA-59P**  **FR-1524**  **F-2016**  **F-2400**  **F-2400E**  **Fire Guard FG2000**  **Firemaster BP 4A**  **Saytex RB-100** | Poudre cristalline à 20°C |
| *Polymère basé sur le TBBPA* | **68928-70-1** |  | **Tetrabromobisphenol A – oligomère carboné**  **Great Lakes BC-52**  **Great Lakes BC-58HP** |  |
| *Tetrabromobisphenol A bis (2,3-dibromopropyl ether)* | **21850-44-2** |  | **Saytex® HP 800 A**  **PE-68**  **FR-720**  **403AF (HIPS avec ce retardateur incorporé)** |  |
| *O,O*-bis(2-hydroxyéthyl)TBBPA | **4162-45-2** |  | **4,4'-Isopropylidenebis[2-(2,6-dibromophénoxy) éthanol]** |  |
| *O,O*-bis(prop-2-èn-1-yl)TBBPA | **25327-89-3** |  | **1,1'-Isopropylidènebis[4-(allyloxy)-3,5- dibromobenzène]** |  |
| TBBPA Diglycidyl ether | **3072-84-2** |  | **FR 2016, FR 2100, FR 2400** |  |

## Réglementations

### France et Europe

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

Le TBBPA est enregistré sous REACH depuis octobre 2010.

Le TBBPA est parmi les 4 substances ou famille de substances listées en priorité 2 sous la Directive RoHS2 qui limite l’utilisation de certaines substances dangereuses dans les équipements électriques et électroniques (EU, 2011; Gensch et al., 2014; Tesar et al., 2014).

La Directive DEEE 2012/19/UE (2012b) impose le recyclage sélectif des équipements électriques et électroniques contenant des composés visés par la directive 2011/65/UE (Anses, 2014). La Directive DEEE (2012/19/UE,2012a) définit les conditions de tri et de recyclage des différents plastiques y compris ceux contenant du TBBPA.

Le TBBPA ne peut être utilisé en France dans la fabrication des matériaux en contact avec l’eau destinée ou en contact avec des aliments pour la consommation humaine (Règlement européen n°10/2011, Anses, 2014).

Le TBBPA est une « substance indésirable » selon l’EPA Danois. Pour cette raison, il est conseillé aux industries d’en limiter ou d’en supprimer l’utilisation (Environnement Canada, 2013a).

En tant que retardateur de flamme bromé, le TBBPA est couvert par la Convention OSPAR (2012b; et BSEF, 2012) dont il est une substance prioritaire. Le but de cette Convention est d’atteindre des niveaux proches de 0 dans l’espace maritime qu’elle couvre pour les substances dangereuses synthétiques d’origine humaine. Dans ce but, des efforts doivent être réalisés pour cesser les rejets de ces substances d’ici 2020.

### En dehors de l’Union Européenne

Au Canada, une étude préalable réalisée dans le cadre de la loi canadienne sur la protection de l’environnement (LCPE, 1999, http://www.canlii.org/fr/ca/legis/lois/lc-1999-c-33/derniere/lc-1999-c-33.html) a conclu que le TBBPA répond aux critères de persistance mais pas aux critères de bioaccumulation du règlement sur la persistance et la bioaccumulation (Canada, 2000, http://laws-lois.justice.gc.ca/fra/reglements/DORS-2000-107/page-1.html). La conclusion a été identique au niveau de la Commission OSPAR (2011).

Cette étude a également conclu que le TBBPA pénètre dans l’environnement à des concentrations ou dans des conditions qui peuvent avoir un effet nocif (immédiat ou à long terme) sur l’environnement mais pas sur la santé humaine (Environnement Canada, 2013a).

Suite à l’étude préalable, une enquête a été menée au Canada pour évaluer la faisabilité des réductions d’émissions. Suite à cette enquête, il est envisagé de mettre en place des mesures de gestion des risques, mais le processus de décision est encore en cours.

## Classification et étiquetage

Dans le cadre du Règlement CLP, le TBBPA a été classé H400 (Toxicité aigue chronique pour les milieux aquatiques) et H401 (Toxicité chronique pour les milieux aquatiques).

# Production et utilisations

## Production et vente

Le TBBPA figure parmi les retardateurs de flamme bromés les plus largement produits (parmi les 75 retardateurs de flamme bromés existant), en raison de sa facilité de mise en œuvre et de son prix attractif. Il est produit aux Etats Unis, en Chine, en Israël, au Japon et en Jordanie (OSPAR, 2011). Sa production qui utilisait du Bisphenol A en tant que monomère a été arrêtée en 2000 dans l’Union Européenne (Commission Européenne, 2003).

La consommation de TBBPA était en 1999 de l’ordre de :

* 21 600 tonnes/an aux États Unis,
* 13 800 tonnes/an en Europe,
* 85 900 tonnes/an en Asie.

La consommation totale dans le monde était donc au moins égale à 121 300 tonnes/an à la fin des années 90 (EU, 2006). Selon Environnement Canada, la production mondiale de TBBPA était de l’ordre de 120 000T en 2001, 170 000 T en 2004 (Environnement Canada, 2013b). Une augmentation de production de 8 à 9% par an était attendue entre 1998 et 2004 alors que cette augmentation a été de 19% entre 1992 et 1998 (EFSA Panel on Contaminants in the Food Chain (CONTAM), 2011; EU, 2006).

Aux USA, il y aurait 19 sites où le TBBPA est utilisé dans des processus de fabrication. Neuf de ces sites représentent 94% du volume vendu par les compagnies membres du BSEF (VECAP, 2012).

Le VECAP[[5]](#footnote-5) publie des fourchettes des volumes de TBBPA vendus en Europe ainsi que les émissions potentielles dans les différents milieux pour l’Europe et les USA (VECAP, 2012, 2013). Des efforts de réduction des émissions dans l’environnement (en particulier sur la gestion des emballages du TBBPA après son emploi) semblent avoir été efficaces à partir de 2011 (Figure 1,

Figure 2)[[6]](#footnote-6).

Morgan and Wilkie, 2014 présentent des données plus agrégées sur différents types de retardateurs de flamme. On n’observe pas de diminution des ventes dans ces données que ce soit à l’échelle de l’Europe ou dans les autres régions du monde (Figure 3).

La production de déchets contenant du TBBPA en France est indiquée par type de plastiques dans le Tableau 2.



Figure 1 : Estimation (min et max) des volumes de TBBPA vendu en Europe et émissions totales correspondantes (d’après VECAP, 2013). Données couvrant 93% des volumes des industries de l’EFRA[[7]](#footnote-7).



Figure 2 : Émissions potentielles dans l’environnement de TBBPA en Europe et aux USA (selon le programme VECAP,VECAP, 2012, 2013), en g/tonne de TBPPA mis sur le marché.



Figure 3 : Ventes de retardateurs de flamme en Europe et Afrique(selon Morgan and Wilkie, 2014).

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Polymère** | **% de retardateur TBBPA** | **Production annuelle (t)** |
| Résine époxy | 19-33 | 300 |
| Polytéréphtalates (PET, PBT) | 8-11 | 150 |
| Résines polyesters insaturées (UP) | 13-28 | 150 |
| Polycarbonates (PC) | 4-6 | 100 |

Tableau 2 : Production de polymères contenant du TBBPA en France (source : Mascaro and Perrin, 2012)

## Secteurs d’utilisation

### Retardateur de flamme

Le TBBPA est utilisé soit comme un retardateur de flamme réactif lors de la synthèse des résines époxy et de polycarbonate, soit comme un retardateur additif, principalement dans l’ABS (<http://www.ebfrip.org/main-nav/our-substances/tbbpa>, Anses, 2014; Delahaye et al., 2005).

