

N° d'ordre : 2510

THESE

présentée pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE TOULOUSE

École doctorale : TYFEP

Spécialité : Sciences des Agroressources

Synthèse de solvants et plastifiants d'origine naturelle selon une démarche d'éco-conception.

Application à la formulation de vernis à ongles.

M. Matthieu BANDRES

Soutenue le 21 Septembre 2007 devant le jury composé de :

Mme	Marie-Elisabeth BORREDON.....	Présidente
	Professeur à l'Institut National Polytechnique de Toulouse Directrice du Laboratoire de Chimie Agro-Industrielle	
Mme	Pascale DE CARO.....	Directrice de thèse
	Maître de Conférences à l'Institut National Polytechnique de Toulouse	
Mme	Sophie THIEBAUD-ROUX.....	Directrice de thèse
	Maître de Conférences à l'Institut National Polytechnique de Toulouse	
M.	Jean-Marie AUBRY.....	Rapporteur
	Professeur à Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille Ex-Président du groupe Formulation de la Société Française de Chimie	
M.	Joaquín PLUMET.....	Rapporteur
	Professeur à l'Université Complutense de Madrid	
Mme	Catherine JEHANNO.....	Membre
	Responsable R&D DURLIN France	
M.	Hilaire BEWA.....	Invité
	Ingénieur-Expert Département Bioressources ADEME	
M.	Alain DESWARTVAEGHER.....	Invité
	Ex-Responsable R&D DURLIN France	
M.	Benoit ABRIBAT.....	Invité
	Directeur Département Agrosolutions COGNIS	

UMR 1010 Chimie Agro-Industrielle, ENSIACET, INPT, INRA, F-31077 Toulouse

REMERCIEMENTS.....	5
INTRODUCTION.....	- 9 -
CHAPITRE I - LES VERNIS A ONGLES : CONTRAINTES ENVIRONNEMENTALES ET DEVELOPPEMENT DURABLE.....	- 13 -
1. GENERALITES SUR LES VERNIS A ONGLES	- 15 -
1.1. COMPOSITION ET ORIGINE DES MATIERES PREMIERES	- 15 -
1.1.1. Nitrocellulose.....	- 15 -
1.1.2. Résines.....	- 16 -
1.1.3. Plastifiants.....	- 16 -
1.1.4. Solvants.....	- 17 -
1.1.5. Agents thixotropants.....	- 17 -
1.1.6. Pigments.....	- 17 -
1.1.7. Nacres.....	- 18 -
1.2. CARACTERISTIQUES TECHNIQUES	- 18 -
2. LES VERNIS A ONGLES FACE AUX NOUVELLES REGLEMENTATIONS	- 18 -
2.1. LES EMISSIONS DE COV ET LEUR IMPACT ENVIRONNEMENTAL.....	- 19 -
2.2. EVOLUTION DU CONTEXTE REGLEMENTAIRE	- 27 -
2.3. LES REGLEMENTATIONS AMERICAINES ET EUROPEENNES ACTUELLES.....	- 28 -
2.3.1. Aux Etats-Unis.....	- 28 -
2.3.2. En Europe.....	- 29 -
2.4. LES COMPOSES D'UN VERNIS A ONGLES VISES PAR LA REGLEMENTATION.....	- 31 -
2.5. DEMARCHE DE REDUCTION DES EMISSIONS ATMOSPHERIQUES	- 32 -
3. LA CHIMIE VERTE : UN OUTIL DE SUBSTITUTION.....	- 34 -
3.1. DEFINITIONS ET CONCEPTS.....	- 35 -
3.2. INDICATEURS VERTS (GREEN UNITS).....	- 37 -
3.2.1. Facteur environnemental (E-facteur).....	- 38 -
3.2.2. Economie d'atomes.....	- 39 -
3.2.3. Intensité massique – Productivité massique.....	- 40 -
3.2.4. Efficacité carbone.....	- 40 -
3.2.5. Efficacité massique de réaction.....	- 41 -
3.3. APPLICATION DES CRITERES DE LA CHIMIE VERTE AUX VERNIS A ONGLES	- 41 -
4. DEMARCHE DE SUBSTITUTION DES SOLVANTS.....	- 42 -
4.1. DEMARCHE DE SUBSTITUTION.....	- 43 -
4.2. LE MARCHE DES SOLVANTS INDUSTRIELS	- 44 -
4.3. ALTERNATIVES POUR UN DEVELOPPEMENT DURABLE.....	- 47 -
4.3.1. Les solvants organiques pour la synthèse.....	- 47 -
4.3.2. Les solvants pétrochimiques pour la formulation.....	- 48 -
4.3.3. Les solvants d'origine végétale pour la formulation.....	- 52 -
4.4. IDENTIFICATION DE NOUVEAUX SOLVANTS ET STRATEGIES D'ETUDE	- 55 -
4.4.1. Démarche de substitution.....	- 55 -
4.4.2. Proposition de solvants de substitution.....	- 55 -
4.4.3. Stratégies d'étude.....	- 63 -
CHAPITRE II - LES BIOSOLVANTS POUR VERNIS A ONGLES.....	- 65 -
1. L'HUILE DE FUSEL COMME MATIERE PREMIERE D'ORIGINE VEGETALE	- 69 -
1.1. ORIGINE.....	- 69 -
1.2. OBTENTION ET PURIFICATION	- 71 -

1.3.	COMPOSITION	- 72 -
1.4.	DOMAINES D'APPLICATION	- 76 -
2.	MISE AU POINT DE PROCEDES PROPRES.....	- 79 -
2.1.	SYNTHESE DE L'ACETATE D'ISOAMYLE.....	- 79 -
2.1.1.	<i>Estérification : Etude bibliographique</i>	- 79 -
2.1.2.	<i>Estérification de l'acide acétique</i>	- 82 -
2.1.3.	<i>Estérification de l'anhydride acétique sans catalyse</i>	- 85 -
2.1.4.	<i>Estérification de l'anhydride acétique en présence de catalyseur</i>	- 86 -
2.1.5.	<i>Evaluation de l'intérêt environnemental</i>	- 87 -
2.2.	SYNTHESE DE L'ISOVALERATE D'ETHYLE	- 89 -
2.2.1.	<i>Oxydation des alcools : Etude bibliographique</i>	- 89 -
2.2.2.	<i>Synthèse de l'acide isovalérique</i>	- 96 -
2.2.3.	<i>Evaluation de l'intérêt environnemental des réactions d'oxydation</i>	- 103 -
2.2.4.	<i>Synthèse de l'isovalérate d'éthyle par estérification</i>	- 103 -
2.3.	SYNTHESE DU CARBONATE D'ISOAMYLE ET DE METHYLE	- 108 -
2.3.1.	<i>Le carbonate de diméthyle</i>	- 108 -
2.3.2.	<i>Méthoxycarbonylation : Etude bibliographique</i>	- 115 -
2.3.3.	<i>Carbonatation de l'alcool isoamylique</i>	- 117 -
2.3.4.	<i>Evaluation de l'intérêt environnemental et économique</i>	- 123 -
2.4.	SYNTHESE DE L'ETHER D'ISOAMYLE ET D'ETHYLE	- 124 -
2.4.1.	<i>Ethérification : Etude bibliographique</i>	- 124 -
2.4.2.	<i>Déshydratation de l'alcool isoamylique et de l'éthanol</i>	- 126 -
2.4.3.	<i>O- méthylation de l'alcool isoamylique par le carbonate de diméthyle</i>	- 127 -
2.4.4.	<i>Réaction de Williamson</i>	- 130 -
2.4.5.	<i>Evaluation de l'intérêt environnemental</i>	- 131 -
3.	SELECTION DU BIOSOLVANT LE PLUS ADAPTE POUR LES VERNIS A ONGLES	- 133 -
3.1.	TESTS DE SOLUBILITE ET DE COMPATIBILITE	- 133 -
3.2.	ETUDE DU TEMPS DE SECHAGE	- 134 -
3.2.1.	<i>Critère primordial de sélection d'un solvant de vernis à ongles</i>	- 134 -
3.2.2.	<i>Influence de la nature du solvant sur le temps de séchage du vernis</i>	- 135 -
3.3.	THEORIE DE HANSEN	- 137 -
3.3.1.	<i>Description de la théorie</i>	- 137 -
3.3.2.	<i>Description des paramètres de solubilité de Hansen</i>	- 139 -
3.3.3.	<i>Détermination expérimentale des paramètres de Hansen</i>	- 140 -
3.3.4.	<i>Paramètres de solubilité de Hansen d'un mélange de solvants</i>	- 145 -
3.3.5.	<i>Conclusion</i>	- 147 -
3.4.	ASPECTS ECONOMIQUES.....	- 147 -
4.	CONCLUSIONS	- 150 -
 CHAPITRE III - PLASTIFIANTS D'ORIGINE VEGETALE		 - 153 -
1.	DEMARCHE DE SUBSTITUTION DES PLASTIFIANTS	- 155 -
1.1.	ROLE DES PLASTIFIANTS DANS UNE FORMULATION.....	- 155 -
1.2.	PLASTIFIANTS D'ORIGINE PETROCHIMIQUE	- 155 -
1.3.	IDENTIFICATION DES MOLECULES CIBLES.....	- 158 -
2.	STRATEGIES DE DEVELOPPEMENT D'AGENTS PLASTIFIANTS	- 159 -
2.1.	HUILES VEGETALES : SOURCE DE CARBONE RENOUVELABLE	- 159 -
2.2.	PREPARATION DES ALCOOLS GRAS A PARTIR DES HUILES VEGETALES	- 160 -
2.3.	L'ALCOOL LAURIQUE EN TANT QUE MATIERE PREMIERE.....	- 161 -
2.4.	LE GLYCEROL COMME MATIERE PREMIERE	- 162 -
2.4.1.	<i>Origine du Glycérol</i>	- 162 -
2.4.2.	<i>Applications et débouchés</i>	- 166 -

3. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE DES VOIES DE SYNTHÈSE D'UN CARBONATE ORGANIQUE .	- 168 -
3.1.1. Préparation des carbonates de dialkyle	- 168 -
3.1.2. Préparation du carbonate de glycérol.....	- 169 -
4. SYNTHÈSES DE CARBONATES D'ORIGINE NATURELLE AVEC UNE APPROCHE ENVIRONNEMENTALE	- 173 -
4.1. SYNTHÈSE DU CARBONATE DE DIISOAMYLE.....	- 173 -
4.1.1. Déplacement de l'équilibre.....	- 173 -
4.1.2. Effet de la nature du catalyseur.....	- 175 -
4.1.3. Effet de la température de la réaction	- 175 -
4.1.4. Traitement du milieu réactionnel.....	- 175 -
4.2. SYNTHÈSE DU CARBONATE DE DILAURYLE	- 176 -
4.3. SYNTHÈSE DU CARBONATE DE GLYCEROL.....	- 177 -
4.3.1. Procédé par catalyse homogène	- 177 -
4.3.1. Procédé par catalyse hétérogène.....	- 182 -
4.3.2. Evaluation du gain environnemental.....	- 184 -
4.3.3. Proposition d'un procédé industriel	- 185 -
4.3.4. Calcul du prix de revient du carbonate de glycérol.....	- 187 -
4.3.5. Applications industrielles du carbonate de glycérol.....	- 189 -
5. CARACTÉRISATION DU POUVOIR PLASTIFIANT DES CARBONATES D'ORIGINE NATURELLE	- 192 -
5.1. APPROCHE MACROSCOPIQUE PAR ANALYSES THERMIQUES	- 192 -
5.1.1. Température de transition vitreuse.....	- 192 -
5.1.2. Présentation de l'étude	- 193 -
5.1.3. Analyses par calorimétrie différentielle à balayage (DSC).....	- 194 -
5.1.4. Analyses dynamiques et mécaniques (DMA)	- 196 -
5.2. LA DURETE PERSOZ : CARACTÉRISATION MACROSCOPIQUE DU FILM	- 199 -
5.2.1. Principe de la mesure	- 199 -
5.2.2. Protocole opératoire.....	- 200 -
5.2.3. Résultats et discussion	- 201 -
5.3. CORRELATION ENTRE LA STRUCTURE CHIMIQUE DES MOLECULES ET LES RESULTATS EXPERIMENTAUX	- 203 -
5.3.1. Conformation des carbonates	- 203 -
5.3.2. Organisation du réseau polymérique.....	- 204 -
6. CONCLUSION.....	- 205 -
CHAPITRE IV - FORMULATION DE VERNIS A ONGLES.....	- 209 -
1. RÉDUCTION DES ÉMISSIONS DE COV	- 211 -
1.1. RAPPEL DE LA RÉGLEMENTATION	- 211 -
1.2. MÉTHODES D'ÉVALUATION DES ÉMISSIONS DE COV	- 214 -
1.2.1. Évaporation de surface.....	- 214 -
1.2.2. Émissions des cuves agitées ventilées.....	- 216 -
1.2.3. Émissions lors du chargement des matières premières	- 217 -
1.2.4. Pertes par échauffement sous atmosphère inerte	- 218 -
1.3. ÉVALUATION DE LA RÉDUCTION DES ÉMISSIONS DE COV	- 219 -
2. SUBSTITUTION DE LA RESINE POLYESTER.....	- 222 -
2.1. ÉTUDE D'UNE RESINE ALKYLDE	- 222 -
2.2. FORMULATION ET CARACTÉRISATION	- 223 -
3. FORMULATION D'UN VERNIS A ONGLES ECOLOGIQUE.....	- 226 -
4. FORMULATION D'UN DISSOLVANT.....	- 229 -

4.1.	ETUDE DU POUVOIR DISSOLVANT DE SOLVANTS D'ORIGINE NATURELLE	- 229 -
4.2.	FORMULATION D'UN DISSOLVANT D'ORIGINE NATURELLE	- 231 -
4.3.	EVALUATION DES CARACTERISTIQUES DU DISSOLVANT PAR UN PANEL	- 232 -
5.	CONCLUSION.....	- 234 -
CONCLUSION GENERALE		- 237 -
PARTIE EXPERIMENTALE		- 241 -
1.	PREPARATION DES SOLVANTS	- 243 -
1.1.	SYNTHESE DE L'ACETATE D'ISOAMYLE.....	- 243 -
1.1.1.	<i>Estérification par l'acide acétique.....</i>	- 243 -
1.1.2.	<i>Estérification par l'anhydride acétique.....</i>	- 243 -
1.2.	SYNTHESE DU METHYL ISOAMYL CARBONATE	- 243 -
1.3.	SYNTHESE DE L'ETHYL ISOAMYL ETHER	- 244 -
1.3.1.	<i>Catalyse par résine échangeuse d'ions.....</i>	- 244 -
1.3.2.	<i>Catalyse acide par H₂SO₄.....</i>	- 244 -
1.3.3.	<i>Réaction de Williamson catalysée par PEG 300.....</i>	- 245 -
1.3.4.	<i>Réaction de Williamson catalysée par Aliquat 336.....</i>	- 245 -
1.3.5.	<i>Catalyse par résine échangeuse d'ions sous pression.....</i>	- 245 -
1.3.6.	<i>Caractérisation.....</i>	- 246 -
1.4.	SYNTHESE DE L'ACIDE ISOVALERIQUE	- 246 -
1.4.1.	<i>Catalyse par Tempo.....</i>	- 246 -
1.4.2.	<i>Oxydation à l'eau oxygénée.....</i>	- 247 -
1.5.	SYNTHESE DE L'ISOVALERATE D'ETHYLE	- 248 -
2.	PREPARATION DES PLASTIFIANTS.....	- 248 -
2.1.	SYNTHESE DU CARBONATE DE DIISOAMYLE.....	- 248 -
2.2.	SYNTHESE DU DIDODECYL CARBONATE	- 249 -
2.3.	SYNTHESE DU CARBONATE DE GLYCEROL.....	- 250 -
3.	MATERIEL ANALYTIQUE.....	- 251 -
3.1.	CHROMATOGRAPHIE GAZEUSE.....	- 251 -
3.2.	CHROMATOGRAPHIE LIQUIDE	- 251 -
4.	APPAREILLAGE DE CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE	- 251 -
4.1.	ENREGISTREUR DE TEMPS DE SECHAGE.....	- 251 -
4.2.	DURETE PERSOZ	- 252 -
4.3.	MESURE DE LA TEMPERATURE DE TRANSITION VITREUSE.....	- 253 -
BIBLIOGRAPHIE		- 255 -

Remerciements

Les recherches qui ont fait l'objet de ce mémoire ont été menées au Laboratoire de Chimie Agro-Industrielle (LCA) de l'Ecole Nationale Supérieure des Ingénieurs en Arts Chimiques et Technologiques de Toulouse (ENSIACET) dirigé par le Professeur Marie-Elisabeth BORREDON. Ces travaux ont été financés par Durlin France, dans le cadre d'une convention Cifre.

Je souhaite adresser à Alain DESWARTVAEGHER et à Rémy TOURNADRE mes plus fervents remerciements pour m'avoir donné la possibilité de réaliser ces travaux de recherches dans des conditions avantageuses. Alain, vous m'avez mis le pied à l'étrier dans cette industrie en partageant votre savoir et votre expertise des vernis à ongles; je vous en suis extrêmement reconnaissant.

Madame le Professeur Marie-Elisabeth BORREDON, je vous remercie de m'avoir accueilli dans votre laboratoire. Je vous adresse mes plus sincères remerciements pour la confiance et la gentillesse que vous m'avez toujours accordées.

Cher Professeur Antoine GASET, je vous adresse mes plus fervents remerciements pour m'avoir fait partager votre savoir ainsi que votre sens de l'humour. Je vous suis extrêmement reconnaissant d'avoir cru en moi et de m'avoir donné l'opportunité de vivre des moments très enrichissants.