Lorsqu’il est utilisé comme retardateur **réactif**, le TBBPA est modifié dans la résine et y est lié par des liens chimiques. Cependant, une partie du TBBPA apporté dans le process (4 µg/g) resterait dans la résine finale sans avoir réagi (USEPA, 2008, p5-16), et une libération ultérieure de la substance reste possible. Les deux principales applications (70% des usages du TBBPA au niveau mondial selon (OSPAR, 2011), et 90% selon (EU, 2006)) comme retardateur réactif sont (Gensch et al., 2014) :

* Les résines époxy pour les circuits imprimés (en général des résines novolac, (Rakotomalala, 2010)), rigides ou renforcés, (généralement basés sur de la fibre de verre renforcée par une résine époxy). Selon USEPA (2008), 90% des circuits répondant à la norme FR-4[[8]](#footnote-8) font appel au TBBPA.
* Les résines époxy (souvent basées sur le BPA) utilisées pour encapsuler certains éléments électroniques (condensateurs, microprocesseurs, transistors…) des circuits imprimés. Dans le cas de l’encapsulation, les quantités de TBPPA requises sont environ 5 à 10 fois inférieures que pour les supports.

En pratique, la résine epoxy bromée put être obtenue par mélange de plusieurs résines, dont une résine basée sur le TBPPA (comme par exemple la résine DER 542 de Dow).

Le TBBPA est aussi utilisé comme réactif dans les polycarbonates, les résines polyesters insaturées, des résines vinyl ester, des résines phénoliques, et dans des résines pour peintures (Gensch et al., 2014) et (ALBEMARLE, non daté)..

Comme retardateur **additif**, le TBBPA est utilisé dans les résines ABS (acrylonitrile butadiène-styrène) pour un certain nombre d’applications en dehors des équipements électroniques mais aussi pour encapsuler des dispositifs ou des appareils électroniques (Gensch et al., 2014). Il s’agit d’une application assez marginale selon OSPAR (2001) car elle représente 5% des volumes de TBBPA au niveau mondial. Le TBBPA est particulièrement utilisé dans les éléments de téléviseurs en ABS (www <http://www.efsa.europa.eu/fr/topics/topic/bfr.htm>). Dans ce domaine, l’usage du TBBPA est notamment lié au nouveau standard CENELEC applicable aux téléviseurs depuis le 1er juillet 2010, qui exige que les boitiers externes résistent à des départs de feu causés par des bougies (EN 60065/A11:2008).

Il est également utilisé en additif dans les résines phénoliques (ALBEMARLE, non daté.

Concernant le polystyrène, le TBBPA est utilisé ou pourrait l’être dans :

* le HIPS (High Impact Polystyrène ou Polystyrène « choc », dans lequel l’ampleur de l’usage réel est mal établie et controversée-(OSPAR, 2011)
* le Polystyrène extrudé (XPS), dans lequel l’usage est faible mais attesté par l’USEPA
* Le Polystyrène expansé (EPS), dans lequel le TBBPA (ou les deux dérivés : TBBPA-bis bromoether (CAS 97416-84-7), and TBBPA bis(2,3-dibromopropyl) ether) pourrait être employé en tant que substitut à l’HBCDD, lequel est en cours d’interdiction dans le cadre de la Convention de Stockholm et qui est une substance soumise à autorisation dans le cadre de REACH. Toutefois, le principal substitut envisagé pour l’HBCDD dans l’EPS reste un polymère bromé (qui est également un remplaçant possible pour le TBBPA lui-même, cf 3.2).

Les pourcentages rapportés d’utilisation du TBBPA dans une application ou dans l’autre varient selon les sources. Toutefois, la plus grosse partie du TBBPA semble être utilisée sous forme de réactif dans les résines époxy (70-95% des volumes) et le reste comme retardateur additif, ou comme intermédiaire de synthèse de dérivés du TBBPA[[9]](#footnote-9) (BSEF, 2012; Gensch et al., 2014; USEPA, 2008, <http://www.bsef.com/about-tbbpa/>, et Kemi, 2006).

Des dérivés du TBBPA sont également utilisés comme retardateurs de flamme, les principaux étant (Anses, 2014; EU, 2006) :

* le tétrabromobisphenol A bis (2-hydroxyéthyl) éther ;
* le tétrabromobisphenol A bis allyléther ;
* le tétrabromobisphenol A bis (2,3-dibromopropyléther) ;
* le tétrabromobisphenol A bis (glycidyl éther).

Leurs usages sont mal documentés, et seraient globalement similaires au TBBPA, plus une application dans le textile pour le dernier de la liste ci-dessus. Certains sont également des alternatives au HBCDD dans le polystyrène expansé.

Compte-tenu des usages décrits ci-dessus, les produits importés peuvent être une source importante de TBBPA dans l’Union Européenne.

Tableau 2. Résumé des principales applications TBBPA et ses principaux dérivés (références bibliographiques listées dans le tableau).

| **Substance** | **Applications** | **Commentaires et source** |
| --- | --- | --- |
| TBBPA | * Résines époxydes en électronique | Environnement Canada, 2013b |
| * ABS pour véhicules automobiles, des tuyaux et des raccords, des réfrigérateurs et d’autres appareils électroménagers, des machines de bureau et des téléphones | Environnement Canada, 2013b  Lassen et al., 2006 |
| * Polycarbonates pour appareils de communication, du matériel électronique, des appareils électroménagers,   des appareils de transport, des articles de sport et de loisirs, des appareils d’éclairage et des enseignes. | Environnement Canada, 2013b  Lassen et al., 2006 |
| * Intermédiaire de synthèse pour la fabrication d’autres retardateurs de flamme bromés dérivés. | BSEF, 2012 |
| * High impact polystyrenes (HIPS)[[10]](#footnote-10) ou polystyrène « choc » : très nombreux usages (bâtiment, transports, emballages alimentaires,…) | <http://www.cefic-efra.com/index.php/structural-elements>  Lassen et al., 2006 |
| *O,O*-bis(prop-2-  èn-1-yl)TBBPA | * Retardateur de type réactif utilisé dans les   mousses de polystyrène expansé et les adhésifs. | Environnement Canada, 2013b  Au Canada, les quantités importées sont similaires à celles du TBBPA. Par contre on ne semble pas disposer de données dans l’UE. |
| *O,O*-bis(2-hydroxyéthyl)TBBPA | * Retardateur dans des polymères industriels, des résines époxydes, des   polyesters thermoplastiques et thermodurcis, le polyuréthanne, des stratifiés pour les cartes de circuits imprimés ainsi que des adhésifs et des revêtements | Environnement Canada, 2013b  Comparativement peu utilisé au Canada. |
| *Tetrabromobisphenol A bis (2,3-dibromopropyl ether)* | * HIPS, PP, PE, crystal PS | Lassen et al., 2006  Les tonnages en jeu sont dix fois inférieurs au TBBPA selon cette source. |
| *Oligomère carboné du Tetrabromobisphenol A*  Nom commercial :  Great Lakes BC-52 | PBT/PET, PC, ABS, PC/ABS, polysulfone, SAN  Poudre blanche, bonne stabilité thermique, résistance aux UV. | Lassen et al., 2006  Utilisé pour sa stabilité aux UV en application extérieure, ou sous lampe fluorescente (www.specialchem4polymers.com) |

### Intermédiaire de synthèse d’autres retardateurs de flamme

Le TBBPA est un intermédiaire de synthèse d’autres molécules, également utilisées comme retardateur de flamme, dont les principales sont citées dans le Tableau 1. Une liste additionnelle est donnée par (OSPAR, 2011) qui comprend  : tetrabromobisphenol-A dimethyl ether, tetrabromobisphenol-A dibromopropyl ether, tetrabromobisphenol-A, bis(allyl ether), tetrabromobisphenol-A bis(2-hydroxyethyl ether).

Ces dérivés ne sont employés que dans des applications de niche, et ne sont pas fabriqués dans l’UE (OSPAR, 2011), point également confirmé par le contact avec l’EFRA.

Leurs usages représenteraient 10% des usages du TBBPA au niveau mondial (OSPAR, 2011), mais ce taux en Europe pour la situation actuelle est probablement très nettement inférieur (contact EFRA).

Le Tetrabromobisphenol A bis(2,3-dibromopropylether) est utilisé comme retardateur additif dans le polypropylène, le polyéthylène, le polystyrène et le HIPS, dans les secteurs électrique/électronique, les textiles (moquettes), et les matériaux de construction (EU, 2011).

Certains dérivés du TBBPA sont la base de retardateurs de flamme polymériques bromés comme le tetrabromobisphenol-A époxy oligomère bromé, le tetrabromobisphenol-A carbonate oligomère (pour ce dernier, deux noms commerciaux sont BC52 et BC 58 chez CHEMTURA). (voir également section 4.2). Ces polymères dérivés du TBBPA seraient utilisés notamment dans le PC/ABS et le PBT, et les alternatives disponibles sont similaires à celles du TBBPA pour PC/ABS.

On signale enfin une fibre polyester basée sur le TBBPA mais dont on ignore si elle a une réalité commerciale (EU, 2006).

# Substituts au TBBPA (et ses composés)

## Les substituts commercialises

Il existe 4 grandes classes de mécanismes utilisés dans les « retardateurs de flamme » (Morgan and Wilkie, 2014) :

* L’empoisonnement (du feu) par des gaz plus lourds que l’oxygène. Cet effet est amplifié par l’utilisation de radicaux libres. Les retardateurs associés sont :
  + Le phosphore rouge
  + Les halogènes associés à des agents synergiques (HBr, HCl, iodures de métaux lourds). Le TBBPA fait partie de cette catégorie.
  + Le cyanure de mélamine
* La dilution (de la chaleur). Les retardateurs associés sont les « fillers » :
  + Les hydroxydes d’aluminium ou de magnésium
* La formation d’une couche carbonisée réticulée isolante (« charing »). Les retardateurs associés sont :
  + Oxydes de zinc et de bore
  + Oxydes d’aluminium et de magnésium
  + Composés phosphorés, y compris le phosphore rouge
* La formation d’une mousse carbonisée isolante (intumescence). Les retardateurs associés sont par exemple le polyphosphate de mélamine.

La représente les volumes des différents retardateurs de flamme présents sur le marché regroupés par grandes familles chimiques.



*Figure 4 : Types et volumes d’additifs retardateurs de flamme vendus en Europe (2015 : prévisions. D’après Morgan and Wilkie, 2014).*

De façon générale, l’analyse des solutions de substitution qui suit est plus orientée vers les alternatives non bromées, puisque les molécules bromées sont dans leur ensemble considérées comme toxiques. Toutefois, nous traitons du cas des retardateurs polymériques à longue chaîne bromée, qui constituent des solutions récentes et en cours d’adoption par le marché[[11]](#footnote-11).

En particulier, le Tableau 4 présente un panorama des alternatives au TBBPA, mais dans lequel le Deca-BDE ne figure pas, puisqu’il s’agit d’un composé qu’on cherche également à substituer[[12]](#footnote-12), et pour lequel le TBBPA fait figure d’alternative.

Toujours dans ce tableau, nous ne faisons pas figurer d’alternatives non-bromées pour l’ABS (seules des alternatives bromées y figurent), car selon plusieurs sources, elles ne seraient pas disponibles commercialement (cf. par ex. Kemi, 2006, GTFI, 2009). Dans le cas de l’ABS, les alternatives aux retardateurs de flamme bromés passent en fait par le changement de matériau pour un mélange PC/ABS avec des retardateurs non-bromés, qui sont par contre des solutions décrites dans ce Tableau.

Au sein de ce tableau, l’alternative la plus significative est probablement le DOPO (et ses dérivés), qui a de bonnes performances et ne modifie pas sensiblement les propriétés physico-chimiques des plastiques.

Les oligomères, du fait qu’ils ne sont pour certains pas soumis à enregistrement dans REACH, et que l’industrie les considère comme moins toxiques, sont également en développement.

Tableau 4. Produits de substitution (références bibliographiques listées dans le tableau).