Ce travail de recherche a été effectué sous la direction de Madame Pascale DE CARO et Madame Sophie THIEBAUD-ROUX. Je tiens à vous exprimer toute ma gratitude pour avoir encadré ce travail pendant ces trois années, et pour m'avoir fait profiter de votre expérience au travers de tous vos conseils.

Pascale et Sophie, je vous félicite pour votre disponibilité, votre gentillesse et votre bonne humeur. Vous m'avez fait confiance et vous m'avez

laissé la possibilité de m'exprimer pleinement. Au final, cette association a été un grand succès pour nous trois. Je vous prie d'accepter mes chaleureux remerciements et vous souhaite beaucoup de bonheur dans la suite de votre carrière, car vous le méritez.

J'adresse mes remerciements à Catherine JEHANNO pour avoir su prendre efficacement le relais dans ce projet de recherche. Votre rigueur et votre partage de la connaissance dans le domaine des vernis à ongles m'ont grandement aidé dans l'apprentissage des réalités industrielles.

Je tiens à féliciter l'ensemble des stagiaires qui ont participé à ces travaux de recherche. Sophie, Coralie, Cédric, Daniela, Anne, Caroline, Lionel, Marc, Valentina, votre dynamisme et votre motivation ont grandement contribué à la réussite de cette thèse. Je vous remercie pour votre aide et vous adresse mes plus grands vœux de réussite pour le futur.

Je tiens à vivement remercier Monsieur le Professeur Jean-Marie Aubry pour avoir pris le temps de juger mon travail et pour les conseils prodigués.

Monsieur le Professeur Joaquin Plumet, je vous remercie d'avoir accepté de juger ce manuscrit et espère qu'en qualité de rapporteur, vous avez apprécié ce travail.

Monsieur Hilaire BEWA je vous suis très reconnaissant d'avoir pris le temps de juger ce travail de recherche et de nous avoir fait partager le point de vue de l'ADEME sur ce sujet.

J'adresse mes plus sincères remerciements à Monsieur Benoît ABRIBAT pour avoir accepté de prendre part à ce jury et pour nous avoir apporté sa vision des contraintes industrielles.

Remerciements

Je voudrais remercier l'ensemble du personnel du laboratoire, Karine, Marie-Christine, Thérèse, Mireille, Isabelle, ainsi que Michel et Didier pour leur disponibilité, leur aide, et surtout leur efficacité.

Je remercie tous les stagiaires, doctorants et docteurs pour avoir contribué à une ambiance de travail efficace et détendue. Je pense plus particulièrement à : Julien et Delphine, Philippe E., Olivier et ses malheurs, Philippe M., Mathieu, Fabien, Aurélie, Florina, Caroline, Laurent, Lupita, Marjorie, Dana, Abraham, Marie-Pierre, Thierry, Jérôme, Antoine, Eric, Philippe M. et Laure.

A vous tous, un grand merci car cela a été un réel plaisir de partager avec vous autant de ragots pendant ces trois années.

Enfin, en témoignage de ma reconnaissance, je dédie ce travail à tous ceux qui savent susciter la curiosité et partager leur savoir avec passion, pour le plaisir insatiable éprouvé à les écouter, ou à les lire.

Introduction

La formulation d'un vernis à ongles est un processus complexe et exigeant car chaque composition nécessite un assemblage judicieux des différents ingrédients. Le changement d'un seul de ces constituants peut considérablement affecter les propriétés du vernis, ce qui explique une grande similitude de compositions pour les formulations de vernis à ongles actuellement disponibles sur le marché. Le manque d'innovation apparaît être une des causes de la stagnation des ventes de vernis à ongles comparativement aux autres produits de maquillage. En s'engageant dans ces travaux de thèse, la société Durlin France vise à développer de nouvelles matières premières pour se démarquer par rapport aux concurrents et à démontrer son savoir-faire en matière d'innovation.

Le second enjeu de ces travaux repose sur des considérations environnementales. Un vernis à ongles étant composé de 60 à 70% de solvants volatils, sa production industrielle entraîne l'émission dans l'atmosphère de plusieurs milliers de tonnes de Composés Organiques Volatils chaque année. Les nouvelles réglementations sur les émissions de COV imposées par la directive européenne 1999/13/CE contraignent l'ensemble des industries du secteur à prendre des mesures pour réduire la pollution atmosphérique.

Dans ce contexte, Durlin a défini un certain nombre de priorités qui s'inscrivent dans une politique de développement durable :

- Développer de nouvelles matières premières pour substituer les matières premières dangereuses, afin de répondre efficacement à la directive REACH,
- Réduire à la source les émissions de Composés Organiques Volatils (COV) pour respecter de façon durable la directive européenne 1999/13/CE,
- Elargir la gamme de matières premières disponibles pour la formulation de vernis à ongles.

Pour répondre à ces objectifs ainsi qu'à la demande croissante des consommateurs pour des produits plus respectueux de l'environnement, nos travaux se sont orientés vers le développement de nouveaux ingrédients d'origine végétale adaptés à la formulation de vernis à ongles.

Pour cela, il nous a semblé judicieux de mettre en place une démarche d'éco-conception, en prenant en compte les aspects sanitaires et environnementaux du produit tout au long de son cycle de vie:

- toutes les molécules seront développées à partir de matières premières d'origine végétale et renouvelable. Celles-ci seront sélectionnées en fonction de leur disponibilité, de leurs propriétés physico-chimiques et de leur coût.

- les procédés mis en œuvre pour fonctionnaliser les matières premières végétales respecteront les principes de la chimie verte. L'enjeu est de mettre au point un procédé simple, efficace, peu coûteux et respectueux de l'environnement, dans le but d'un transfert aisé à l'échelle industrielle. L'évaluation de chaque réaction par des indicateurs verts permettra de quantifier son impact environnemental.

- les ingrédients développés seront testés et sélectionnés sur des critères techniques (propriétés physico-chimiques, performance), environnementaux (biodégradabilité, écotoxicité) et sanitaires (toxicité).

- les conditions de sécurité durant les phases de production et de transport des vernis à ongles pourront être améliorées grâce à l'augmentation du point éclair de la formulation.

- enfin, la formulation retenue devra permettre une réduction des COV émis lors de la production des vernis à ongles, afin de diminuer la production de gaz à effet de serre et de réduire la concentration dans l'air des produits volatils auxquels le personnel de Durlin est exposé.

Cette démarche d'éco-conception, préventive, se caractérise par :

- une approche multi-critères prenant en compte les impacts environnementaux les plus pertinents (air, déchets, matières premières, énergie),
- et une approche multi-étapes qui repose sur l'ensemble du cycle de vie (procédé d'obtention des matières premières, production du vernis à ongles, transport, utilisation).

Cette vision globale contribue alors à une maîtrise des coûts, à une réduction des risques et à l'innovation. De plus, elle présente un intérêt stratégique en terme de communication et apporte un avantage concurrentiel. Nous avons appliqué cette démarche pour concevoir de nouveaux procédés et de nouvelles matières premières dans le respect des principes fondamentaux de la chimie verte.

Dans le premier chapitre, nous dresserons un état des lieux relatif à la composition d'un vernis à ongles et aux nouvelles réglementations auxquelles ils sont soumis. Le concept de chimie verte, qui guidera nos choix de synthèse, sera explicité. Enfin, nous identifierons des molécules d'origine naturelle susceptibles de remplacer les solvants d'origine pétrochimique.

Le second chapitre sera consacré à la synthèse de biosolvants à partir de l'huile de fusel, en mettant en œuvre des transformations chimiques telles que l'estérification, l'oxydation, la carbonylation et l'éthérisation. L'étude des propriétés physico-chimiques et des considérations économiques permettront de sélectionner le solvant d'origine naturelle le plus adapté à la formulation de vernis à ongles.

Dans le troisième chapitre, nous nous intéresserons au développement de plastifiants d'origine naturelle. Un procédé de carbonatation des alcools sera optimisé en vue d'une production industrielle du carbonate de glycérol.

Enfin, dans le dernier chapitre, l'impact de la substitution des solvants pétrochimiques par les solvants d'origine naturelle sera évalué en terme d'émissions de COV. Nous proposerons également une composition de vernis à ongles et une composition de dissolvant exclusivement formulées à partir de matières premières d'origine naturelle. Ces produits présentent l'avantage de répondre au cahier des charges établi par Ecocert pour obtenir le label *Cosmétique Ecologique*.

***Chapitre I - Les Vernis à Ongles :
Contraintes Environnementales et
Développement Durable***



1. Généralités sur les vernis à ongles

Le maquillage de l'ongle remonte à l'Égypte ancienne. A cette époque, des essences de benjoin, des résines naturelles et des ocres naturelles étaient utilisées¹. Ce n'est qu'à la fin de la 1^{ère} guerre mondiale que la nitrocellulose industrielle, dérivée des stocks importants de coton à poudre, sera utilisée comme agent filmogène dans les formulations de vernis à ongles. Au début des années 70 apparaissent des vernis antisédimentants alliant les qualités de stabilité et de facilité d'application grâce à l'incorporation d'agents rhéologiques. A la fin du XX^{ème} siècle, les diverses réglementations (Directive Cosmétique, Réglementation REACH) imposent une meilleure prise de conscience de la tolérance cutanée. Dans ce contexte, l'anticipation de futures contraintes réglementaires a constitué un élément déclencheur pour initier cette thèse.

1.1. Composition et origine des matières premières

Une formulation de vernis à ongles est réalisée à partir de plusieurs composants possédant chacun des spécificités propres. Parmi les principales matières premières, on retrouve un agent filmogène, dont les propriétés de souplesse et d'adhérence sont améliorées par un plastifiant et une résine. L'ensemble est alors dissout et homogénéisé dans une composition solvante.

1.1.1. *Nitrocellulose*

La nitrocellulose, agent filmogène principal des vernis, est utilisée sous forme d'un solide pulvérulent imbibé d'un mouillant aqueux ou alcoolique pour des raisons de sécurité. Son rôle est de constituer une pellicule souple et brillante qui adhère à la surface de l'ongle. La nitrocellulose résulte de la nitration de la cellulose, obtenue principalement à partir de linters de coton, dans le cadre d'une application cosmétique (Figure 1). L'origine renouvelable de la nitrocellulose en fait une matière première intéressante pour la valorisation de la biomasse et la formulation de vernis à ongles respectueux de l'environnement.

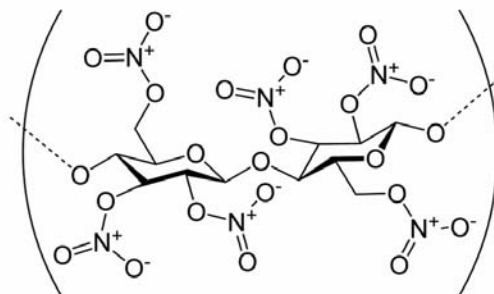


Figure 1 : Structure chimique du monomère de la nitrocellulose

Polymère naturel, la cellulose présente en outre l'intérêt de ne pas contenir de monomères résiduels, contrairement aux polymères d'origine synthétiques. La démarche d'enregistrement et d'évaluation de la nitrocellulose dans le cadre de la procédure REACH sera donc simplifiée.

1.1.2. Résines

Les résines sont des agents filmogènes. Elles confèrent au film une brillance accrue et améliorent son adhérence sur l'ongle. Les résines naturelles telles que les gommes dammar, les résines colophanes, l'huile de benjoin ne sont plus utilisées en raison de leur faible innocuité et de leur efficacité limitée. Les résines utilisées sont des résines aryl sulfonamide, des copolymères acryliques ou des polyesters. Compte tenu de leur forte viscosité et afin de faciliter leur mise en œuvre, les résines sont généralement mises en solution dans un solvant, généralement l'acétate de butyle pour application en vernis cosmétique. Dans tous les cas, elles doivent être compatibles avec la nitrocellulose.

1.1.3. Plastifiants

Les plastifiants sont des composés non volatils qui apportent de la souplesse au film pour lui permettre de s'adapter aux flexions de l'ongle. Les plastifiants agissent principalement sur la dureté du film et sur la tenue du vernis. En effet, un film trop mou s'userait trop rapidement alors qu'un film trop dur pourrait s'écailler au moindre choc. L'ajustement des teneurs en nitrocellulose, résines et plastifiants permet d'obtenir un film aux propriétés adaptées (dureté, tenue,...).

1.1.4. Solvants

La fonction principale d'un solvant est de dissoudre les différents composés afin d'obtenir une composition homogène dont la viscosité est adaptée à une application aisée à l'aide d'un pinceau. Les solvants sont des molécules volatiles qui permettent lors de leur évaporation le séchage du vernis. En contrepartie, les solvants sont responsables des émissions de composés organiques volatils (COV) lors la production des vernis à ongles mais aussi lors de l'application sur l'ongle par le consommateur. La réduction de ces émissions atmosphériques constituera, pour nous, un challenge dans le cadre du développement des nouveaux produits.

Les solvants les plus utilisés sont l'acétate de butyle et l'acétate d'éthyle. D'autres molécules telles que le carbonate de diméthyle ou le méthylal ont été brevetées¹ mais n'ont pas trouvé d'application commerciale.

Il est important de noter que des liquides volatils, tels que le toluène, sont utilisés en tant que diluants. Ils ne permettent pas de solubiliser la nitrocellulose mais sont utilisés en mélange avec des solvants "vrais" pour réduire le coût d'une formulation.

Généralement la matrice « solvants » représente 70% du poids total d'une formule. Le temps de séchage d'un vernis dépend de la vitesse d'évaporation du solvant et de la nature de la matrice dans lequel il est inséré.

1.1.5. Agents thixotropants

Les agents thixotropants, bien que présents en faible quantité dans la composition finale, ont un rôle essentiel. Ils apportent des propriétés rhéologiques qui permettent de maintenir en suspension les nacres et pigments afin de minimiser les risques de sédimentation. Les composés utilisés sont généralement des argiles bentonites ou hectorites.

1.1.6. Pigments

Les pigments sont des particules solides de très petite taille (quelques micromètres de diamètre) qui ne se solubilisent pas et doivent rester en suspension dans le vernis. Ils peuvent être classés en trois familles :

- les pigments minéraux de type oxydes métalliques (par exemple, Fe_2O_3 de couleur rouge ou TiO_2 de couleur blanche). Ces pigments possèdent un excellent pouvoir couvrant mais une densité élevée.

- les pigments organiques synthétiques, qui possèdent un pouvoir couvrant plus limité. L'éventail de couleurs proposé par les fabricants de pigments est très large.
- les pigments organiques d'origine naturelle. Ce type de pigment reste encore confidentiel puisqu'il s'agit de molécules extraites de végétaux, qui sont greffées sur un support minéral. La palette de couleurs existantes est restreinte et leur résistance à l'oxydation est limitée sous l'effet des rayonnements ultra-violet et de la température.

La recherche de pigments d'origine naturelle peut s'avérer intéressante dans l'optique du développement d'une gamme de vernis entièrement d'origine naturelle.

1.1.7. Nacres

Les nacres sont des pigments minéraux dont la taille varie de 10 à 500 µm. Chaque particule va réfléchir ou diffracter la lumière afin d'apporter des effets visuels au vernis. Les nacres sont composées d'un substrat minéral (mica, borosilicate ou silice) généralement revêtu d'une couche d'oxyde de titane ou de fer.

1.2. Caractéristiques techniques

La tenue, la brillance, la facilité d'application et le temps de séchage constituent les quatre caractéristiques techniques essentielles d'une formulation de vernis à ongles. L'innocuité des constituants et la stabilité du produit (absence de sédimentation et de synérèse) sont quant à eux des critères indispensables pour toute formulation commerciale. Ces caractéristiques devront être respectées dans le cadre de la recherche de nouvelles matières premières. En effet, la substitution de chaque constituant d'une formulation ne doit pas affecter les propriétés physiques et organoleptiques du produit final. Le remplacement des matières premières d'origine pétrochimique par des ressources renouvelables ne pourra se faire que dans le respect de la qualité du vernis à ongles.

2. Les vernis à ongles face aux nouvelles réglementations

Quelque soit le type de formulation, le principe de séchage du vernis à ongles induit le passage dans l'atmosphère de l'ensemble des solvants de la formulation. Tous les solvants utilisés (à l'exception de l'eau) sont des Composés Organiques Volatils (COV). Une fois dans

l’atmosphère, ces composés participent à la pollution de l’air (Figure 2), selon des processus que nous détaillerons dans les paragraphes suivants.

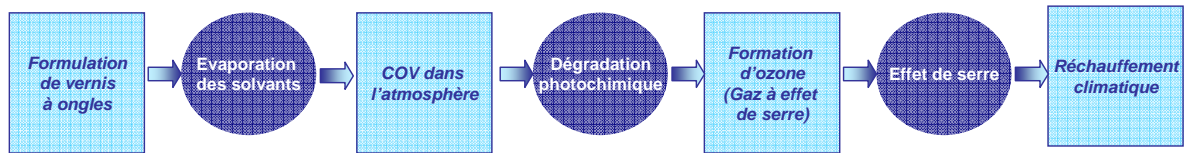


Figure 2 : Cycle de vie des solvants d’une formulation de vernis à ongles

2.1. Les émissions de COV et leur impact environnemental

Les vernis à ongles sont des produits de maquillage spécifiques car, outre la nécessité de répondre aux exigences sanitaires des produits cosmétiques, ils sont soumis aux mêmes réglementations environnementales que les peintures et revêtements. La raison de cette double réglementation est imputable à leur forte teneur en solvants, qui sont inéluctablement rejetés dans l’atmosphère à chaque application sur l’ongle. La grande majorité des vernis à ongles actuellement fabriqués au niveau mondial sont des formulations mettant en jeu des solvants organiques (**Erreur ! Source du renvoi introuvable.**). Le marché de formulations en phase aqueuse n’a pas progressé en raison d’une qualité de couleur médiocre et d’une tenue plus faible par rapport aux vernis en phase organique.