| **Secteur/ utilisation** | **Produit de substitution** | **Commentaires et source** |
| --- | --- | --- |
| Dans lABS des boitiers d’appareils électroniques  Lassen et al., 2006 | Tris(tribromophenoxy)triazine (TTBPT)  CAS : 25713-60-4  Nom commercial : FR 245  Synonymes :  2,4,6-Tris(2,4,6-tribromophenoxy)-1,3,5 triazine  Tris(tribromophenyl) cyanurate | Utilisés en synergie avec des oxydes de métaux.  http://www.cefic-efra.com/index.php/enclosures  Ces produits ont pour inconvénient d’être des produits organiques bromés |
| Epoxy oligomèrers/polymères bromés (dénommés BEOs, BEs et MBEOs)  NB : molécule bromée mais polymérique (moindre migration du Br)  Nom commercial : FR 2300 (ICL)  Egalement utilisé pour PC/ABS |
| Ethane bis(pentabromophenyl) (EBP)  Nom commercial : SAYTEX® 8010, Firemaster® 2100.  Egalement utilisé pour PC/ABS |
| Ethylene-bis(tetrabromophtalimide)  Nom commercial : SAYTEX® BT- 93  Egalement utilisé pour PC/ABS |
| Circuits électroniques laminés, Résine Epoxy  Source : Morgan and Wilkie, 2014, ch 2 , ch 3..6.4 , ch 4.6, ch 9.  Kemi, 2006  <http://www.cefic-efra.com/index.php/electronics/pcbs>  Levchik and Wang, 2007 | Les retardateurs phosphorés réactifs sont préférés aux retardateurs phosphorés additifs.  Le principal phosphoré réactif est le DOPO (9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-oxyde).  Ce composé est fabriqué en UE par Schill & Seilacher.  Probablement également utilisé par Dow dans la résine epoxy BF 180D.  On peut utiliser des minéraux (boehmite, AOH) en synergie avec DOPO, notamment pour les applications exigeantes en durée de vie (médecine, aviation et aérospatiale) | Environ 6-7% des circuits électroniques FR-4  Source : <http://www.cefic-efra.com/index.php/electronics/pcbs>  Représente le plus important volume de retardateur de flamme pour résine epoxy de type novolac  Le standard V0[[13]](#footnote-13) est atteint dans les résines époxy de type novolac à des charges de 2 – 2,5 % en poids.  Peut être combiné avec ATH ((Tri-hydrate d’alumine)) ou silice, pour atteindre le standard V0 et réduire le coût.  Incompatible avec les résines epoxy basées sur le Bisphénol A.  L’usage du DOPO peut aussi conduire à des pertes de fonctionnalité de la résine (impossibilité de souder à certaines températures) |
| DOPO-HQ  Nom commercial :  HCA-HQ  Fabriqué au Japon (Sanko) | DOPO ayant réagi avec une quinone.  Ce composé permettrait d’éviter les pertes de fonctionnalité de la résine liées à l’emploi du DOPO.  Peu utilisé, probablement en raison d’un prix supérieur à DOPO  Utilisation mal connue dans l’UE. . |
| Poly (m-phenylene methyl phosphonate) (Fyrol® PMP) | Composé réactif  Disponible auprès de la société Supresta  Performances similaires au DOPO |
| Hexaphenoxy-phosphazène | L’hexaphenoxy-phosphazène a des applications commerciales dans les résines époxy pour les circuits imprimés, quand la solubilité dans le methyl tert.butyl éther est un avantage |
| Composés (additifs) associant aluminium et phosphore  : cas de différents produits de la gamme Exolit® AP de Clariant notamment.  Les composés de l’aluminium comme l’ATH sont aussi employés en conjonction avec des stannates de zinc (avec également du Borate de Zinc) dans les circuits imprimés (notamment au Japon et en Angleterre, cf projet HALFREE pour ce dernier pays), ou avec du DOPO. | Les performances peuvent être supérieures aux composés bromés. |
| Résines phosphorées associées à des sels d’aluminium | Application spécifique attestée pour les circuits imprimés :  Bonne stabilité thermique ; Plus importante hygroscopie, friabilité, permittivité diélectrique.  http://www.cefic-efra.com/index.php/electronics/pcbs |
| Alternatives bromées (hors DecaBDE):  Decabromodiphenylether  Decabromodiphenylethane  Ethylenebistetrabromophtalimide |  |
| Mélanges Polycarbonate/ABS  Source : Morgan and Wilkie, 2014, Ch2 | **Mono phosphates aromatiques**  Principal composé : phosphate de triphényle (TPP)  Nom commercial :  Reofos® TPP  Fyrolflex® TPP  Disflamoll® TP | Soluble dans les résines PC/ABS  Faible point de fusion (48°C)  Resterait surtout utilisé en Asie du fait de son faible coût.  Le stannate de zinc est parfois utilisé en synergie avec leTPP. (Morgen and Wilke, 2014) |
| Isobutyl-phenyl phenyl phosphate | Liquide  Moins volatile que le phosphate de triphényle |
| **Oligomères de phosphates aromatiques**  Principal composé : resorcinol bis(diphenyl phosphate)  Synonymes :  Phosphoric trichloride polymérisé avec 1, 3-benzenediol, phenyl ester; Tetraphenyl  Resorcinol diphosphate  Noms commerciaux :  Fyrolflex ® RDP  Fyrolflex ® RDP-HD (Faible concentration de TPP)  Reofos ® RDP  CR-733S  PhireGuard RDP  WSFR-RDP | Meilleure stabilité thermique et plus basse volatilité que les monophosphates aromatiques  Utilisés dans les résines ABS : au maximum à 25% en poids  S’utilise en combinaison avec PTFE[[14]](#footnote-14) (<0.5% poids).  Application limitée en milieu humide (sauf en combinaison avec des agents fixant les acides) : Moins stable vis-à-vis de l’hydrolyse que d’autres bisphosphates  Rend le recyclage du plastique difficile  Contient 10.7 % (poids) de P  Utilisation : EU: >1500 tonnes (Lassen et al., 2006)  Le RDP est également utilisé dans les résines PC/PBT ou PC/PET avec un co-formulant tel que polyéthène ou un « core-shell polymer » (Morgan and Wilkie, 2014, p30). |
| Bisphenol A bis(diphenyl phosphate), BAPP ou BDP  CAS : 181028-79-5  Noms commerciaux :  CR-741  ADK STAB FP-600  Fireguard BDP  Fyrolflex BDO  Wansheng  WSFR-BDP  Reofos ® BAPP  Fyroflex® BDP | Sur le marché depuis la fin des années 90.  **Le 2ème retardateur de flamme phosphoré du marché.**  Contient 8,9 % en poids de P  Nécessite des stockages et des lignes de transport chauffés  Peut être utilisé en conditions humides, stabilisé avec epoxy, oxetane, ou carbonate de calcium.  Utilisés dans les résines PC/ABS (avec ABS ≤ 14% en poids) à ≥ 12 % en poids  S’utilise en combinaison avec PTFE[[15]](#footnote-15) (< 0,5 % en poids).  Le BDP est également utilisé dans les résines PC/PBT ou PC/PET avec un co-formulant tel que polyéthène ou un « core-shell polymer » (Morgan and Wilkie, 2014, p30).  Le BDP présente l’inconvénient d’être également un composé dérivé du BPA, mais il n’est utilisé que dans des mélanges à base de PC, dans lesquels le BPA en tant que monomère du PC sera la principale source de rejets ou d’exposition au BPA. |
| Resorcinol bis (2,6-xylyl phosphate) RXP  Noms commerciaux :  PX-200  ADK STAB FP-500 | Essentiellement du bisphosphate pur  Solide (point de fusion 95°C)  Plus stable à l’hydrolyse que BDP  Utile pour les moulages à hautes températures  Contenu en P : 9 % en poids  Le standard V0 est atteint dans les PC/ABS à des charges de 12 -16 % en poids. |
| Firoflex ® Sol-DP[[16]](#footnote-16) | Biphosphate solide  Solide (point de fusion 105-108°C)  Contenu en P : 10,8 % en poids  Utilisé dans les PC/ABS à des charges de 20-25 % en poids. |
| 4,4’-biphenylbis(diphenyl phosphate)  Nom commercial  ADK STABFP-800 | Biphosphate  Solide (point de fusion 65-85°C)  Contenu en P : 9,5 % en poids  PC : charges de 3,5 % en poids avec 0,3 % en poids de PTFE. |
| 4,4’biphhenyl bis(2,6 xylyl phosphate)  Nom commercial  PX-202 | Biphosphonate  Solide (point de fusion 185°C)  Contenu en P : 8,1 % en poids  Très stable à l’hydrolyse  Très stable à la chaleur  Dans les résines : 2 x la quantité de RDP pour atteindre le standard V0. |
| Cyclic phenoxyphosphazenes (mélange de tri- et tetra-phosphazenes)  Noms commerciaux :  SPB-100  Rabitle® FB110 | Stable à la chaleur  Stable à l’hydrlyse  Bonnes propriétés électriques  Utilisé dans les PC/ABS à des charges de 12-15 % en poids.  Température de déformation thermique supérieure à celle des biphosphates aromatiques  Synergistes avec RDP, BDP et TPP  Utilisés uniquement en Asie |
| Alternatives bromées (hors DecaBDE):  Decabromodiphenylethane  Ethylenebistetrabromophtalimide |  |

## Les substituts emergents ou peu documentes

Il s’est avéré très difficile de trouver des informations précises sur les usages, et les substituts des composés du TBBPA (autres que lui-même).

Ses substituts sont le SAYTEX® 8010, le SAYTEX® BT-93, le SAYTEX® 120 (ou tetradecabromodiphenoxyether), et certains composés non halogénés (phosphates et polyphosphates)

Une alternative proche du TBBPA est le TetraBromoBisphenol S, peu documenté, mais toutefois explicitement bannie par Nokia au même titre que le TBBPA ([www.subsport.eu](http://www.subsport.eu)).

**Pour les résines PC/ABS**, d’autres alternatives sont :

* Les mélanges PC/PMMA (polycarbonate/copolymère du méthacrylate de méthyle et de méthacrylate de phenyl) qui donnent des produits avec un bon brillant et une bonne résistance aux éraflures (Kim et al., 2014).
* Des mélanges de polymères dont un des composants est le PC/PLA (Polycarbonate/acide polylactique), biodégradables et déjà utilisés pour les sacs plastiques.
* Une série de biphosphoramidates avec un pontage avec une pipérazine a été brevetée au milieu des années 2000 sans qu’elles aient été commercialisées (Morgan and Wilkie, 2014, Ch 2).
* Une autre série de biphosphoramidates dont un ou plusieurs groupes phényles ont été remplacés par des anneaux de morpholine ont été brevetés récemment. Ils seraient efficaces dans les résines PC/ABS à une charge pondérale de 12 % (Morgan and Wilkie, 2014, ch 2).