Type de formulation	Solvants Utilisés	Teneur des solvants dans la formule	Parts de marché
Aqueuse	Eau Ethanol Ethers de glycol	<60%	4 %
Organique	Acétate de butyle Acétate d’éthyle Toluène	60%	96 %

Tableau 1 :Les solvants dans les vernis à ongles

a) Définitions

Chaque année en France, les émissions de COV sont estimées à 2.1 millions de tonnes tous secteurs confondus (industrie, agriculture, transports,...) dont 550 000 tonnes sont imputables à l'industrie (source CITEPA, 2000).

De façon générale, les COV sont des molécules qui entraînent une pollution de l'air, principalement en favorisant la production d'ozone dans la troposphère. Pourtant, la définition d'un Composé Organique Volatil n'est pas commune à l'ensemble des pays du monde. D'où une confusion importante dans l'explication du phénomène, et des mesures à prendre pour restreindre leurs émissions. Deux définitions sont communément employées :

- **Définition Européenne** : Un COV est défini comme un composé organique, c'est-à-dire possédant au moins un atome de carbone, dont la pression de vapeur saturante à 25°C est supérieure à 10 Pa.
- **Définition Américaine** : Un COV est défini comme un composé organique, c'est-à-dire possédant au moins un atome de carbone, qui participe à des réactions photochimiques dans l'atmosphère, à l'exception de certains composés présents sur une liste positive intitulée « Exempted VOC ».

La législation européenne se base sur la pression de vapeur saturante (ou tension de vapeur) pour définir un COV. Par définition, c'est la pression exercée par la phase gazeuse de la substance en équilibre avec sa phase liquide ou solide. Elle est être représentée schématiquement par la Figure 3.

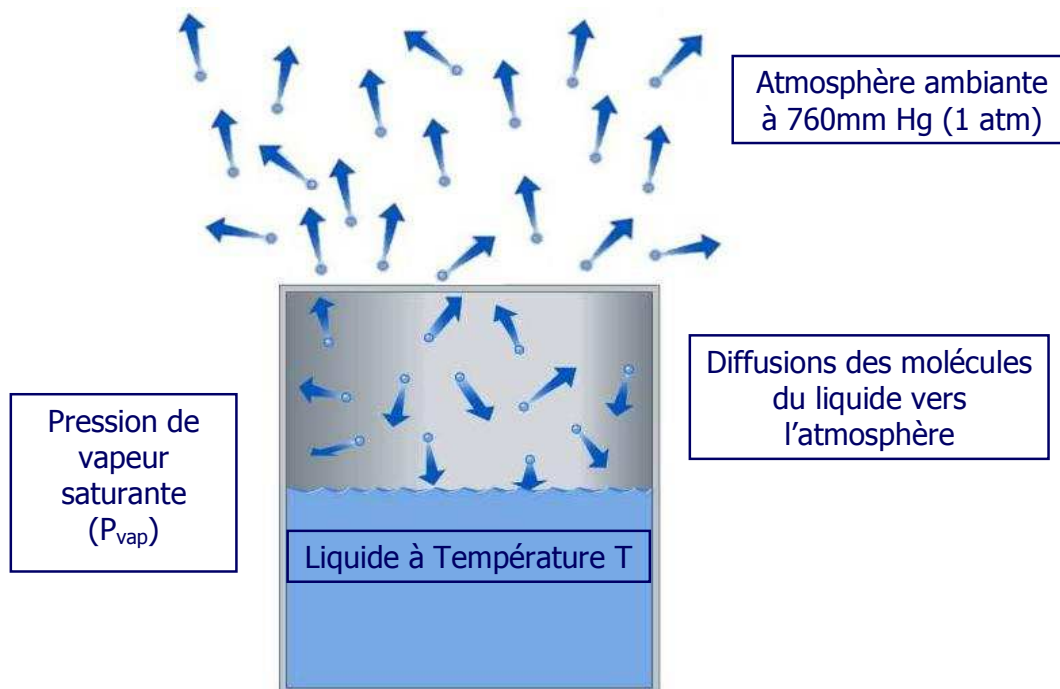


Figure 3 : Définition schématique de la pression de vapeur saturante²

Si la définition européenne est précise et ne soulève aucune ambiguïté, la définition américaine est beaucoup plus équivoque car elle ne fait pas intervenir de paramètre physico-chimique quantifiable. En effet, l'activité photochimique de chaque composé n'est pas nécessairement connue et requiert des analyses poussées ou des simulations moléculaires avant de pouvoir déterminer s'il s'agit d'un COV. De plus, la liste des COV exemptés ne cesse de s'allonger, probablement sous l'effet du puissant lobbying des gros fabricants américains qui contournent les données scientifiques apportées par des organismes indépendants. Les composés exemptés par la définition américaine des COV sont présentés dans la liste suivante³ :

- le méthane,
- l'éthane,
- le dichlorométhane,
- 39 composés fluorés,
- l'acétate de méthyle,
- le formiate de méthyle,
- l'acétone,
- le tétrachloroéthylène,
- et tous les méthyl siloxanes.

Devant ces dérives, plusieurs universitaires américains prônent l'adoption de nouvelles définitions, cette fois basées sur des propriétés physico-chimiques. Par exemple, Peterson propose une catégorie à part entière de COV, les "Composés Organiques Volatils à Faible Pression de Vapeur" ou "LVP - VOC" ("Low Vapor Pressure VOC")². Ces composés seraient définis comme des substances chimiques contenant au moins un atome de carbone et remplissant une des conditions suivantes :

- la pression de vapeur saturante est inférieure à 10 mmHg à 20°C (cela correspond à la définition européenne de 10 Pa à 25°C),
- le point d'ébullition est supérieur à 216°C,
- la molécule contient au moins 12 atomes de carbones.

La Figure 4 illustre schématiquement les définitions américaine et européenne appliquées aux cas des solvants pour vernis à ongles.

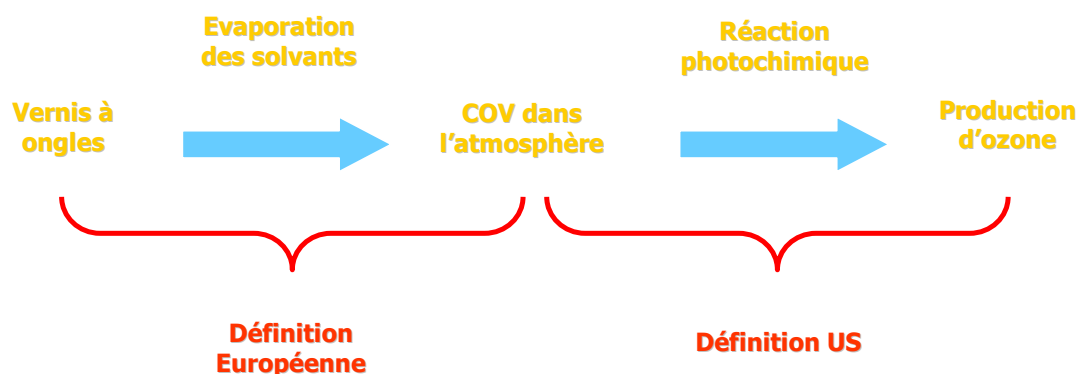


Figure 4 : Comparaison schématique des définitions de COV appliquées à l'industrie des vernis à ongles

La définition européenne porte sur le processus initial de libération des COV dans l'atmosphère tandis que les américains s'intéressent au devenir des substances chimiques et à leur impact environnemental. Nous examinerons dans la suite de ce chapitre les processus photochimiques conduisant à la production d'ozone. Un des objectifs de la thèse étant de réduire les émissions de COV due à l'évaporation des solvants de vernis à ongles, une évaluation des émissions atmosphériques sera réalisée dans le chapitre IV.

b) Impact des COV dans l'atmosphère

Les Composés Organiques Volatils peuvent avoir des impacts directs ou indirects sur les êtres vivants ainsi que sur leur environnement. Les impacts directs résultent de l'accumulation, dans l'atmosphère ambiante, de molécules présentant un danger pour l'homme. Ce danger peut être de nature différente puisqu'il peut s'agir d'un risque d'inflammation des COV présents sous forme de vapeur ou bien d'un risque pour la santé car certains COV sont répertoriés comme cancérogènes, tératogènes ou mutagènes. L'impact sur la santé peut ainsi provenir de l'inhalation des COV ou bien de leur contact avec la peau.

De façon indirecte, les COV contribuent à la pollution photochimique. Celle-ci correspond à la formation, dans l'air, de composés issus de réactions chimiques entre les oxydes d'azote, les composés organiques volatils et le monoxyde de carbone, sous l'effet du rayonnement solaire de courte longueur d'onde. Ce phénomène de pollution se produit dans la troposphère, domaine atmosphérique compris entre le sol et 7 à 10 km d'altitude (Figure 5). Le principal polluant photochimique est l'ozone, dont la production s'accompagne d'autres espèces aux propriétés acides ou oxydantes (aldéhydes, composés organiques nitrés, acide nitrique, eau oxygénée).

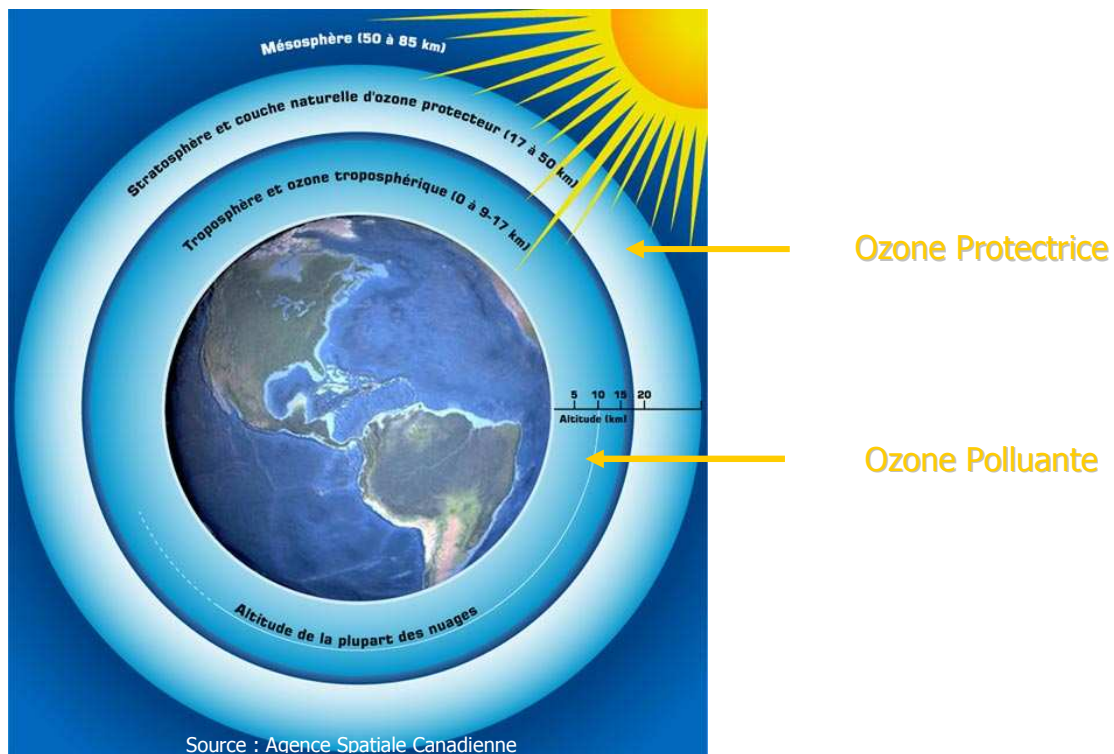


Figure 5 : Coupe de l'atmosphère terrestre

c) *Influence de la nature des COV sur la production d’ozone*

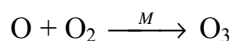
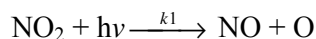
La formation de l’ozone au niveau du sol constitue un sérieux problème environnemental pour l’ensemble du globe. L’ozone n’est pas émis directement, mais résulte de réactions photochimiques sur des composés organiques volatiles (COV) et des oxydes d’azote (NO_x). Chaque COV réagit selon des vitesses de réaction et des mécanismes différents⁴. La formation d’ozone peut être très inégale suivant la structure de la molécule volatile.

De façon rigoureuse, la quantification des effets d’un COV sur la production d’ozone peut être déterminée par mesure de la teneur en ozone dans un bassin d’air avant et après introduction du COV. Ainsi, ces mesures ont permis de montrer que la formation de l’ozone dépend de plusieurs paramètres :

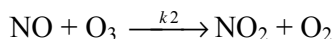
- la vitesse de réaction du COV émis,
- le mécanisme de dégradation du COV,
- le mécanisme de réaction atmosphérique,
- et la nature du bassin d’air dans lequel le COV est émis.

d) *Mécanisme naturel de formation de l’ozone dans l’atmosphère*

Dans l’atmosphère, en absence de tout réactif produit par l’homme, la seule réaction chimique significative qui forme de l’ozone⁵ dans la troposphère est la photolyse de NO₂ :



Mais elle est équilibrée par la réaction rapide de O₃ sur NO :



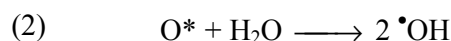
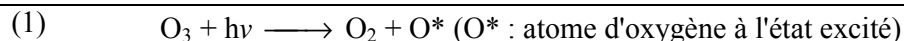
Un *équilibre photostationnaire* s’établit ainsi, avec une concentration en O₃ proportionnelle au ratio des concentrations entre NO₂ et NO :

$$[\text{O}_3] \cong \frac{k_1}{k_2} \cdot \frac{[\text{NO}_2]}{[\text{NO}]}$$

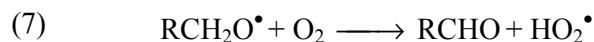
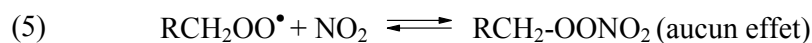
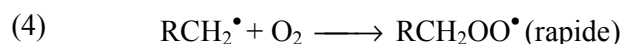
Donc, si aucun autre réactif n’est présent pour convertir du NO en NO₂, seules de très faibles quantités d’ozone se forment naturellement.

L'équilibre entre NO₂ consommé et NO₂ généré est déplacé dès que des COV sont émis dans l'atmosphère, car ils forment des radicaux qui convertissent NO en NO₂. L'exemple ci-dessous décrit le mécanisme de formation de l'ozone à partir d'un COV⁵⁻⁸, représenté par la formule brute RCH₃ :

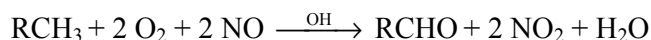
- Le radical hydroxyle •OH est formé à partir de l'ozone (1) et de la vapeur d'eau (2) sous l'action du rayonnement solaire (hν) :



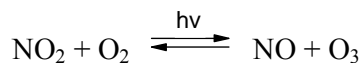
- Les radicaux •OH réagissent alors avec les COV (décrit sous une formule brute générique RCH₃) selon une série de réactions :



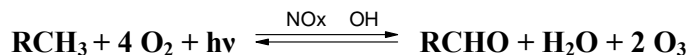
L'équation globale pour l'ensemble du processus correspond à :



En associant :



On obtient la formation d'ozone selon l'équation :



Ce système d'équations permet de mettre en évidence le mécanisme de formation de l'ozone à partir d'une molécule hydrocarbonée. D'autres mécanismes réactionnels caractérisent la photoréaction de molécules possédant d'autres groupements fonctionnels telles que les fonctions alcools ou amines⁵.

e) *Réactivité incrémentale maximale (MIR)*

Carter^{5, 6}, spécialiste californien de la pollution atmosphérique, a développé une nouvelle unité de mesure permettant d'évaluer et de comparer l'impact direct d'un composé chimique sur la formation d'ozone. Cette unité appelée MIR (**M**aximum **I**ncrémental **R**eactivity) est ainsi définie:

$$MIR = \lim_{COV \rightarrow 0} \frac{\left[\begin{array}{c} \text{Ozone formé} \\ \text{quand le COV est} \\ \text{ajouté au processus} \end{array} \right] - \left[\begin{array}{c} \text{Ozone formé} \\ \text{pendant le processus} \end{array} \right]}{[\text{COV ajouté}]}$$

Le logiciel SAPRC-99 développé par Carter permet de modéliser le mécanisme de formation d'ozone à partir de chaque fonction de l'entité chimique considérée. Chaque mécanisme réactionnel aboutissant à une quantité donnée d'ozone, la somme des mécanismes photochimiques permet d'établir la valeur MIR induite par toute la molécule. Les valeurs des Réactivités Incrémentales Maximales (MIR) des solvants utilisés dans les vernis à ongles sont consignées dans le **Erreur ! Source du renvoi introuvable.**

Composé	MIR (g O ₃ / g COV)
Carbonate de diméthyle	0.06
Isopropanol	0.31
Acétate d'éthyle	0.64
Ethanol	0.70
Acétate de butyle	0.88
Acétate d'isoamyle	1.18
Toluène	3.97
Diéthyl éther	4.01

Tableau 2: Valeurs MIR des solvants compatibles avec les vernis à ongles

L'analyse des valeurs MIR pour plusieurs centaines de molécules a permis de tirer des conclusions intéressantes sur l'influence de chaque fonction chimique sur la production d'ozone :

- la valeur MIR augmente avec le nombre d'atomes de carbone de la molécule,

- les fonctions alcools entraînent une plus grande production d’ozone que les fonctions esters,
- les fonctions éthers induisent une importante formation d’ozone,
- les carbonates ont une très faible influence sur la formation d’ozone.

Ces considérations seront utiles pour orienter notre sélection de solvants pour l’étude de la substitution de solvants pétrochimiques dans les vernis à ongles.

2.2. Evolution du contexte réglementaire

Au fil des ans, la pression réglementaire concernant les produits chimiques est devenue de plus en plus forte. En 1981, la création de l’inventaire des produits chimiques commercialisés en Europe EINECS (European INventory of Existing Commercial Substance) marque une étape importante. Dans cet inventaire, les substances sont enregistrées comme *substances existantes* avant le 18 septembre 1981 au sein de l’Union Européenne.

Les *substances nouvelles*, enregistrées au-delà de cette date, sont classées dans une liste appelée ELINCS (European List of Notified Chemicals Substances). Chaque matière chimique est ainsi listée soit dans l’EINECS soit dans l’ELINCS. L’actuel inventaire EINECS contient 10096 substances contre 3267 pour l’ELINCS.

L’introduction de toute nouvelle substance dans cet inventaire est devenue très difficile et coûteuse du fait du durcissement des contraintes toxicologiques et écotoxicologiques que les composés doivent respecter. Ainsi, dans un souci de rentabilité économique, les industriels de la cosmétique, et plus généralement de la chimie, se tournent préférentiellement vers des substances déjà listées plutôt que vers le développement de nouvelles molécules. Ce frein à l’innovation mérite d’être levé, tout en conservant des réglementations sévères, gage de sécurité pour l’homme et l’environnement. C’est dans cette optique que l’idée du projet REACH a vu le jour en Europe.

En résumé, le contexte réglementaire concernant les substances chimiques n’a cessé d’évoluer jusqu’aux réglementations actuelles que nous allons décrire dans le paragraphe suivant.

2.3. Les Réglementations américaines et européennes actuelles

2.3.1. Aux Etats-Unis

La principale initiative gouvernementale correspond à l'adoption du Clean Air Act de 1990. Cette loi a établi de nouvelles normes de qualité de l'air ambiant, concernant les émissions des sources fixes (installations industrielles) et mobiles (transports). Ces nouvelles limites à respecter ont été définies grâce au financement de recherches sur la pollution atmosphérique.

Le texte correspondant au Clean Air Act de 1990 comprend des mesures visant à s'attaquer aux problèmes connus de la pollution atmosphérique⁹. La loi présente les grands axes suivants :

- durcissement des normes d'émission des gaz d'échappement,
- incitation à l'utilisation de carburants à faible teneur en soufre,
- utilisation obligatoire d'installations contrôlées visant à réduire les émissions des polluants atmosphériques,
- diminution de l'utilisation des chlorofluorocarbones (CFC).

En outre, le Clean Air Act de 1990 permet à l'agence pour la protection de l'environnement (Environmental Protection Agency EPA) d'établir des limites sur la teneur d'un polluant dans l'atmosphère sur l'ensemble du territoire. Ainsi, tous les Américains disposent des mêmes normes de protection de leur santé et de leur environnement. La loi permet aussi aux États d'adopter des mesures antipollution plus strictes, tout en les obligeant à respecter les normes nationales communes. Grâce au Clean Air Act et à d'autres initiatives, les émissions de COV ont diminué aux Etats-Unis de 27% entre 1980 et 1996 et devraient décroître de 40% entre 1980 et 2010⁹.

Bien que les Etats-Unis paraissent en retard en terme de législation environnementale (refus de la signature du protocole de Kyoto visant à réduire les émissions atmosphériques, définitions et réglementations obsolètes ou peu objectives), il existe une grande disparité suivant les états. En effet, la Californie ou le Texas sont des Etats précurseurs pour l'amélioration de la qualité de l'air. Le California Air Resource Board impose ainsi depuis 2005 un taux de COV à ne pas dépasser pour les produits grand public¹⁰ incluant l'ensemble des peintures et revêtements, ainsi que les produits d'entretien. La teneur en COV limite est fixée à 350 mL/L.

De telles contraintes sont indispensables pour réduire efficacement et durablement les émissions de COV. Même s'il est difficile pour les fabricants de produits contenant des COV de modifier leur composition, ces industriels adoptent généralement une démarche conforme avec la politique la plus restrictive.

2.3.2. En Europe

a) Le projet REACH

La politique communautaire en matière de substances chimiques a pour objet d'éviter la contamination de l'air, de l'eau, du sol et de l'environnement humain par ces substances afin de préserver la biodiversité, de protéger la santé des citoyens et la sécurité des travailleurs. Cette politique vise à la fois à atteindre des conditions respectueuses de la santé humaine et de l'environnement et à la fois à soutenir une industrie européenne compétitive, innovatrice et créatrice d'emplois, ainsi qu'un bon fonctionnement du marché intérieur.

Dans ce contexte, le 27 Juin 2006, le Parlement Européen a approuvé le projet de règlement concernant l'enregistrement, l'évaluation et l'autorisation des substances chimiques, ainsi que les restrictions applicables à ces substances. Cette directive est appelée **REACH (Registration, Evaluation and Authorisation of CHemicals)**. Les principaux objectifs de REACH sont les suivants¹¹:

- mettre en place un système d'enregistrement cohérent conçu pour fournir des informations de base sur les dangers et les risques que présentent les substances chimiques nouvelles ou existantes fabriquées ou importées dans l'UE,
- faire peser la charge de la preuve non plus sur les autorités des États membres mais sur les sociétés productrices et importatrices, qui seront chargées de prouver que les substances en question peuvent être utilisées en toute sécurité,
- charger dorénavant les utilisateurs en aval de fournir des informations sur les utilisations des substances et les mesures associées de gestion des risques,
- maintenir le système actuel de restrictions et d'introduire une procédure d'autorisation pour les substances les plus dangereuses, en tant que nouvel instrument,
- veiller à une transparence et une meilleure communication à l'égard du public en permettant un accès plus aisé aux informations pertinentes sur les substances chimiques,
- établir une entité centrale européenne afin de faciliter la gestion de REACH et de veiller à ce que le système soit appliqué de manière harmonisée dans l'ensemble de l'UE.

Concrètement, REACH prévoit l'analyse et l'enregistrement, sur une période de onze ans, auprès d'une Agence européenne des produits chimiques basée à Helsinki, de 30000 substances produites ou importées dans l'Union et diffusées à plus d'une tonne par an. Le nombre de données à fournir sera proportionnel aux volumes des produits et aux risques liés à leur utilisation. Les substances produites à plus de 1 000 tonnes par an, ou celles suspectées d'être mutagènes, cancérigènes ou nocives pour la reproduction, devront être enregistrées au cours des trois premières années après l'adoption définitive de REACH. Enfin et surtout, les produits jugés extrêmement préoccupants devront être remplacés rapidement, et si cela s'avère impossible, seront soumis à une autorisation limitée dans le temps.

Loin d'être un frein à l'innovation, REACH doit permettre d'assainir « le monde de la chimie », retirant de nombreuses molécules qui ne présentent pas des critères de sécurité suffisants. Dans ces conditions, de nombreuses entreprises se sont déjà engagées dans le développement de molécules de substitution pour plusieurs raisons comme :

- la forte demande du public et des clients pour des produits plus propres, plus sains,
- la pression réglementaire en Europe et aux Etats-Unis,
- la démarche d'innovation pour faire face à la concurrence des pays asiatiques, produisant essentiellement des dérivés pétrochimiques.

b) *Directive COV*

Les principales dispositions européennes relatives aux composés organiques volatils s'appliquent à une vingtaine d'activités et sont définies par la directive COV 1999/13/CE au 11 mars 1999. Celle-ci fixe d'une part les VLE (valeurs limites d'émission) pour les émissions canalisées et diffuses et d'autre part des valeurs spécifiques pour les composés à phrases de risque.

La Directive impose ainsi le contrôle des émissions de COV par le Plan de Gestion des Solvants. Ce dernier permet de démontrer la conformité d'une installation industrielle aux objectifs de rejets de COV visés, en s'appuyant sur les bilans suivants :

$$\text{Émissions totales} = \text{entrées COV} - \text{sorties COV}$$

$$\text{Émissions diffuses} = \text{émissions totales} - \text{émissions canalisées.}$$

La Directive prescrit également de concevoir un schéma de maîtrise des émissions (SME). Ce document permet à l'industriel de démontrer qu'il s'efforce de réduire les émissions de COV. Les mesures à mettre en œuvre pour limiter les émissions des installations industrielles sont clairement définies et consistent à :

- réduire des émissions à la source (par piégeage des vapeurs par exemple),
- optimiser les conditions opératoires (en travaillant par exemple avec des mélangeurs refroidis pour réduire l'élévation de température au sein de la formulation soumise à des forts frottements)
- optimiser la consommation de solvant (meilleure gestion des opérations de lavages)
- et/ou enfin utiliser des produits à faible teneur en solvants (produits à l'eau).

Depuis le 30/10/2005, la VLEc c'est-à-dire la valeur limite en concentration dans les effluents canalisés, exprimée en mg de carbone par m³, ne doit pas dépasser 110. Nous détaillerons cette nouvelle réglementation dans le chapitre IV.

C'est en appliquant ces recommandations dans la mesure du possible que nous proposerons un vernis à ongles pour lequel l'émission de solvants sera minimisée tout au long du cycle de vie du produit.

2.4. Les composés d'un vernis à ongles visés par la réglementation

Les évolutions réglementaires ont largement participé à la modification des formulations de vernis à ongles. Elles ont entraîné principalement le remplacement de trois ingrédients :

- le *formaldéhyde* qui était utilisé en tant qu'agent durcisseur pour les ongles. Désormais, seul le formaldéhyde provenant de résines tosylamide formaldéhyde est toléré à une concentration maximale de 0.05%,
- le *toluène*, et plus généralement les solvants aromatiques, dont l'utilisation est interdite aux Etats-Unis, après la publication par la Californie de la Proposition 65, en 1987¹². En Europe, l'étiquetage doit mentionner leur présence et le risque de cancer encouru. De nombreux pays possèdent encore des législations moins contraignantes et les formulations au toluène y sont toujours autorisées.

- le *phtalate de dibutyle*, utilisé comme plastifiants pendant de longues années. Son classement CMR 2 entraîne son interdiction dans des produits cosmétiques en Europe depuis le 11 mars 2005, conformément au 7^{ème} amendement de la directive cosmétique 76/768/CE.

Ces composés incriminés pour leur toxicité ne sont plus utilisés dans les nouveaux vernis à ongles, couramment appelés vernis TFFF (Toluene Free Formaldehyde Free). Il est possible que l'évolution de la réglementation amène l'industrie des vernis à devoir substituer certaines matières premières aujourd'hui autorisées (solvants, résines polyesters). Cette démarche d'anticipation des nouvelles réglementations conduit aujourd'hui la société Durlin à innover en trouvant de nouvelles alternatives plus respectueuses de l'homme et de l'environnement. C'est dans ce contexte que s'inscrivent les travaux de thèse.

2.5. Démarche de réduction des émissions atmosphériques

La politique de développement durable dans laquelle souhaite s'engager la société Durlin nécessite de diminuer de façon prioritaire les rejets atmosphériques induits par ce type d'industrie. Les différentes possibilités pour réduire les émissions atmosphériques sont présentées dans la Figure 6.

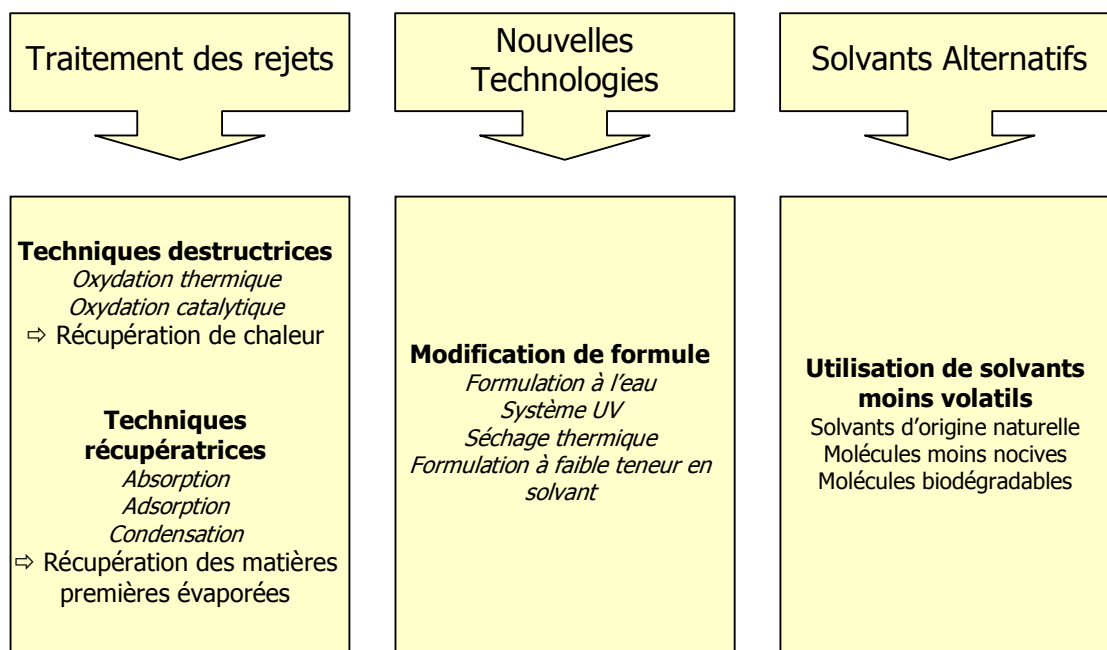


Figure 6 : Solutions pour réduire les émissions de COV

La mise en œuvre d'une stratégie durable nécessite de choisir l'utilisation de nouvelles technologies ou de solvants alternatifs. Ces deux solutions permettent en effet de traiter le problème à la source. Le traitement des rejets est une solution efficace, mais qui solutionne le problème uniquement en aval. Cette dernière solution a cependant été retenue par la majorité des entreprises pour se conformer à la valeur limite d'émission.

Pour réduire les émissions de COV au sein de la société Durlin, deux approches paraissent particulièrement adaptées :

- la réduction de la **teneur en composés volatils** au sein de la formulation de vernis.
- la réduction de la **volatilité des solvants**, ce qui permettrait une diminution des émissions pendant le procédé de fabrication.

La première hypothèse suppose le développement de formulations à haut extrait sec ou à solvants non volatils. Le mode de séchage est dans ce cas différent d'un séchage air classique (siccation par exemple). C'est cette piste qu'a choisie l'industrie de la peinture pour proposer des produits respectueux de l'environnement. Les peintures à haut extrait sec contiennent moins de solvants et donc relarguent moins de COV lors de leur utilisation. Cette approche est adaptée pour des produits dont le temps de séchage ne constitue pas un facteur discriminant. En effet, des formulations à faible teneur en COV sècheront moins vite que des compositions classiques.

En revanche, dans un vernis à ongles, le temps de séchage constitue une caractéristique essentielle. Il s'agit même d'un facteur limitant, puisque plusieurs études ont montré que les femmes se maquilleraient davantage les ongles si le temps d'attente lors du séchage était plus court (source : Durlin). De même, l'industrie des vernis à ongles s'est tournée au début des années 2000 vers des formulations à l'eau, mais le manque d'efficacité de tels produits a eu raison de leur intérêt écologique. Envisager de répondre aux problèmes des COV en réduisant la teneur en solvants des formulations ne semble donc pas la méthode la plus judicieuse.

La seconde perspective de réduction des émissions de COV demeure la diminution de la volatilité des composés de la formulation. Il faut savoir que les émissions diffuses de COV ont lieu au cours de toutes les étapes de fabrication d'un vernis, et notamment pendant le stockage, le transfert de matières, le broyage, et la dispersion des pigments ou nacres. Pour cela, il est nécessaire d'utiliser de nouveaux solvants dont les propriétés physico-chimiques

(telles que la masse molaire, la pression de vapeur saturante, les coefficients de diffusion liquide-vapeur) sont différentes de celles des solvants traditionnels.

L'US Environmental Protection Agency a publié en 2002 des cahiers techniques permettant d'évaluer à l'aide de modèles mathématiques les émissions de COV lors des différentes phases de production d'une formulation. Ces considérations ont été reprises en France par l'ADEME en collaboration avec la FIPEC (Fédération des Industries des Peintures, Encres, Couleurs, Colles et Adhésifs). En prenant en compte les propriétés physico-chimiques des constituants, ces outils permettent ainsi d'évaluer l'impact d'une substitution de solvants avant même un lancement en production.

Cette seconde solution d'utiliser des solvants moins volatils paraît plus adaptée aux besoins de Durlin car elle n'impliquerait pas de modification du procédé de fabrication et de mise en œuvre des vernis à ongles. Nous proposerons donc des **solvants de substitution aux acétates d'éthyle et de butyle** pour obtenir des formulations moins génératrices de COV tout en **conservant les qualités intrinsèques** du vernis à ongles.

3. La Chimie Verte : un outil de substitution

La chimie entre aujourd'hui dans une ère où les réglementations deviennent probablement un moteur du changement aussi important que l'économie elle-même (Figure 7). La pression sociale résultant de la mauvaise image de la chimie auprès du grand public et des craintes non fondées des produits chimiques favorise le développement de la chimie verte. Élément indispensable au développement durable, cette chimie du 3^{ème} millénaire repose sur trois piliers : l'économie, l'environnement et le bénéfice social. Les problèmes environnementaux et les législations, couplés avec la perspective d'un avantage concurrentiel, poussent les industries chimiques à développer des procédés plus propres. La « chimie verte », par le développement de réactions respectueuses de l'environnement, apporte des outils pour réduire l'impact environnemental à la source.