**Pour les résines époxy** :

* Système époxy BF180D (commercialisé par Dow Chemicals) : sans halogène, basé sur un réactif phosphoré, cette résine a un durcisseur qui comprendrait un groupe DOPO. Ce système permettrait de produire des laminés à haute stabilité thermique. Des produits similaires seraient basés sur la phosphorylation de résines resol phenolformaldéhydes ou de résine novolac phenol melamine. Leur commercialisation n’est pas établie. (Rakotomalala, 2010) signale aussi des recherches sur de nombreux composés dérivés du DOPO, et également du DPPO (2,8-dimethyl-phenoxaphosphine-10-oxide) et du DPPA (5,10-Dihydrophosphosazine-10-oxide), dans le but de mettre au point des solutions ne présentant pas les limitations techniques du DOPO.
* La polymérisation (curing) des résines époxy avec de l’oxyde de bis(aminophenyl)methylphosphine permet de rendre les résines résistantes au feu. Ce produit n’a pas été commercialisé du fait de la difficulté de sa synthèse.
* L’EmeraldTM 2000 est un produit de polymérisation phosphoré pour les résines époxy. Il pourrait être basé sur des oxydes de Triarylphosphine avec des fonctions phénoliques. Utilisé avec de l’ATH, ce produit pourrait permettre d’atteindre la norme V0 pour les époxy laminés. .

**Les phosphazènes cycliques** sont brevetés mais ne semblent avoir été commercialisés que sous la forme de mélanges de phenoxyphosphazènes tri- et tétra-cycliques (nom commercial : SPB-100).

**Des applications des nanomatériaux** comme alternative aux retardateurs de flamme bromés existent dans le domaine des câbles, mais ne seraient pas encore disponibles pour les secteurs concernés par le TBBPA (Friederich, 2011) et (Morgan and Wilkie, 2014).

**Les alternatives à base de silicones** font l’objet de nombreuses recherches : leur application dans le domaine des circuits imprimés n’est pas encore confirmée, mais elle est attendue dans le futur (5 à 10 ans selon Morgan and Wilkie, 2014). Toutefois des silicones sont déjà utilisés en combinaison avec le borate de Zinc, en alternative au TBBPA, pour des applications d’encapsulation de dispositifs électroniques ne mettant pas en jeu des températures élevées (Morose, 2006 et Morgan and Wilkie 2014, chap. 6.3.4). Des recherches sur l’usage de borosiloxanes pour le PC/ABS sont aussi notées mais les applications commerciales mal identifiées. Des systèmes basés sur le borate de Zinc pour haute température existent mais semblent utilisés pour des applications pour les polymères halogénés (PVC) (Morgan and Wilkie, 2004 chap 6.3.4).

**Les retardateurs de flamme additifs polymériques** **(notamment bromés)** sont une tendance nouvelle pour remplacer des retardateurs additifs comme le TBBPA ; ils ont déjà gagné le marché dans le cas du remplacement de HBCDD dans le polystyrène. Leur intérêt est que les éléments toxiques (comme le Br) sont insérés dans une molécule de grande taille plus fortement liée au matériau. Ils sont donc peu mobiles, et ils ne sont pas soumis à REACH, du fait que ce sont des polymères. Dans le cas du TBBPA, en dehors des alternatives citées dans le tableau, GreenArmorTM est un polymère bromé développé par Albemarle pour l’ABS et le HIPS.

Pour la même raison, les retardateurs réactifs (qui sont donc structurellement liés au matériau) ont tendance à être privilégiés dans les développements récents et en cours.

D’après un expert technique du domaine (Bourbigot, communication personnelle), ces alternatives polymériques connaissent un fort développement.

**Toutefois, certains de ces polymères bromés sont eux-mêmes basés sur des dérivés du TBBPA** (TBBPA Diglycidyl ether pour les séries FR 2000 et FR 3000 de ICL par exemple), et ils ne peuvent donc réellement prétendre au statut de substituts, même s’ils sont susceptibles de moins émettre dans l’environnement de TBBPA (ou ses dérivés) que du TBBPA utilisé en additif.

# ANALYSE ECONOMIQUE DE LA substitution

Nous proposons dans cette section une rapide estimation de l’ordre de grandeur du coût de substitution du TBPPA dans son application principale (les résines epoxy dans les circuits électroniques), et essayons d’en comparer le ratio coût/efficacité avec celui de la substitution en cours pour un autre retardateur de flamme bromé, le HBCDD.

On fait l’hypothèse que la substitution est réalisée avec des composés non-halogénés, qui semblent la solution désormais privilégiée par l’industrie des retardateurs de flamme, mais on ne peut exclure que dans la réalité une part significative de la production, en particulier en Asie, se tourne vers des alternatives bromées disponibles sur place.

D’après Thomas (2005) le DOPO coûte quatre fois plus cher que le TBBPA. Toutefois, ce surcoût semble s’être considérablement réduit suite à l‘adoption croissante de cette alternative, et une information de l’EFRA (communication personnelle) indique un ordre de grandeur de + 10%, que nous adoptons pour cette étude.

Toujours d’après une information de l’EFRA, la quantité de DOPO requise par unité de masse de résine serait un peu inférieure au cas du TBBPA, ce qui est cohérent avec les données indiquées dans :

* D’une part le Risk Assessment Report (EU, 2006) selon lequel la teneur en TBBPA dans les circuits imprimés est de 14 – 15%,
* D’autre part (Morgan, 2014) qui indique une teneur de 11% pour le DOPO.

L’écart n’est donc pas significatif au regard des fortes incertitudes sur les volumes et les prix, et on considère que la quantité requise pour le DOPO est égale à celle du TBBPA.

Très peu de données sont disponibles sur le prix du TBBPA, mais on propose ci-après une estimation de son ordre de grandeur basée sur le peu de données observées.

En Septembre 2013, deux entreprises américaines (Great lakes Chemical et Abemarle) annoncent simultanément une hausse du prix (par rapport à leur prix pratiqué alors), pour l’un de + 0,3$/kg, et pour l’autre de +15%[[17]](#footnote-17). En supposant que les deux hausses pour les deux entreprises sont égales en euros (on suppose qu’elles répercutent identiquement une même hausse des matières premières), le prix du TBBPA aux USA en 2013 aurait été (hors livraison) de 2$/kg. Nous adopterons 2€/kg comme un ordre de grandeur vraisemblable pour le prix du TBBPA, et qui est cohérent avec certains prix affichés sur le site [www.alibaba.com](http://www.alibaba.com).

Comme cela a été indiqué dans la section 2 du rapport, on peut considérer qu’entre 1000 et 3000 t/an de TBBPA sont vendues sur le marché UE. La part de cette quantité utilisée pour des circuits imprimée serait de 90% (EU, 2006).

Sur ces bases, le coût de substitution annuel du TBBPA par le DOPO pour l’UE dans son application pour la fabrication de circuits imprimés sur la base d’un remplacement par du DOPO, serait de façon approchée de l’ordre de 18 000 à 54 000 €/an (volume de TPPBA à substituer x différence de prix entre DOPO et TBBPA).