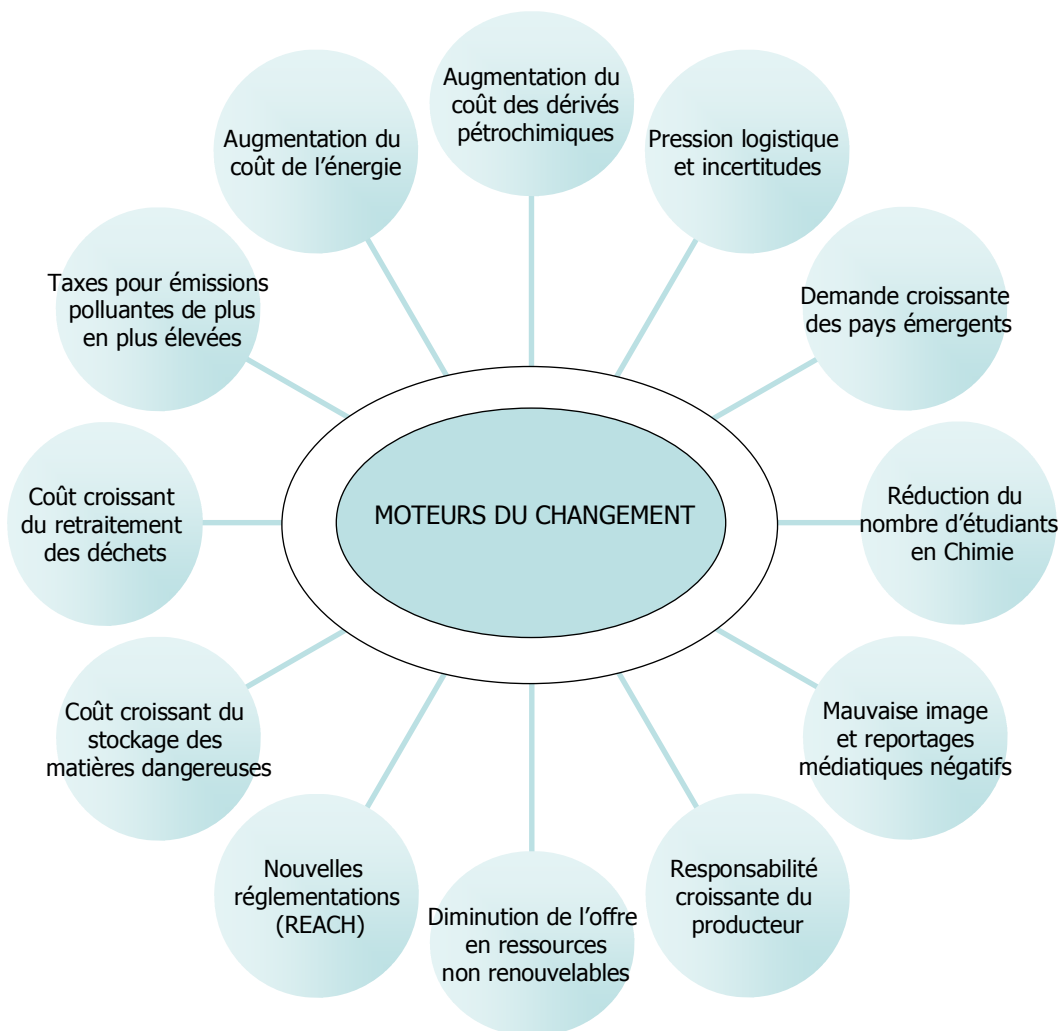


Figure 7 : Eléments moteurs pour le changement¹³

3.1. Définitions et concepts

Le concept de chimie verte (de l'anglais « green chemistry ») a été développé aux États-Unis au début des années 1990 dans le cadre de la prévention de la pollution liée aux activités chimiques. La chimie verte s'inscrit également dans une politique plus globale, celle du développement durable¹⁴.

En 1991, l'agence américaine pour la protection de l'environnement (U.S. Environmental Protection Agency) lance la première initiative de recherche en chimie verte en proposant la définition suivante :

La chimie verte a pour but de concevoir des produits et des procédés chimiques permettant de réduire ou d'éliminer l'utilisation et la synthèse de substances dangereuses.

Cette définition a ensuite été précisée par Sheldon¹⁵ pour être aisément applicable à une réaction de synthèse organique :

La chimie verte utilise efficacement des matières premières (de préférence renouvelables), ne produit pas de déchets, et évite l'utilisation de réactifs et solvants dangereux ou toxiques dans la fabrication et l'application de produits chimiques.

En 1998, Paul Anastas a contribué au développement de la chimie verte et a popularisé **les douze principes de la chimie verte** (énumérés ci-dessous) qui mettent en exergue les points cruciaux pour le développement d'une chimie plus propre¹⁶ :

- 1) **Réduire les déchets.** L'amélioration du procédé chimique consiste, entre autre, à produire moins de déchets plutôt que de les retraiter ou les recycler.
- 2) **Concevoir des produits non toxiques.** Les produits chimiques synthétisés doivent être efficaces, et peu ou pas nocifs.
- 3) **Utiliser des voies synthèses moins nocives.** Les synthèses doivent être conçues pour mettre en jeu et produire des substances peu ou pas toxiques nocives pour l'homme et sans conséquence sur l'environnement.
- 4) **Utiliser des ressources renouvelables.** L'utilisation de matières premières renouvelables doit être privilégiée. Ces ressources peuvent être issues de l'agriculture ou de déchets d'autres procédés agro-industriels, contrairement aux énergies fossiles (pétrole, gaz naturel, charbon) ou minières qui sont des ressources non renouvelables.
- 5) **Utiliser des catalyseurs, à la place de réactifs en proportions stœchiométriques.** L'emploi de catalyseur permet de réduire la production de déchets. Ils sont utilisés en faible quantité et peuvent être recyclés plusieurs fois.
- 6) **Minimiser les dérivés chimiques.** L'utilisation de groupements bloqueurs ou protecteurs, ou toute transformation temporaire est à éviter. Ces dérivés nécessitent l'emploi de réactifs supplémentaires et génèrent des déchets.
- 7) **Respecter l'économie d'atomes.** Les synthèses développées doivent aboutir à un produit incorporant un maximum d'atomes issus des réactifs. Il faut éviter la formation de co-produits.
- 8) **Utiliser des conditions opératoires et des solvants à impact sanitaire réduit.** L'utilisation de solvants, d'agents de séparation ou de tout autre auxiliaire chimique est à proscrire. Si ces produits sont nécessaires, privilégier l'emploi de substances non nocives.

- 9) **Améliorer le rendement énergétique.** Les besoins énergétiques des procédés chimiques doivent être minimisés car ils ont des répercussions sur l'économie et l'environnement. Dans la mise au point des méthodes de synthèse, il est important de privilégier des conditions de température et de pression ambiantes.
- 10) **Concevoir des produits biodégradables.** Les produits chimiques doivent être conçus de façon à pouvoir se dissocier en produits de dégradation non nocifs à la fin de leur durée d'utilisation, cela dans le but d'éviter leur persistance dans l'environnement.
- 11) **Analyser les émissions en temps réel pour lutter contre la pollution.** Il s'agit d'élaborer des méthodologies analytiques pour permettre un contrôle en temps réel et en cours de production.
- 12) **Minimiser les risques d'accidents.** La nature et l'état des substances (solide, liquide, gaz) des substances utilisées dans un procédé chimique doivent être choisis de façon à minimiser les risques d'accidents chimiques, liés aux rejets, aux explosions et aux incendies.

3.2. Indicateurs verts (Green Units)

Le développement de réactions chimiques efficaces et respectueuses de l'environnement constitue un énorme enjeu pour la chimie organique. Depuis la naissance de la synthèse chimique, le premier critère d'évaluation d'un procédé consistait à obtenir un bon rendement, quelle que soit la façon d'y parvenir. Les chimistes du monde entier ont donc développé pendant des décennies des voies de synthèses efficaces mais sans prendre en considération outre mesure la quantité, le coût, la toxicité des réactifs utilisés ou la quantité de sous-produits formés. L'introduction du concept de chimie environnementale vient donc bouleverser la donne universelle qui quantifie la réussite d'une réaction par le rendement. Inadapté pour l'évaluation d'un procédé propre, le rendement ne constitue donc plus la mesure par excellence et d'autres paramètres doivent être créés pour mesurer la performance « verte » des réactions chimiques. De nombreuses unités de mesures ont donc vu le jour ces dix dernières années. Ces unités couvrent un large spectre des critères de la chimie verte, allant de la production de déchets pendant le procédé jusqu'à la productivité massique, qui permet d'évaluer l'intérêt industriel de la synthèse.

Parmi les plus citées, figurent l'économie d'atomes (Atom Economy = AE) développée par Trost¹⁷⁻²⁰, le facteur d'impact environnemental proposé par Sheldon²¹⁻²³ (Environmental impact factor = E) et l'efficacité massique de réaction (Reaction mass efficiency = RME)²⁴.

Cependant d'autres unités ont été proposées à l'issue d'un débat incessant sur les meilleures unités de mesure de la propreté d'une réaction: l'intensité de masse (mass intensity = MI), l'efficacité-carbone (carbon efficiency = CE), l'utilisation d'atomes (AU), et le quotient environnemental (environmental quotient= EQ)²⁵.

Bien que ces unités soient connues et utilisées depuis déjà quelques années, elles ont toujours été présentées comme des paramètres isolés et sans relation. En 2006, un important effort a été fait dans le but de simplifier et d'associer ces différentes unités pour caractériser simplement et concrètement un procédé chimique^{26, 27}. Les indicateurs alors définis pour mesurer l'efficacité verte d'une réaction sont l'économie d'atomes, le facteur environnemental, l'intensité massique, l'efficacité carbone et l'efficacité massique de réaction.

3.2.1. Facteur environnemental (E-facteur)

Une des premières unités de mesure, l'« environmental impact factor » ou « E-factor », développée par Sheldon est définie comme suit :

$$\text{E - Facteur} = \frac{\text{Total Déchets (kg)}}{\text{Produit formé (kg)}}$$

Cette unité est relativement simple à évaluer et à comprendre puisqu'elle quantifie les déchets produits pour une masse donnée de produit formé. Cette unité permet d'évaluer efficacement un procédé industriel car celui-ci est considéré dans son ensemble, de la mise en œuvre des réactifs jusqu'à l'isolement du produit désiré.

Le *facteur environnemental* possède un impact direct à la fois sur le respect environnemental mais aussi sur l'intérêt économique d'un procédé car plus le E-facteur est faible, moins les pertes de matières sont importantes.

Cependant, cette unité manque de clarté quant à la notion du terme "déchets". Dans l'ensemble des calculs que nous mettrons en œuvre pour évaluer le facteur environnemental de nos synthèses, nous considérerons que le mot "déchet" fait référence aux réactifs non consommés, aux co-produits formés, aux solvants utilisés pour la réaction et le lavage ainsi qu'aux catalyseurs et aux sels de séchage éventuellement employés.

3.2.2. Economie d'atomes

Depuis toujours, les chimistes ont caractérisé l'efficacité d'une réaction par son rendement et sa sélectivité. Trost, le premier, a développé le concept d'économie d'atomes, pour inciter les chimistes à développer une chimie plus propre. L'*économie d'atomes* quantifie en réalité la proportion des réactifs qui se retrouvent dans le produit final^{28,29}.

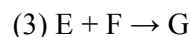
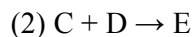
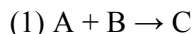
La méthode de calcul de cette unité est délibérément simple, elle ne tient compte ni du rendement de la réaction ni de l'excès molaire des réactifs. Elle ne comptabilise pas non plus les solvants utilisés.

L'économie d'atomes est calculée à partir de la masse molaire M des réactifs et du produit mis en jeu. Pour une réaction simple du type $A + B \rightarrow C$, l'*économie d'atomes* se calcule de la façon suivante :

$$\text{Economie d'atomes} = \frac{M_{\text{Produit C}}}{M_A + M_B} \times 100$$

Le calcul prend en compte uniquement les réactifs réellement utilisés et ignore les intermédiaires qui sont produits à une étape puis consommés à la suivante. Ainsi, il n'est pas possible de multiplier l'économie d'atomes de chaque étape pour obtenir l'économie d'atomes globale d'une synthèse multi-étapes.

Donc pour un procédé tel que :



$$\text{Economie d'atomes} = \frac{M_{\text{Produit G}}}{M_A + M_B + M_D + M_F} \times 100$$

Andraos³⁰ a récemment proposé un critère pour déterminer le caractère éco-compatible d'une réaction. Il s'agit de l'économie d'atomes « en or », en référence au nombre d'or connu des mathématiciens depuis des siècles. Ce nombre d'or, généralement désigné par le symbole Φ , est égal à $(\sqrt{5} - 1)/2 = 0,61803\dots$

Dès lors, Andraos préconise de qualifier une réaction de verte uniquement si son Economie d'atomes est supérieure à 0,618.

3.2.3. Intensité massique – Productivité massique

Une troisième unité développée pour quantifier l'impact environnemental d'un procédé est l'*intensité massique* (IM), qui est ainsi définie :

$$\text{Intensité Massique} = \frac{\text{Masse totale de composés utilisés dans un procédé ou une étape du procédé (kg)}}{\text{Masse du produit (kg)}}$$

L'intensité massique prend en compte le rendement, la stœchiométrie, les solvants et les réactifs utilisés dans le milieu réactionnel. Dans l'idéal IM serait égal à 1.

Il est utile de préciser que cette unité est reliée au E-facteur par la relation :

$$\text{E-facteur} = \text{IM} - 1$$

On peut également mettre IM sous la forme d'un pourcentage, qui correspond à une unité appelée Productivité massique où :

$$\text{Productivité massique} = 1/\text{IM} \times 100$$

Ou encore :

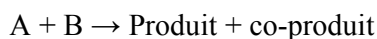
$$\text{Productivité massique} = \frac{\text{Masse du produit}}{\text{Masse totale de composés introduits dans un procédé ou une étape du procédé}} \times 100$$

La *productivité massique* peut être utile pour montrer l'efficacité d'une réaction sur un plan économique puisqu'elle met en valeur l'utilisation optimale des ressources.

3.2.4. Efficacité carbone

L'*efficacité carbone* est définie comme le pourcentage d'atomes de carbone des réactifs qui se retrouvent dans le produit.

Pour une réaction du type :



$$\text{Efficacité Carbone} = \frac{\text{nb de moles du produit} \times \text{nb de carbones du produit}}{(\text{moles de A} \times \text{carbones de A}) + (\text{moles de B} \times \text{carbones de B})} \times 100$$

Cette unité permet de mettre en avant l'économie d'atomes de carbones réalisée mais n'intègre pas les différentes sources de déchets d'une réaction, et notamment les solvants carbonés mis en jeu.

3.2.5. Efficacité massique de réaction

L'efficacité massique de réaction (EMR) exprime le pourcentage de la masse des réactifs qui se retrouvent dans le produit. Donc pour une réaction du type :



$$EMR = \frac{\text{masse du produit C}}{\text{masse de A} + \text{masse de B}} \times 100$$

L'EMR est une unité combinée puisque son calcul prend en compte l'économie d'atomes, le rendement et la stœchiométrie des réactifs. Elle apparaît dès lors intéressante pour évaluer de façon globale les différents aspects d'une réaction verte. Cependant son utilisation demeure très limitée. On peut raisonnablement interpréter ce manque d'intérêt par le fait que cette unité dépasse rarement 30% pour une réaction simple, et devient inférieure à 10% pour la plupart des synthèses. Ainsi, l'interprétation rapide de cette unité peut être erronée puisque même une réaction très propre avec un rendement élevé n'affichera pas une valeur supérieure à 50%.

3.3. Application des critères de la chimie verte aux vernis à ongles

Les indicateurs verts seront donc évalués pour caractériser les réactions développées au cours de cette thèse, permettant d'obtenir de nouveaux constituants de vernis à ongles. Bien évidemment, ces critères ne seront pas les seuls pris en considération dans l'étude de faisabilité industrielle. Nous tiendrons compte également du coût et de la disponibilité des matières premières, de la facilité de transformation (rendement, sélectivité, simplicité du procédé), des propriétés physico-chimiques des produits obtenus et enfin de l'écotoxicité globale du procédé. Ce dernier paramètre sera entendu au sens large de la toxicité pour l'environnement. Il fera référence au niveau d'écotoxicité des réactifs et des catalyseurs utilisés, ainsi que des co-produits formés (sels métalliques par exemple).

Enfin, l'origine des matières premières constitue aussi un critère de sélection important. L'utilisation de ressources renouvelables qui s'inscrit dans la thématique de recherche du laboratoire de Chimie Agro-industrielle correspond à l'un des principes de la chimie verte. L'origine naturelle, et végétale de préférence, sera donc recherchée dans le développement de chaque molécule. Cependant, le concept d'« origine naturelle » est difficile à définir. En effet, au sens littéral, un composé naturel doit être extrait ou isolé de

matières premières végétales, animales, marines, ou minérales. Une telle rigidité de cette définition freinerait toute volonté de développement de produits cosmétiques d'origine naturelle. Il serait en effet impossible de fabriquer des produits efficaces à un coût raisonnable, dû à un manque de diversité et de fonctionnalité dans les matières premières.

La société Ecocert S.A.S (organisme de certification) vient éclaircir la législation quant à la définition de l'origine des matières premières. En effet, cet organisme de certification indépendant a établi un référentiel définissant les conditions et les contraintes des produits cosmétiques écologiques et biologiques³¹. Selon ce référentiel, une molécule est considérée d'origine naturelle dans la mesure où elle est issue de matières premières végétales, animales ou minérales qui peuvent être transformées par des procédés chimiques et physiques autorisés. Les procédés autorisés et définis par Ecocert S.A.S. sont basés sur le décret n° 95-354 du 30 mars 95. La plupart des réactions chimiques sont autorisées, les seules à ce jour interdites étant l'éthoxylation, la déterpénation, la sulfonation et les procédés utilisant le mercure ou l'oxyde d'éthylène.

Ainsi, dans le cadre de la thèse, les développements de molécules se feront dans le respect de ce cahier des charges établi par Ecocert. La plupart des transformations chimiques étant autorisées, le potentiel de création et d'innovation demeure suffisamment large.

4. Démarche de substitution des solvants

Le remplacement des solvants des vernis à ongles représente un enjeu stratégique et économique pour Durlin. Aujourd'hui, 4000 tonnes sont consommées chaque année pour les différentes applications de l'entreprise. Ce volume se répartit de façon sensiblement égale entre le toluène, l'acétate d'éthyle et l'acétate de butyle. Sur le marché global des vernis à ongles, il n'y a eu que très peu d'innovation ces vingt dernières années en matière de solvants. Seul le toluène a connu une très forte réduction de son utilisation en raison de sa nocivité. Durlin a breveté le carbonate de diméthyle et le méthylal il y a quelques années, mais sans succès commercial¹. Les formulations aqueuses sont restées pendant longtemps un grand espoir pour substituer les solvants organiques³², mais la qualité insuffisante du produit fini a eu raison de cette innovation. Les solvants alternatifs proposés dans le domaine de la cosmétique concernent majoritairement l'application dissolvant. En effet, les propriétés recherchées pour ce genre de produit sont nettement moins restrictives que pour les vernis à ongles. Dans l'état de l'art de la cosmétique que nous avons pu établir, il n'existe pas de

solvants d'origine naturelle qui possède les propriétés physico-chimiques adéquates pour assurer à la fois une dissolution efficace des composants de vernis à ongles et un temps de séchage rapide de la formulation finale.

4.1. Démarche de substitution

Substituer des matières premières dans une formulation de vernis à ongles suppose une certaine logique de travail et le respect de plusieurs critères. Les facteurs critiques qu'il convient de considérer pour procéder à une substitution sont :

- la faisabilité et l'efficacité technique,
- les aspects sanitaires,
- la protection de l'environnement,
- la sécurité au travail,
- les facteurs économiques,
- et les facteurs humains et organisationnels.

Des chercheurs scandinaves ont proposé une approche de substitution qui intègre l'ensemble de ces facteurs³³. Optimisée par la Health and Safety Executive britannique³⁴, cette démarche peut se décomposer en 7 étapes schématisées sur la Figure 8.

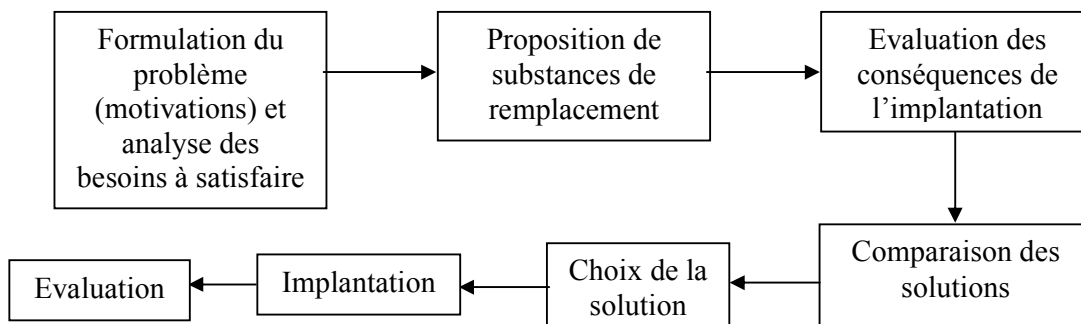


Figure 8 : Etapes de la démarche de substitution proposée par la Health and Safety Executive britannique

- Dans la première étape, il s'agit de formuler de façon très précise le problème à résoudre, d'énoncer les raisons pour lesquelles on veut éliminer une substance particulière et pourquoi cette substance est utilisée. Pour cela, il est nécessaire de rassembler les informations en terme de dangers et d'effets potentiels.

- L'analyse des besoins conduit à identifier et élaborer une série d'options, c'est-à-dire de solutions permettant de répondre à ces besoins. C'est une phase de proposition d'idées et de remise en question approfondie. La série d'options doit être la plus large possible, que ce soit des produits de remplacement ou bien des procédés de substitution.
- Au cours de la troisième étape, il s'agit d'évaluer les conséquences de l'implantation des différentes options.
- La quatrième étape consiste à comparer les options. A ce stade, il est important de rassembler les informations les plus complètes possibles sur les propriétés et les procédés envisagés, en termes de santé, de sécurité du travail, d'environnement, d'efficacité technique et de coûts sans oublier le contexte réglementaire.
- La solution originale est alors proposée dans la cinquième étape. Le choix d'une solution particulière parmi une série d'options va dépendre de la qualité et du caractère exhaustif des informations et des critères retenus à l'avance pour classer par ordre d'importance les divers facteurs cités.
- L'implantation peut être effectuée de façon progressive suite à des essais et des projets pilotes (sixième étape).
- L'évaluation du dispositif mis en place, doit porter sur l'ensemble des facteurs et s'assurer qu'une amélioration sensible soit obtenue pour les paramètres recherchés (santé au travail, environnement).

Notre démarche sera similaire pour **proposer et développer de nouvelles alternatives aux solvants et plastifiants d'origine pétrochimique actuellement utilisés dans les vernis à ongles**. Ainsi, les trois premières étapes de la Figure 8 feront l'objet de nos travaux de thèse. L'évaluation des conséquences de l'implantation de nouveaux solvants sera essentiellement abordée sur un plan environnemental et économique.

4.2. Le marché des solvants industriels

Le marché des solvants est largement dominé par les solvants d'origine pétrochimique. En Europe, les ventes sont en baisse régulière, et enregistrent une diminution de 15% entre 1994 et 2007 pour s'établir à 3.8 millions de tonnes (Figure 9). Cette tendance s'explique par un recours important au recyclage. Au total, la consommation en solvant est quasiment stable.

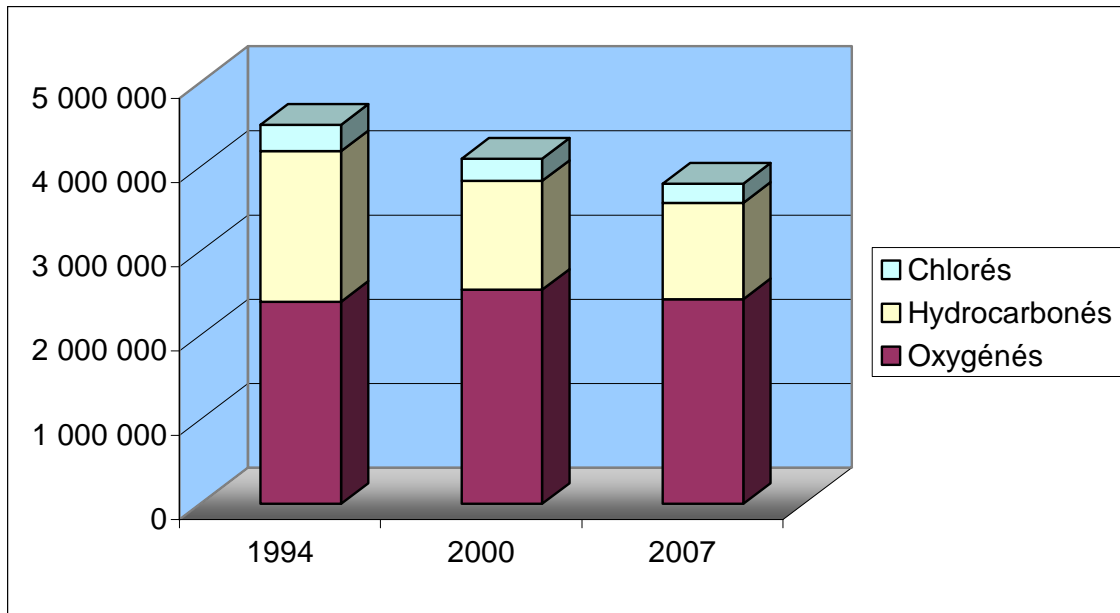


Figure 9 : Evolution de la consommation de solvants en Europe en fonction de leur nature (Source : ADEME)

Le marché reste principalement destiné à l'industrie de la peinture et des revêtements où les solvants sont utilisés à grande concentration pour dissoudre et diluer les différents constituants d'une formulation (Figure 10). Les solvants organiques trouvent également des applications dans l'extraction (industries chimiques, agro-alimentaires), la dissolution (nettoyage à sec, nettoyage industriel), ou la synthèse industrielle (pharmacie, pétrochimie).

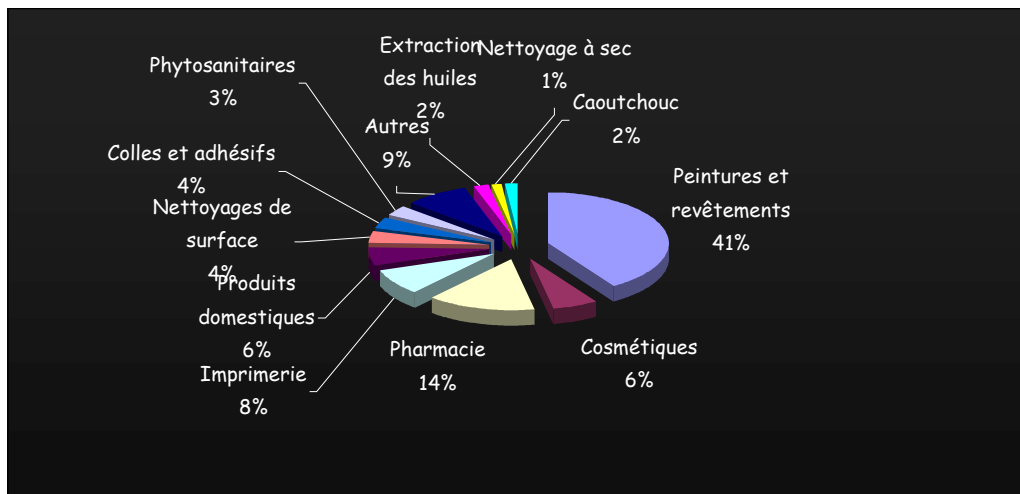


Figure 10 : Répartition du marché des solvants par secteurs d'activité en Europe (source : ADEME)

Les solvants pour vernis à ongles représentent quant à eux un volume estimé à 24000 t/an au niveau mondial. La société Durlin en consomme à elle seule près de 4000 tonnes chaque année. Ce marché à haute valeur ajoutée est très demandeur de nouveauté, pour substituer, voire remplacer complètement les solvants organiques traditionnels que sont l'acétate d'éthyle, l'acétate de butyle et le toluène. En effet, il existe encore de nombreuses formulations de vernis à ongles au toluène, principalement sur des marchés où la réglementation demeure moins restrictive. Dans ce cas, le toluène n'est pas utilisé comme solvant mais comme diluant. En effet, son prix de revient environ 30 à 40% plus bas que les acétates permet de compléter une formulation à faible coût. Néanmoins, les vernis au toluène devraient disparaître d'ici quelques années, malgré un prix de revient inégalable.

L'industrie des vernis à ongles apparaît ainsi comme une niche au regard de toutes les autres applications industrielles. Pourtant de nouveaux solvants pour vernis à ongles pourraient trouver des débouchés aux volumes beaucoup plus importants. En effet, les solvants à bas point d'ébullition sont très recherchés par l'industrie de la parfumerie, en remplacement par exemple de l'hexane pour extraire les composés aromatiques ou odorants. Des applications en peintures, vernis industriels ou encres d'imprimerie sont également envisageables pour remplacer les solvants aromatiques tels que le xylène et le toluène, très nocifs pour le personnel exposé à ces solvants de façon répétée.

Désormais, le développement de nouvelles molécules plus respectueuses de l'environnement apparaît comme une priorité pour remplacer les solvants pétrochimiques. Les principales voies de recherche visent en premier lieu des molécules à très faible toxicité et écotoxicité, capable d'apporter les mêmes qualités techniques que les solvants traditionnels. En second lieu, l'origine végétale et renouvelable est recherchée car elle garantit un cycle de vie du produit qui minimise la création de gaz à effet de serre.

Enfin, le coût de revient de la nouvelle molécule de substitution doit être relativement faible pour assurer son développement à plus grande échelle.

4.3. Alternatives pour un développement durable

Parmi les 12 critères de la chimie verte, l'utilisation de solvants moins nocifs reste un des piliers de la synthèse organique du 21^{ème} siècle³⁵. Ce critère peut être respecté en utilisant de l'eau comme solvant, ou préférentiellement en effectuant des réactions sans solvant, ni pour la synthèse ni pour le retraitement³⁶.

4.3.1. Les solvants organiques pour la synthèse

Parmi les nouveaux solvants développés depuis la fin des années 90, on retrouve les fluides supercritiques, les phases fluorées ou les liquides ioniques.

Les fluides supercritiques, principalement le CO₂ ou l'eau, peuvent être utilisés pour s'affranchir de solvant organique et parvenir ainsi à une séparation aisée en fin de réaction. Néanmoins, les conditions opératoires nécessaires pour atteindre l'état supercritique sont difficilement transposables à l'échelle industrielle.

De nombreux solvants fluorés présentent des propriétés très intéressantes pour la synthèse organique, à savoir une polarité, une volatilité et un point éclair élevés^{37, 38}. Une phase liquide fluorée est essentiellement constituée de molécules très hautement fluorées³⁸ tels que les fluides 3M commercialisés sous le nom de FC-72. Leur coût élevé (40€/kg à la tonne) les rend encore peu utilisés comme moyen de substitution en synthèse organique. La chimie du fluor est encore récente et seules quelques réactions de transestérification ou d'hydroformylation ont été réalisées dans ces solvants.

Le nombre de publications concernant les fluides polaires que sont les liquides ioniques croît d'année en année. Les sels cationiques de 1,3-dialkyl imidazolium³⁹ sont

couramment utilisés pour générer une large variété de liquides ioniques à température ambiante (RTILs).

Leur intérêt en terme d'écotoxicité est habituellement relié à leur pression de vapeur négligeable, leur conférant ainsi la possibilité de remplacer les solvants organiques très volatils traditionnellement utilisés dans les procédés chimiques⁴⁰. Un exemple de l'efficacité des liquides ioniques est l'acylation sélective des groupements hydroxy primaires de la cellulose (Figure 11), réaction pourtant difficile à réaliser dans des solvants conventionnels.

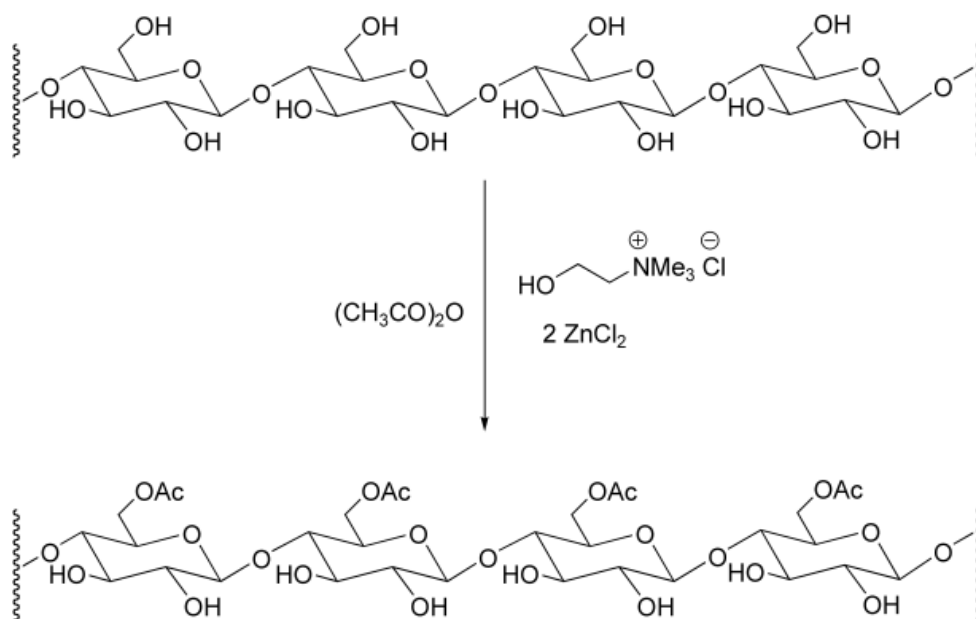


Figure 11 : Acylation sélective des fonctions alcools primaires de la cellulose

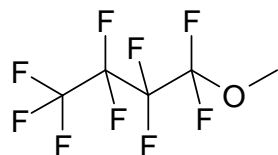
Cependant, certaines conditions expérimentales aboutissent à la décomposition des cations⁴¹, soulevant la question de leur biodégradabilité, à laquelle aucune réponse n'a encore été apportée. De plus, la toxicité et l'écotoxicité des liquides ioniques ne sont pas totalement connues et des études toxicologiques ultérieures sont nécessaires pour évaluer leur réel impact environnemental⁴²⁻⁴⁵.

4.3.2. Les solvants pétrochimiques pour la formulation

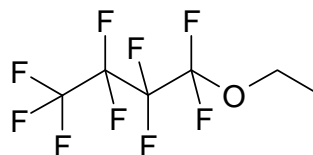
a) Les fluoroéthers

Les fluoroéthers (Figure 12) possèdent des propriétés très intéressantes, à la fois sur un plan technique et sur l'aspect environnemental. Ces solvants ne sont pas considérés comme

COV selon la législation américaine, car ils ont un effet négligeable sur la formation d’ozone troposphérique. En revanche, ils sont classés comme COV en Europe, avec une pression de vapeur saturante à 25°C comprise entre 10 et 20 kPa, bien supérieure à 0.01kPa (valeur fixée par la communauté européenne).