Il est important de rappeler que ce coût n’offre qu’une vision partielle de l’impact économique du remplacement du TBBPA :

* des coûts de reformulation sont à prévoir dans la plupart voire tous les cas,
* le DOPO n’a pour l’instant substitué que 20% du marché environ, et supposer qu’il puisse remplacer le reste est probablement l’hypothèse la plus basse en termes d’impact économique ; d’autres substituts plus chers pourraient devoir être mis en œuvre, pour des raisons techniques.
* l’EFRA signale des risques de coûts liés à des dysfonctionnements/pannes qui devraient être supportés par les producteurs de résines lors de la phase de changement pour l’alternative.

Pour évaluer l’opportunité de la substitution, en première approche on peut adopter le cadre proposé par l’ECHA pour le cas de l’analyse socio-économique des composés PBT (Persistants, Bioaccumulables et Toxiques) (ECHA, 2014). Etant données leurs caractéristiques, et également la difficulté ou l’impossibilité d’évaluer un impact sanitaire ou environnemental, l’ECHA estime que ces composés doivent être considérés comme présentant un risque quelque soit le niveau d’émission et d’exposition, et préconise pour l’analyse économique de se fonder sur le ratio coût/efficacité de l’élimination de ces substances et de le comparer à des ratios coût/efficacité de mesures de gestion déjà prises pour d’autres PBT, en essayant de choisir des composés présentant des risques sanitaires et environnementaux a priori comparables.

Dans notre cas, le TBBPA est considéré comme Persistant, Toxique mais non-Bioaccumulable donc il ne peut s’agir que d’une analyse en première approche. Nous choisissons de comparer le TBBPA avec le HBCDD, autre retardateur de flamme bromé. Le HBCDD est similaire au TBBPA de ce point de vue, mais non totalement comparable, puisque le HBCDD est un véritable PBT, et que le TBBPA présente aussi, en plus de la caractéristique d’être un composé bromé, celle d’être susceptible de se dégrader en Bisphénol A dans l’environnement.

Pour calculer le ratio coût/efficacité de la substitution du TBBPA, on considère :

* pour l’estimation du coût de substitution annuel, le résultat du calcul qui précède
* concernant la réduction annuelle des émissions de TBBPA permise par la substitution, que pour les usages réactifs dans les circuits électroniques visés ici, les émissions dans l’environnement liées à la fabrication et l’utilisation des circuits imprimés représentent une fraction de 10-5 des quantités utilisées de TBBPA (EU, 2006). Les émissions évitées seront donc ici comprises, compte-tenu des données précédentes, entre :
  + 1000 x 90% x 10-5 t soit 0,9 kg, et
  + 3000 x 90% x 10-5 t soit 2,7 kg

Le ratio coût /efficacité serait donc dans une fourchette de 6 600 à 60 000 € par kg d’émission de TBBPA dans l’environnement évitée.

Pour estimer la proportionnalité entre coût et bénéfice, on notera que :

* comme il a été indiqué, il s’agit d’une estimation basse
* il s’agit de plus d’une gamme de ratios similaires voire supérieurs à ce qui a été calculé pour l’HBCDD (intervalle de 5 000 à 30 000 €/kg) dans le cadre d’un dossier d’autorisation dans le cadre de REACH par le comité SEAC de l’ECHA ; le SEAC a considéré que le coût de substitution pour éviter l’émission d’une tonne de HBCDD était excessif.

Par conséquent, avec précaution compte-tenu des incertitudes, et des limites rappelées en préambule, le raisonnement suivi conduit à considérer qu’une restriction d’usage sur le TBBPA ne serait pas justifiée d’un point de vue coût/efficacité.

# CONCLUSION

Le recensement des solutions de substitution qui précède montre l’existence d’un nombre significatif d’alternatives potentielles.

**Pour les résines époxy dans les dispositifs électroniques**, qui sont la principale application du TBBPA :

Le principal substitut (DOPO) aurait pénétré environ 20% du marché. Toutefois, le TBBPA reste largement employé, et son remplacement pourrait poser des difficultés techniques, notamment pour des applications exigeantes (aéronautique, militaire). Il est possible qu’en cas de restriction d’usage du TBPPA, certains de ses dérivés, actuellement limités à des marchés de niche, deviennent des alternatives. Il semblerait alors judicieux d’inclure ces dérivés dans la mesure de gestion.

Le coût de substitution pourrait provenir autant des tests et reformulations parfois nécessaires que du prix légèrement supérieur des substituts. La part du coût de substitution attribuable à la différence de prix est très incertaine mais semble inférieure au million d’euros par an. Une estimation du ratio coût/efficacité d’une restriction du TBBPA pour ce marché et sa comparaison avec une décision récente de l’ECHA pour un autre retardateur de flamme semble indiquer qu’elle ne serait pas forcément justifiée d’un point de vue socio-économique.

**Pour l’ABS**, il semble que la substitution par des substances on bromées soit plus difficile, car il faut pouvoir utiliser des plastiques alternatifs (mélanges PC/ABS PPE/PS). Néanmoins, plusieurs fabricants de téléviseurs ont déjà banni les retardateurs de flamme bromés (cf Lassen, 2006).

# Liste des Abbréviations

|  |  |
| --- | --- |
| **Acronymes** | **Définition** |
| ABS | Acrylonitrile butadiene styrene |
| AOH | Aluminium oxide-hydroxide, Boehmite |
| ATH | Aluminium trihydrate ou Aluminium tri hydroxyde |
| BSEF | Bromine science environmental forum (http://www.bsef.com/) |
| DEEE | Déchets d’équipements électriques et électroniques |
| CEFIC | European chemical industry council |
| EFRA | European Flame Retardants Association (http://www.cefic-efra.com/) |
| EU | European union |
| FR-2 Paper/Phenolic | Synthetic resin bonded paper, a composite material made of paper impregnated with a plasticized phenol formaldehyde resin (http://www.cefic-efra.com/index.php/electronics/pcbs) |
| FR-4 Epoxy | Woven fibreglass cloth with an epoxy resin binder that is flame resistant (self-extinguishing) (http://www.cefic-efra.com/index.php/electronics/pcbs) |
| LCPE | Loi canadienne sur la protection de l’environnement |
| GTFI | Groupement Technique Français contre l'Incendie |
| HIPS | High impact polystyrene |
| HWD | Hazardous waste directive |
| OSPAR | Commission Oslo Paris pour la protection et la préservation de l’Atlantique Nord Est et de ses ressources |
| PBT | Téréphtalate de polybutylène |
| PC | Polycarbonates |
| PET | Polytéréphtalate d'éthylène |
| REACh | Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemical substances  REACH est le règlement sur l'enregistrement, l'évaluation, l'autorisation et les restrictions des substances chimiques. Il est entré en vigueur le 1er juin 2007. REACH rationalise et améliore l'ancien cadre |
| TBBPA | Tétra bromo Bisphénol A |
| SAN (eng) | Styrene acrylonitrile (copolymer) |
| VECAP | Voluntary emission control action programme |
| USEPA | United state environmental protection agency |
| PTFE | Poly(tétrafluoroéthylène) |
| PP | Polypropylène |
| PUR | Polyuréthane |

# Bibliographie

Albemarle, « Fire Safety Solutions, Products Selector Guide »

<http://www.albemarle.com/fw/filemanager/fm_file_manager_download.asp?F=6383A4A898A895DEDF9AB49DA59798879498CFE0E49D84A29EB2A198A4BDD1D7D397A7A1AB93A2A0D6D5D9D362A3969F|66686A>

Albemarle, 2012, “Investor Day” and 2014 Investor Day : http://investors.albemarle.com/