Methyl Perfluorobutyl Ether



Ethyl Perfluorobutyl Ether

Figure 12 : Solvants fluorocarbonés produits par 3M pour la cosmétique

En ce concerne l’évaluation technique du produit, ces fluoroéthers sont incolores, quasiment inodores, ininflammables. La brochure commerciale de ces produits revendique la possibilité d’utilisation dans des vernis à ongles. Cependant, des tests de solubilités effectués au laboratoire de Chimie Agro-Industrielle ont révélé que les principaux constituants des vernis à ongles ne sont pas solubles dans ce type de solvants (Tableau 3). Bien que possédant des propriétés physico-chimiques intéressantes, ils ne pourront pas être utilisés dans les vernis à ongles, même associé à d’autres solvants.

Produit	C ₄ F ₉ CH ₃	C ₄ F ₉ OC ₂ H ₅
Point d’ébullition	61°C	76°C
Point éclair	Aucun	Aucun
Pression de vapeur (25°C)	26.9 kPa	14.5 kPa
Nitrocellulose	Non miscible	Non miscible
Acétyl tributyl Citrate	Non miscible	Non miscible
Résine polyester RE 31	Non miscible	Non miscible

Tableau 3 : Etude de solubilité de différents constituants de vernis à ongles dans des solvants fluorés

Ce type de molécules, miscible à l’eau, pourrait trouver un débouché dans les vernis à ongles en phase aqueuse. Cependant le coût encore prohibitif de ces solvants (environ 40 €/kg) ne permet pas d’envisager une application industrielle immédiate.

b) *Solvants siliconés*

Les cyclométhicones font partie de la famille des solvants siliconés et trouvent leur principale application dans l'industrie cosmétique. Ils entrent dans la composition de crèmes et de fonds de teint, principalement pour leur texture agréable. Très visqueux, ces fluides ont une vitesse d'évaporation modulable en fonction de la longueur de la chaîne siloxy choisie (Figure 13). Cependant leur coût relativement élevé constitue un frein à l'utilisation d'une concentration élevée, telle que le nécessite les vernis à ongles.

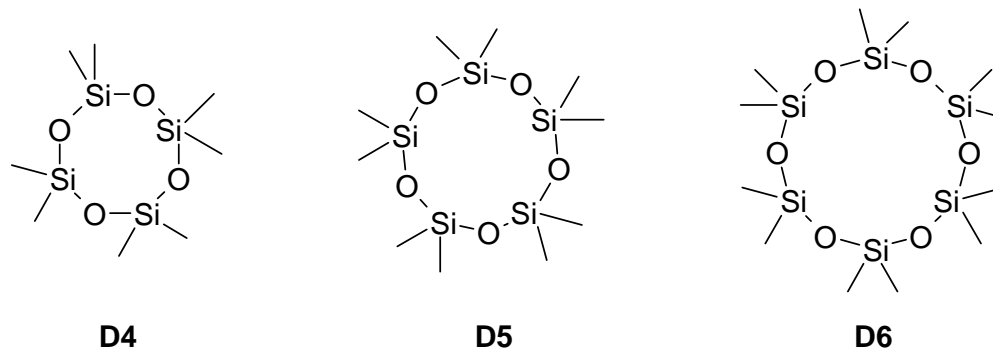


Figure 13 : Formules développées des solvants siliconés les plus courants.

Certains cyclosiloxanes sont suspectés d'effets nocifs pour la santé humaine. L'octaméthylcyclotétrasiloxane (couramment appelé D4) n'est plus utilisé en raison de son activité sur les œstrogènes⁴⁶. Les principaux solvants siliconés utilisés restent le D5 (diméthylcyclopentasiloxane) et le D6 (diméthylcyclohexasiloxane)⁴⁷. Leur vitesse d'évaporation a été évaluée par gravimétrie. Les résultats présentés dans le Tableau 4 indiquent que le temps nécessaire au séchage complet s'établit à plus de 15 min, quelles que soient la température et la nature du solvant. Ces temps de séchage étant trop élevés pour des solvants de vernis à ongles, nous ne poursuivrons pas cette piste d'étude.

Durée (min)	Taux d'évaporation ^a à 25°C		Taux d'évaporation ^a à 32°C	
	Huile D5	Huile D6	Huile D5	Huile D6
1	16	1	20	2
5	62	9.5	64	21.5
15	94	32	95	73
30	100	57	100	98
60	-	92	-	100
120	-	98	-	-

^a Unité : % massique

Tableau 4 : Taux d'évaporation des solvants siliconés à 25 et 32°C

c) *Les carbonates d'alkyle*

D'un point de vue sanitaire, les carbonates d'alkyle représentent une formidable alternative aux solvants conventionnels car ils sont très peu nocifs et n'interviennent que très modestement dans le processus de formation d'ozone par voie photochimique.

Les carbonates organiques à bas point d'ébullition sont de plus en plus utilisés en tant que solvants. Parmi ces composés, on retrouve les carbonates mixtes, de formule CH_3OCOOR , où R est une chaîne alkyle comprenant de 2 à 5 atomes de carbone. Ils sont utilisés, par exemple, comme solvants pour électrolyte de batterie^{48, 49}. Dans ce cas, leur intérêt est de rester liquide sur une large plage de température, de -50°C à 150°C. Ces carbonates pourraient ainsi trouver des applications en tant que lubrifiants synthétiques⁵⁰, agents de nettoyage de surface⁵¹ ou dans des formulations de pesticides pour l'agriculture⁵². Compte tenu de leur faible volatilité, les carbonates cycliques ou les carbonates mixtes à chaîne grasse ne présentent pas d'intérêt pour une utilisation en tant que solvant pour vernis à ongles^{53, 54}.

Par ailleurs, aucun carbonate mixte n'est aujourd'hui fabriqué industriellement et les seules références de leur préparation décrivent des procédés pétrochimiques.

Quant aux carbonates symétriques, le carbonate de diméthyle est le plus couramment utilisé. Ce dernier a déjà été breveté en tant que solvant pour vernis à ongles par la société Durlin¹. Ces propriétés physico-chimiques lui confèrent un très bon pouvoir solvant permettant une dissolution efficace des différents composants d'une formulation. Sa bonne volatilité permet à la formulation d'atteindre un temps de séchage relativement court. Le développement commercial de ces formulations a été freiné par le coût encore élevé du DMC pour une application solvant (3.50 €/kg).

4.3.3. Les solvants d'origine végétale pour la formulation

a) Les diesters aliphatiques

Les diesters ou dibasic esters (DBE) sont une famille d'esters méthyliques de diacides, en particulier d'acide adipique, glutarique et succinique. Très en vogue depuis le début des années 90, ces esters de faible toxicité, remplacent de nombreux solvants aromatiques tels que le xylène ou le toluène. Grâce à leur innocuité vis-à-vis de l'utilisateur⁵⁵⁻⁵⁸, ces solvants se sont largement répandus dans l'industrie. Des études ont même montré la très faible diffusivité des diesters à travers des gants en latex comparativement à de nombreux solvants⁵⁹.

Leur excellent pouvoir solvant et leur faible volatilité leur permet une utilisation en tant que solvant de nettoyage de revêtements⁶⁰⁻⁶³, de machines à imprimer⁶⁴, de circuits à imprimer⁶⁵ et de textiles⁶⁶ ou comme dissolvant pour peintures^{61, 67-69} et vernis à ongles⁷⁰. Commercialisé sous la forme d'un mélange, le DBE permet de résoudre des problèmes variés liés à l'utilisation de solvants industriels, comme cela est détaillé dans le Tableau 5.

Solvant à remplacer	Cause
Acétone	Emissions de COV
Méthyl Ethyl Cétone	Inflammabilité - Odeur - Emissions de COV
Isopropanol	Inflammabilité
Fréon	Destruction de la couche d'ozone
1,1,1-trichloroéthylène	Destruction de la couche d'ozone
Nettoyants caustiques	Corrosivité/ Sécurité des ouvriers
Huiles minérales	Inflammabilité
Nettoyant au d-limonène	Odeur - Coût - Inflammabilité - Allergisant
Nettoyant Aérosol	Coût - Emissions de COV

Tableau 5 : Nettoyants conventionnels substituables par des diesters

Altnau *et coll.* proposent même d'utiliser les diesters comme alternative aux formulations aqueuses⁷¹. En effet, ces dernières présentent fréquemment une qualité et des propriétés techniques inférieures à celles des produits formulés avec des solvants organiques

traditionnels. L'utilisation de diesters comme solvants pour peintures et revêtements permet de conserver une formulation similaire mais tout en diminuant nettement les émissions de COV. Selon la définition européenne, certains diesters (à partir de 7 atomes de carbones) ne sont pas classés comme COV. De façon générale, les diesters aliphatiques ne possèdent pas une très bonne volatilité, ce qui constitue un frein pour l'utilisation dans des formulations de vernis à ongles. Mais cette démarche de substitution dans le domaine des peintures montre sans doute une voie à suivre pour nos travaux.

b) *Le lactate d'éthyle*

Le lactate d'éthyle peut être directement fabriqué par fermentation du maïs⁷², ou issu de l'estérification de l'acide lactique, issu lui-même de l'amidon de maïs^{73, 74}. Son fort pouvoir solvant et son origine naturelle, en font un solvant très utilisé dans les dissolvants pour vernis à ongles⁷⁵⁻⁸⁰, les lingettes dissolvantes⁸¹ et même en tant que lubrifiant biodégradable⁸².

Le lactate d'éthyle présente également des propriétés antibactériennes qui peuvent être valorisée en tant que désinfectant de surface⁸³ et principe actif respectueux de l'environnement pour insecticide⁸⁴ ou fongicide⁸⁵. Ce solvant est un très bon exemple de valorisation d'agromolécules. Par contre, il n'est pas suffisamment volatil pour être utilisé en tant que solvant principal d'un vernis à ongles.

c) *Les esters d'acide gras*

Les esters d'acide gras connaissent un franc succès, étant donné le nombre élevé d'applications et leur diversité. Le débouché le plus important en volume est représenté par le diester[®] ou ester méthylique de colza, en tant que biocarburant. Le développement du marché de ces esters gras abaisse leur prix, ce qui pousse de nombreuses industries à se tourner vers ces molécules d'origine végétale comme alternative économique aux dérivés pétrochimiques. Par exemple, ces esters sont employés comme agents de décoffrage pour le béton⁸⁶, comme biolubrifiants⁸⁷⁻⁹², additifs antigels⁹³ ou encore dégraissants⁹⁴. L'industrie des peintures et plus généralement des revêtements utilise les esters d'huile de tournesol comme solvant insaturé non volatil (siccatif) pour pallier les problèmes d'émissions de COV.

Tavares *et coll.* ont également proposé l'incorporation d'esters méthyliques d'huile végétale dans une formulation de dissolvant pour vernis à ongles⁹⁵. Enfin, un article mis en

ligne sur le site de l'Iterg (Institut des Corps Gras de Bordeaux) fait même référence à une composition de vernis à ongles dans laquelle des esters méthyliques d'huiles végétales sont utilisés comme solvants⁹⁶. L'article va même jusqu'à affirmer que le temps de séchage et le rendu couleur sont satisfaisants. Cependant, il apparaît difficilement concevable d'utiliser des solvants dont le point d'ébullition est supérieur à 250°C pour obtenir un séchage total d'un vernis à ongles en moins de 3 minutes, à 25°C.

De plus, nous avons réalisé des essais préliminaires pour évaluer la capacité de ces esters à dissoudre des films de vernis à ongles. Les résultats ont montré l'inefficacité des corps gras pour pénétrer à l'intérieur d'un film de nitrocellulose. De plus, ils sont incompatibles avec la nitrocellulose : lorsqu'on introduit un ester gras dans une formulation de vernis incolore, on observe instantanément un trouble. En conclusion, ces molécules ne sont pas appropriées pour une application solvant dans une formulation de vernis ou de dissolvant.

d) *Ethanol*

L'éthanol d'origine naturelle, encore appelé bioéthanol, est issu de la fermentation des sucres ou de l'amidon, contenus respectivement dans les plantes saccharifères (betterave, canne à sucre) ou amylacées (blé, maïs). Il peut être également facilement produit à grande échelle par le biais de bioraffineries, qui valorisent l'ensemble de la matière lignocellulosique. Un intérêt croissant est porté à l'éthanol, dans de nombreux domaines. Les industries pétrolières l'ont déjà adopté, et ont commencé à le commercialiser en mélange jusqu'à 15% dans l'essence. Cette teneur ne requiert pas de modification au niveau du moteur. Des carburants 100% éthanol sont déjà largement distribués aux Etats-Unis et au Brésil pour des voitures adaptées, de type flex-fuel. Pour l'utilisateur, l'allègement des taxes sur ce type de produit entraîne un prix divisé par deux par rapport à un carburant classique.

L'éthanol est également un solvant qui a déjà été utilisé dans des compositions de vernis à ongles⁹⁷ et encore plus fréquemment dans des dissolvants cosmétiques⁹⁸.

Pour l'application vernis, l'éthanol reste une molécule de choix compte tenu de ses propriétés physico-chimiques parfaitement adaptées : point éclair faible, volatilité suffisante, pouvoir solvant élevé vis-à-vis des composés polaires, innocuité totale. Son prix modéré le rend attractif pour une incorporation dans les vernis à ongles.

Cette étude bibliographique vient de révéler la grande diversité de molécules respectueuses de l'environnement qui ont prouvé leur efficacité comme alternative aux solvants pétrochimiques. Cependant, ces derniers restent pour le moment très largement majoritaires, et ce, quelle que soit l'application, en raison d'un prix de revient plus bas.

Même si l'origine naturelle des biosolvants et le respect de l'environnement paraissent être un atout d'un point de vue marketing, le prix de revient est capital pour assurer un succès commercial à long terme. En effet, si un client défini comme alter consommateur serait prêt à dépenser davantage pour des produits écologiques, le grand public, lui, n'est pas disposé à le faire⁹⁹.

Nous en tiendrons compte dans notre démarche d'identification et de sélection de nouvelles molécules pouvant être utilisées comme solvants dans un vernis à ongles.

4.4. Identification de nouveaux solvants et stratégies d'étude

4.4.1. Démarche de substitution

Pour l'étape 1 (formulation du problème), rappelons les raisons pour lesquelles nous recherchons des solvants de substitution à ceux traditionnellement utilisés dans les vernis à ongles :

- trouver de nouvelles matières premières et en apportant les propriétés physico-chimiques adaptée à la formulation de vernis à ongles,
- respecter la directive COV et anticiper un durcissement de la réglementation,
- réduire de façon soutenable les émissions de COV dans l'atmosphère,
- prendre en compte la nouvelle directive REACH,
- concevoir des ingrédients à plus forte valeur ajoutée,
- innover et se démarquer des concurrents de Durlin,
- adopter un positionnement marketing à l'écoute du marché, en utilisant des matières premières d'origine naturelle.

4.4.2. Proposition de solvants de substitution

Le développement durable, basé sur le triptyque *environnement - économie - social*, représente le fondement des recherches menées dans le cadre de cette thèse. Pour identifier de nouveaux solvants de vernis à ongles, nous avons pris en compte les paramètres classés dans le Tableau 6.

Le critère 1 signifie que les molécules ne doivent être ni irritantes pour les muqueuses ni nocives pour la santé selon les protocoles de l'OCDE, en sus d'être respectueuses de l'environnement. Il sera impératif, pour le critère 2, de trouver un compromis : la volatilité du solvant devra à la fois être favorable à un temps de séchage court et à une émission de COV réduite. La tension de vapeur, le point d'ébullition et le point éclair donneront une tendance de la vitesse d'évaporation des molécules.

Sur le plan technique, la molécule sélectionnée devra être compatible avec l'ensemble des constituants du vernis à ongles (critère 3). Le pouvoir solvant ne pourra pas être déterminé avant la synthèse des molécules sélectionnées. En effet, la plupart d'entre elles ne sont pas disponibles commercialement.

Le point éclair (critère 4) des molécules sera choisi entre 0°C (pour des raisons de sécurité lors de la fabrication, du conditionnement et du transport) et 40°C (au-delà, la volatilité des molécules est généralement trop faible pour notre application).

Pour respecter le critère 7, les synthèses devront comporter au maximum deux étapes à partir des matières premières qui auront été sélectionnées pour leur disponibilité et leur prix.

Priorité	Critère	Impact
1	Toxicité / Ecotoxicité	Environnemental / Social
2	Volatilité	Technique / Environnemental
3	Pouvoir solvant	Technique
4	Point éclair	Technique / Social
5	Origine des matières premières	Environnemental
6	Disponibilité des matières premières	Economique
7	Transformation chimique (fonctionnalisation) simple	Economique / Environnemental

Tableau 6 : Critères de sélection des nouveaux solvants

En outre, nous avons choisi de ne pas retenir les molécules contenant d'autre hétéroatome que l'oxygène. A l'exception de l'azote et du soufre, il existe peu d'hétéroatomes présents abondamment dans les matières premières naturelles. Or la présence dans une molécule d'atomes d'azote ou de soufre induit généralement une odeur désagréable.

L'ensemble de ces critères de sélection nous a amené à proposer les molécules suivantes :

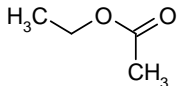
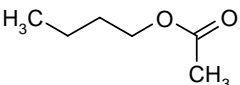
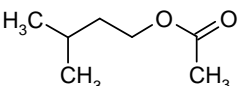
- des acétates
- des isovalérates

- des glycidates
- des éthers
- et des carbonates.

a) *Les acétates*

Les acétates d'éthyle et de butyle sont les principaux solvants actuellement utilisés dans les vernis à ongles. Ces deux molécules commerciales sont d'origine pétrochimique. L'acétate d'éthyle, généralement issu du vapocraquage de l'éthylène, peut également être synthétisé à partir d'éthanol obtenu par fermentation des sucres. En revanche, il n'existe pas de source naturelle permettant de fabriquer l'acétate de butyle.