Anses (2014). Note d’appui scientifique et technique de l’Agence nationale de sécurité sanitaire de l’alimentation, de l’environnement et du travail relative à la présence de composés polybromés dans les eaux continentales et les eaux destinées à la consommation humaine. Agence Nationale de Sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail (anses), Maison Alfort, France. Saisine n° 2009-SA-0331, 52 p. <http://www.cancer-environnement.fr/LinkClick.aspx?fileticket=eq2pVobpr5s%3D&tabid=380&mid=2046>

BSEF (2012). Tetrabromobisphenol A for Printed Circuit Boards and ABS plastics. brochure, Brome Science and Environmental Forum 4 p. <http://www.bsef.com/uploads/Factsheet_TBBPA_25-10-2012.pdf>

<http://www.bsef.com/our-substances/tbbpa/scientific-studies-2>

Circulaire DEEE (2012a). Circulaire du 30 novembre 2012 relative à la gestion des plastiques issus des déchets d’équipements électriques et électroniques. In "Texte non paru au journal officiel" Ministère de l’écologie, du développement durable, et de l’énergie. <http://circulaires.legifrance.gouv.fr/pdf/2012/12/cir_36228.pdf>

Directive DEEE (2012b). Directive 2012/19/UE du Parlement Européen et du Conseil du 4 juillet 2012 relative aux déchets d'équipements électriques et électroniques (DEEE) (refonte). In "Journal officiel de l’Union européenne" Union Européenne, pp. L 197/38. <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2012:197:0038:0071:fr:PDF>

Directive label écologique (2009). Règlement (CE) no 66/2010 du Parlement Européen et du Conseil du 25 novembre 2009 établissant le label écologique de l’UE (Texte présentant de l’intérêt pour l’EEE). In "Journal officiel del’Union européenne" Parlement Européen et le Conseil de l’Union Européenne, pp. L 27/1 - L27/19. <http://www.ecolabel.be/sites/5016.fedimbo.belgium.be/files/explorer/pdf/verordening_EurParl_fr.pdf>

Delahaye, E., Herrera, M., and Oudot, C. (2005). Evaluation et gestion des risques liés à l'exposition aux substances ignifuges bromées. Atelier Santé - Environnement, ENSP, école nationale de la santé publique 60 p. <http://www.dechetcom.com/comptes/jcamille/memoire_ignifuge.pdf>

ECHA, 2014, "Evaluation of restriction reports and applications for authorisation for PBT and vPvB substances in SEAC", Doc SEAC/24/2014/04

EFRA (2011). Recycling of flat panel displays Pilot project on plastics mechanical recycling from post-consumer flat panel displays (FPD). European Flame Retardants Association, Brussels, Belgium. 4 p. <http://www.cefic-efra.com/images/stories/factsheet/201111%20-%20Factsheet%20FPD%20Recycling%20Project_EN_final.pdf>

EFSA Panel on Contaminants in the Food Chain (CONTAM) (2011). Scientific Opinion on Tetrabromobisphenol A (TBBPA) and its derivatives in food. EFSA Journal, 9(12):2477, 12, 2477-2544. [www.efsa.europa.eu/efsajournal](http://www.efsa.europa.eu/efsajournal)

Environnement Canada (2013a). Cadre de gestion des risques pour le 2,2',6,6'-Tétrabromo-4,4'-isopropylidènediphénol, Numéro de registre du Chemical Abstracts Service 79-94-7. Environnement Canada 12 p. <http://www.ec.gc.ca/ese-ees/3BC8852B-124A-4D0D-8376-3A62D41530F8/TBBPA_RM%20Scope_FR.pdf>

Environnement Canada (2013b). Rapport d'évaluation préalable finale. 2,2',6,6'-Tétrabromo-4,4'-isopropylidènediphénol, Numéro de registre du Chemical Abstracts Service 79-94-7, 4,4'-Isopropylidenebis[2-(2,6-dibromophénoxy) éthanol], Numéro de registre du Chemical Abstracts Service 4162-45-2, 1,1'-Isopropylidènebis[4-(allyloxy)-3,5- dibromobenzène] Numéro de registre du Chemical Abstracts Service 25327-89-3. Environnement Canada 192 p. <http://www.ec.gc.ca/ese-ees/BEE093E4-8387-4790-A9CD-C753B3E5BFAD/FSAR_TBBPA_FR.pdf>

EU (1993). Council Regulation (EEC) No 793/93 of 23 March 1993 on the evaluation and control of the risks of existing substances. European Union OJ No L 84/1, 135 p. <http://www.dantes.info/Tools&Methods/Othertools/Docs/793.93.pdf>

EU (2006). Risk assessment report: 2,2’,6,6’-TetraBromo-4,4'-Isopropylidene diphenol (Tetrabromobisphenol-A or TBBP-A) Part II – human health. European Commission, Brussels, Belgium. Rep. No. PL-4 Vol 63, EUR 22161 EN, 601 p. <http://esis.jrc.ec.europa.eu/doc/risk_assessment/REPORT/tbbpaHHreport402.pdf>

EU (2008). Communication and Recommendation for the substance 2,2’,6,6’-TetraBromo-4,4'-Isopropylidene diphenol (Tetrabromobisphenol-A). European Union 14 p. <http://echa.europa.eu/documents/10162/18b96d01-de70-49b9-b8c3-9302f18e37be>

EU (2011). Directive 2011/65/UE du Parlement Européen et du Conseil du 8 juin 2011 relative à la limitation de l’utilisation de certaines substances dangereuses dans les équipements électriques et électroniques (refonte). Journal officiel de l'Union Européenne, Union Européenne L 174/88,p. <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/FR/TXT/PDF/?uri=CELEX:32011L0065&from=EN>

EU (2011)° Evaluation of data on flame retardants in consumer products, Contract number 17.020200/09/549040, Report by ARCADIS.

Friederich, B. (2011). Développement de nouveaux systèmes de retardateurs de flammes à base de nanocomposites plus respectueux de l’environnement, Université Paul Verlaine, Metz, France, pp 224. <http://docnum.univ-lorraine.fr/public/UPV-M/Theses/2011/Friederich.Blandine.SMZ1112.pdf>

Gensch, C.-O., Baron, Y., Blepp, M., Bunke, D., and Moch, K. (2014). Study for the Review of the List of Restricted Substances under RoHS 2 Analysis of Impacts from a Possible Restriction of Several New Substances under RoHS 2. Oeko-Institut e.V., Freiburg, Germany. 129 p. <http://www.oeko.de/oekodoc/2046/2014-627-en.pdf>

GTFI (2009). Retardateurs de flammes (FR). Fiche d'information, Groupement technique français contre l'incendie, Paris, France. 4 p. <http://www.gtfi.org/wp-content/uploads/2012/04/fiche%20RF%20nov%2009.pdf>

ICL, Flame retardants brochure, http://www.tri-iso.com/documents/ICL\_Flame\_Retardants\_\_Brochure.pdf

IPC (2014). Stakeholder consultation concerning a “Study for the review of the list of restricted substances under RoHS 2 – Analysis of impacts from a possible restriction of several new substances under RoHS 2”. IPC 44 p.

KEMI (2003). Bromerade flamskyddsmedel. 108 p. <http://www.kemi.se/Documents/Publikationer/Trycksaker/Rapporter/Rapport4_03.pdf>

KEMI (2006 Survey and technical assessment of alternatives to TBBPA and HBCDD, http://www.kemi.se/Documents/Publikationer/Trycksaker/PM/PM1\_06.pdf

Kim, I. J., Kwon, K. H., and Jang, B. N. (2014). Scratch-resistant flameproof thermoplastic resin composition with improved compatibility. (Cheil Industries Inc., ed.), Vol. US 8642693 B2, pp. 6. <http://www.google.com/patents/US8642693>

Lassen, C., Havelund, S., Leisewitz, A., and Maxson, P. (2006). Deca-BDE and Alternatives in Electrical and Electronic Equipment. Danish Environmental Protection Agency Environmental Project No. 1141 2006, 93 p. <http://www2.mst.dk/udgiv/publications/2007/978-87-7052-349-3/pdf/978-87-7052-350-9.pdf>

Levchik and Wang, 2007, "P-based flame retardants in halogen-free laminates", OnBoard Technology, April 2007 http://www.onboard-technology.com/pdf\_aprile2007/040703.pdf

Maag, J. (2010) Inclusion of HBCDD, DEHP, BBP,DBP and additive use of TBBPA in annex IV of the Commission’s recast proposal of the RoHS Directive- Socioeconomic impacts, Danish EPA

Mascaro, J.-F., and Perrin, D. (2012). Nouvelles technologies de tri et d’identification des matières plastiques. Applications aux DEEE. In "Journées technologique Innov'Days, l'innovation en plasturgie", pp. 55, Oyonnax, France. <http://www.innovdays-plasturgie.com/innovdays/Illustrations/Documents/InnovDays/2012/20120703_recyclage_polymeres/7_innovation%20dans%20les%20moyens%20de%20detection%20nir%20et%20libs_pellenc_application%20au%20tri%20des%20deee_ecole%20des%20mines%20d%20ales.pdf>

Morgan, A. B., and Wilkie, C. A., eds. (2014). Non-halogenated flame retardant handbook. Morgan, A. B., and Wilkie, C. A., Scrivener Publishing, Wiley, Berverly, MA, USA. pp. 1-419.

Morose, G. (2006). An Overview of Alternatives to Tetrabromobisphenol A (TBBPA) and Hexabromocyclododecane (HBCD). Report, L. C. f. S. Production, The Jennifer Altman Foundation 32 p. <http://www.sustainableproduction.org/downloads/AternativestoTBBPAandHBCD.pdf>

Ogilvie, S. M. (2004). WEEE & Hazardous Waste. A report produced for DEFRA. AEA Technology Environment, Didcot, UK. AEAT/ENV/R/1688, 65 p. <http://archive.defra.gov.uk/environment/waste/producer/electrical/documents/weee-hazwaste.pdf>

OSPAR, 2011, Background Document on TBBPA,

http://www.ospar.org/documents/dbase/publications/p00534/p00534\_background%20document%20on%20tbbpa\_2011%20update.pdf

Rakotomalala M., 2010, "Recent Developments in Halogen Free Flame Retardants for Epoxy Resins for Electrical and Electronic Applications", Materials 2010, 3, 4300-4327

Tesar, M., Uhl, M., Hölzl, C., Reisinger, H., Neubauer, C., Offenthaler, I., and Cladrowa, S. (2014). Study for the Review of the List of Restricted Substances under RoHS2 Umweltbundesamt GmbH, Austria ENV.C.2/ETU/2012/0021,p. <http://www.umweltbundesamt.at/fileadmin/site/umweltthemen/abfall/ROHS/finalresults/0_RoHS_AnnexII_Final_Report.pdf>

Thomas, S. (2005) TetrabromoBisphenol A versus alternatives in PWBS, Onboard Technology, Juin 2005, pp 8-9

USEPA (2008). Flame Retardants in Printed Circuit Boards Review Draft. Partnership to evaluate flame retardants in printed circuits boards. Draft Report, U.S. Environmental Protection Agency, Cincinnati, USA. 273 p. <http://www.epa.gov/dfe/pubs/projects/pcb/full_report_pcb_flame_retardants_report_draft_11_10_08_to_e.pdf>

USEPA (2014). Flame Retardants in Printed Circuit Boards Review Draft. Partnership to evaluate flame retardants in printed circuits boards. Updated Draft Report, U.S. Environmental Protection Agency, Cincinnati, USA. 273 p. <http://www.epa.gov/dfe/pubs/projects/pcb/full_report_pcb_flame_retardants_report_draft_11_10_08_to_e.pdf>

VECAP (2012). Beyond awareness. North American Annual Progress Report Voluntary emissions control action program, Washington, USA. 20 p. <http://www.vecap.info/uploads/VECAP_2012%20report.pdf>

VECAP (2013). Sound results from a proactive industry European Annual Progres Report 2013. Voluntary Emissions Control Action Programme 24 p. <http://www.vecap.info/uploads/VECAP_report_2013_WEB.pdf>

# Entretiens avec des experts

Dr Serge Bourbiguot, Professeur, Unité "Matériaux et Transofrmations", Université Lille1 / Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille

Dr Philippe Salemis - Directeur de l'EFRA - European Flame Retardants Association, Bruxelles

1. Il existe d’autres composés dérivés du Bisphénol A utilisés comme retardateurs de flamme, comme le Bisphenol A-bis(diphenylphosphate) (CAS 5945-33-5 et 181028-79). [↑](#footnote-ref-1)
2. Il s’agit des circuits répondant à une norme de résistance au feu spécifique dite V0, qui sont largement prédominants sur le marché. Ils sont basés sur de la fibre de verre renforcée par une résine expoy. [↑](#footnote-ref-2)
3. Il existe d’autres composés dérivés du Bisphénol A utilisés comme retardateurs de flamme, comme le Bisphenol A-bis(diphenylphosphate) (CAS 5945-33-5 et 181028-79). [↑](#footnote-ref-3)
4. Cette utilisation du TBBPA n’est pas étudiée dans ce document. Selon les chiffres d’utilisation de la substance présentée plus bas sont corrects, c’est une utilisation mineure. [↑](#footnote-ref-4)
5. Le VECAP est une initiative de l’industrie pour gérer les risques liés aux retardateurs de flamme bromés. Voir www.vecap.info. [↑](#footnote-ref-5)
6. Toutefois les données d’émissions fournies sur le site [www.vecap.info](http://www.vecap.info) sont insuffisantes pour savoir quel est le périmètre pris en compte pour comptabiliser les émissions. [↑](#footnote-ref-6)
7. EFRA est un groupe sectoriel de l’European Chemical Industry Council (CEFIC) [↑](#footnote-ref-7)
8. Il s’agit des circuits répondant à une norme de résistance au feu spécifique dite V0, qui sont largement prédominants sur le marché. Ils sont basés sur de la fibre de verre renforcée par une résine expoy. [↑](#footnote-ref-8)
9. Plus peut être une partie dans les fluides hydrauliques [↑](#footnote-ref-9)
10. Pour plus d’informations sur ce type de produit : https://www.plasticsintl.com/datasheets/Polystyrene.pdf [↑](#footnote-ref-10)
11. Par exemple le polymère bromé utilisé désormais dans les panneaux de polystyrène expansé Styrodur® de BASF, en substitution du HBCDD [↑](#footnote-ref-11)
12. L’ECHA a déposé en collaboration avec la Norvège et à la demande de la Commission Européenne une proposition de restriction de l’usage de ce composé dans le cadre de REACH. [↑](#footnote-ref-12)
13. Le norme anti-feu UL94 V0 est la norme généralement recherchée pour les circuits imprimés. Elle est en pratique atteinte par les circuits de type FR 4 (cf note 5). [↑](#footnote-ref-13)
14. PTFE : Poly(tetrafluoroethylène) [↑](#footnote-ref-14)
15. PTFE : Poly(tétrafluoroéthylène) [↑](#footnote-ref-15)
16. Pas d’information plus précise sur le nom chimique [↑](#footnote-ref-16)
17. <http://www.virtualpu.com/>, Urethane Update, Issue376, September 09, 2013 [↑](#footnote-ref-17)