Notre choix s'est porté sur une molécule de la même famille possédant des propriétés physico-chimiques similaires aux acétates actuellement utilisés : l'acétate d'isoamyle. De plus, de part sa structure chimique et sa polarité voisines de celles des acétates traditionnels, on peut s'attendre à un comportement identique au niveau des interactions entre constituants d'un vernis à ongles (Figure 14). On peut supposer que ce type de solvant générera peu de modifications au niveau de la formulation et des interactions avec les autres ingrédients.

Nom	Formule	Numéro CAS	Tension de vapeur à 20°C (Pa)	Point d'ébullition (°C)	Point éclair (°C)
Acétate d'éthyle		141-78-6	10300	77	-4
Acétate de butyle ^a		123-86-4	1990	125	25
Acétate d'isoamyle		123-92-2	757	141	25

^a L'acétate de butyle est d'origine pétrochimique

Tableau 7 : Structure et données physico-chimiques des acétates

L'acétate d'isoamyle peut être préparé à partir d'alcool isoamylique contenu dans l'huile fusel, co-produit de la fermentation alcoolique, soutiré lors de la distillation du bioéthanol (cf. chapitre II). La voie de synthèse envisagée est l'estérification de l'acide acétique par l'alcool isoamylique, issu de l'huile de fusel.

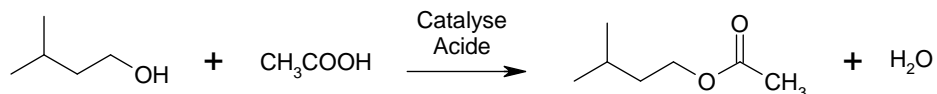


Figure 14 : Voie de synthèse envisagée pour la préparation des acétates

L'acétate d'éthyle actuellement utilisé dans les vernis à ongles est d'origine pétrochimique. Il peut également être préparé par estérification du bioéthanol.

b) *Les isovalérates*

Les isovalérates sont des esters possédant une chaîne carbonyle à 5 atomes de carbone (Tableau 8).

Nom	Formule	Numéro CAS	Tension de vapeur à 25°C (Pa)	Point d'ébullition (°C)	Point éclair (°C)
Isovalérate d'éthyle		108-64-5	1047	135.1	26.7
Isovalérate de méthyle		556-24-1	2426	116.5	19.4

Tableau 8 : Structure et données physico-chimiques des isovalérates

Ces molécules ont une structure chimique et une volatilité comparables à celles de l'acétate de butyle pétrochimique utilisés dans les vernis. Ces caractéristiques laissent présager un bon pouvoir solvant vis-à-vis des composants traditionnels des vernis. Les isovalérates peuvent être préparés en deux étapes à partir de l'alcool isoamylique contenu dans l'huile de fusel (Figure 15).

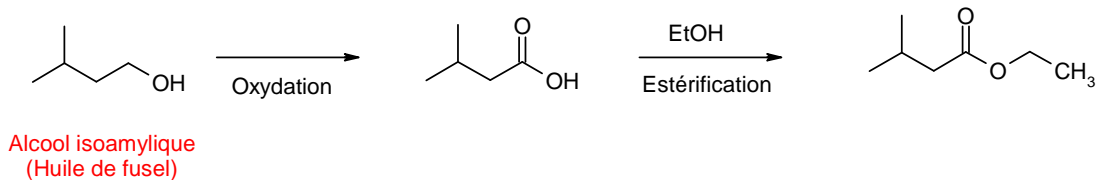


Figure 15 : Voie de synthèse envisagée pour la préparation des isovalérates

c) Les glycidates

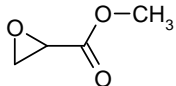
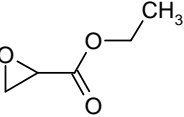
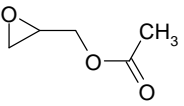
Nom	Formule	Numéro CAS	Tension de vapeur à 25°C (Pa)	Point d'ébullition (°C)	Point éclair (°C)
Glycidate de méthyle		4538-50-5	5560	97.4	26.2
Glycidate d'éthyle		4660-80-4	1800	123	38
Acétate de Glycidol		6387-89-9	612	146	69.6

Tableau 9 : Structure et données physico-chimiques des glycidates

Le principal attrait des glycidates est leur point éclair élevé, ce qui permet de s'affranchir des règles de sécurité en matière de transport. Leur température d'ébullition relativement faible permet de tabler sur une vitesse d'évaporation favorable à un temps de séchage court (Tableau 9). Le glycidate de méthyle possède des propriétés physico-chimiques très proches des solvants habituellement utilisés.

Ce type de molécules n'est pas fabriqué à l'échelle industrielle. Les seules synthèses décrites dans l'état de l'art sont réalisées :

- par voie fermentaire¹⁰⁰
- par voie chimique en utilisant des catalyseurs au chrome¹⁰¹
- à l'aide de réactifs halogénés¹⁰².

La première étape des schémas de synthèse que nous avons envisagés conduit à la formation du glycidol, molécule classée dans la catégorie des substances Très Toxique (T+). Pour former l'acétate de glycidol, la seconde étape de synthèse peut consister à estérifier l'acide acétique avec le glycidol (Figure 16).

Pour la synthèse du glycidate d'éthyle, l'oxydation du glycidol suivie d'une estérification par le méthanol ou l'éthanol serait nécessaire.

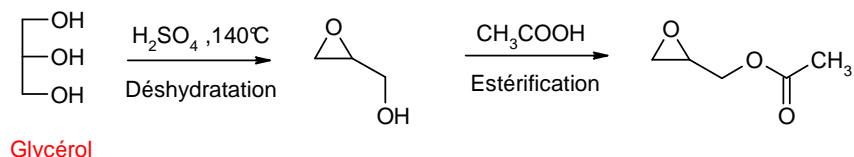


Figure 16 : Voie de synthèse envisagée pour la préparation de l’acétate de glycidol

d) *Les éthers*

Les éthers à chaîne courte (nombre total d’atomes de carbone inférieur à 8) sont des molécules très volatiles. Leur faible point éclair constitue certainement un inconvénient en terme de sécurité pendant la formulation des vernis. Cependant, il est possible de les associer avec d’autres solvants moins volatils, pour obtenir un temps de séchage équilibré et optimal pour la formation du film sur l’ongle.

Les molécules présentées dans le Tableau 10 sont très différentes en terme de structure chimique. Compte tenu de leur faible polarité, il n’est pas évident que les éthers soient de bons solvants de la nitrocellulose et des résines polyesters.

La préparation de ces éthers à partir de matières premières naturelles n’apparaît pas aisée pour l’ensemble des molécules (Figure 17). La préparation de l’éther d’éthyle et d’isoamyle ainsi que du 3-méthyltétrahydrofurane semble plutôt simple, contrairement aux autres synthèses multi-étapes. Cependant, la concurrence de la pétrochimie, capable de les fabriquer de façon très économique peut être un frein au développement de molécules de la même famille.

Nom	Formule	Numéro CAS	Tension de vapeur à 25°C (Pa)	Point d'ébullition (°C)	Point éclair (°C)
Ethyl isoamyl éther		628-04-6	3413	112.5	9
3-méthyl tetrahydrofurane		13423-15-9	11026	83.9	-6.7
1,3-diméthoxypropane		17081-21-9	5240	102.2	7.8
1,3-diéthoxypropane		3459-83-4	704	148.8	27.6
Triméthyltrioxane		123-63-7	2093	124	17

Tableau 10 : Structure et données physico-chimiques de plusieurs éthers

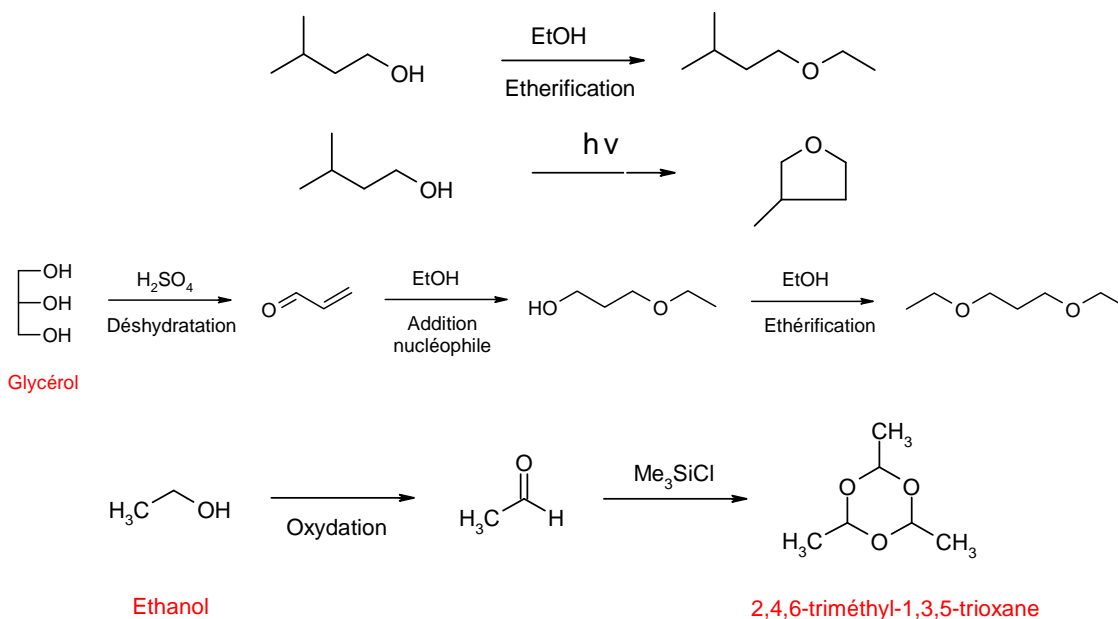


Figure 17 : Voies de synthèse envisagées pour la préparation des éthers

e) Les carbonates

Comme nous l'avons mentionné précédemment, les carbonates organiques sont très peu générateurs de gaz à effet de serre.

Conformément au référentiel de certification ECOCERT, les carbonates présentés dans le Tableau 11 sont considérés comme des matières premières d'origine naturelle (à l'exception du carbonate de diméthyle). En effet, leur préparation met en jeu une réaction de transcarbonatation du carbonate de diméthyle avec des alcools issus de l'huile de fusel (Figure 18).

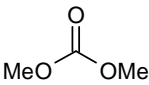
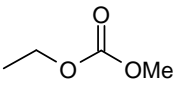
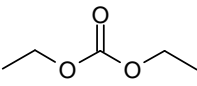
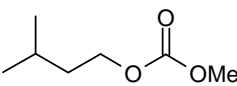
Nom	Formule	Numéro CAS	Tension de vapeur à 25°C (Pa)	Point d'ébullition (°C)	Point éclair (°C)
Diméthyl carbonate		616-38-9	7466	90.5	18.3
Méthyl éthyl carbonate		623-53-0	3600	107.5	26.7
Diéthyl carbonate		105-58-8	1533	126.8	31.7
Méthyl isoamyl carbonate		228273-02-7	374	157	55.5

Tableau 11 : Structure et données physico-chimiques des carbonates d'origine naturelle

Un catalyseur basique judicieusement choisi pour mener la réaction en catalyse hétérogène permettrait d'aboutir à un carbonate relativement facile à purifier.

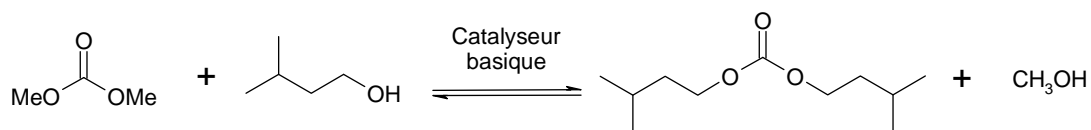


Figure 18 : Voie de synthèse envisagée pour la préparation des carbonates

4.4.3. Stratégies d'étude

Les différentes molécules que nous venons de proposer comme solvants alternatifs à l'acétate de butyle et l'acétate d'éthyle ne sont ni toxiques ni écotoxiques et semblent suffisamment volatiles pour atteindre un temps de séchage relativement faible. L'examen de la faisabilité des synthèses, de la toxicité des réactifs mis en jeu et de leur intérêt économique nous a conduits à restreindre le nombre de produits à étudier.

Les molécules écartées sont les suivantes :

- Le *carbonate de diéthyle* et le *carbonate de méthyle et d'éthyle* : Comme il existe déjà des procédés industriels performants permettant de les produire à faible coût, nous ne chercherons pas à les améliorer.
- Les *glycidates* : les procédés à mettre en œuvre sont relativement complexes et vont à l'encontre d'un des principes de la chimie verte : utilisation et fabrication de produits non toxiques, ce qui n'est pas le cas du glycidol.
- Les *éthers linéaires et cycliques*, leur synthèse en plusieurs étapes entraînerait un coup de fabrication trop élevé pour une application vernis à ongles.

Dans notre démarche de substitution des solvants de vernis à ongles notre objectif est de proposer de nouvelles molécules qui répondent d'une part à la réduction des émissions de COV et d'autre part à un cahier des charges précis, fourni par la société Durlin. Ces conditions résultent principalement d'une nécessité de faisabilité industrielle. Le coût des matières premières, leur facilité de transformation selon des conditions opératoires de chimie verte ainsi que leurs propriétés physico-chimiques seront les principaux critères pris en compte dans la prospection et le choix de nouveaux solvants.

Les molécules identifiées comme solvants potentiels sont donc :

- *l'acétate d'isoamyle*,
- *l'isovalérate d'éthyle*,
- *le carbonate de méthyle et d'isoamyle*.
- *l'éther d'éthyle et d'isoamyle*,

Dans le chapitre II, nous mettrons au point la préparation de ces molécules et nous évaluerons leur efficacité et leur intérêt comme solvant pour vernis à ongles.

***Chapitre II - Les biosolvants pour
Vernis à Ongles***



La démarche de synthèse organique développée dans cette thèse s'appuie essentiellement sur le respect des principes de la chimie verte et non sur les techniques de la chimie organique habituellement employées pour la recherche et le développement de nouvelles molécules pharmaceutiques, à très forte valeur ajoutée. Ces molécules complexes requièrent en effet des voies de synthèse originales. Bien que très efficaces en terme de rendement, ces techniques traditionnelles de synthèse organique ne sont pas adaptées à la synthèse de molécules pour des applications à plus faible valeur ajoutée. En effet, les principaux inconvénients de cette chimie traditionnelle sont :

- l'utilisation de catalyseurs très spécifiques, souvent synthétisés in situ et non commerciaux,
- l'utilisation de réactifs en quantités stœchiométriques, conduisant à des volumes de déchets importants,
- l'utilisation de catalyseurs toxiques, qui nécessitent de nombreux lavages pour éviter toute trace de métaux lourds dans le produit final,
- l'utilisation de solvants en quantité excessive, à la fois pendant la synthèse (pour homogénéiser le milieu réactionnel et promouvoir les échanges électroniques) et pour traiter le milieu réactionnel.

Pendant de nombreuses, de nombreux chimistes organiciens innovaient pour des applications pharmaceutiques et peu s'intéressaient au développement de nouvelles molécules à plus faible valeur ajoutée et selon des procédés plus propres. Or l'adoption de REACH et l'essor médiatique du développement durable pousse aujourd'hui les universitaires et industriels à proposer des molécules ou des procédés verts innovants, même pour des produits fabriqués chaque année à plusieurs centaines de tonnes. C'est cette démarche que nous avons entreprise pour le développement de nouveaux solvants de vernis à ongles.

Pour chacune des synthèses de solvant mise au point, nous avons tout d'abord sélectionné les matières premières d'origine végétale permettant d'aboutir à la molécule solvante désirée. La disponibilité des matières premières, leur coût, leur non-toxicité, leurs propriétés physico-chimiques et leur fonctionnalisation ont été les principaux critères pris en compte pour leur sélection.

Dans un second temps, notre objectif a été de mettre au point un nouveau procédé efficace, sélectif, simple à mettre en œuvre, peu coûteux et respectueux de l'environnement dans un but de le transférer à l'échelle industrielle.

Pour chaque réaction, les paramètres environnementaux tels que l'économie d'atomes, le facteur d'impact environnemental, la productivité massique et l'écotoxicité ont été évalués. Enfin, les propriétés physico-chimiques des molécules obtenues ont été étudiées afin de s'assurer de la solubilité et de la compatibilité des différents composants du vernis puis d'un temps de séchage de la formulation satisfaisant.

Pour mettre au point les conditions opératoires de synthèse des solvants, nous avons pris en compte les critères caractéristiques de la chimie verte suivants, sachant que le rendement d'une réaction demeure un élément représentatif de sa réussite :

- l'emploi de réactifs non toxiques, non CMR, et peu coûteux,
- l'emploi de matières premières d'origine renouvelable,
- l'utilisation de catalyseurs, à la place de réactifs en quantités stœchiométriques,
- l'absence de solvant, en privilégiant les réactions par catalyse hétérogène,
- un travail dans des conditions douces, en privilégiant une température peu élevée (<150°C) et une pression atmosphérique,
- un nombre d'étapes minimal (une seule étape si possible),
- une quantité minimale de déchets produits par chaque réaction (E-facteur),
- la facilité de traitement et de purification du milieu réactionnel,
- un procédé simple, facilement transposable à l'échelle industrielle,
- la réalisation d'un nombre d'expériences minimal pour réduire la quantité de déchets et la durée de l'étude.

Afin de concevoir des voies de synthèse mettant en jeu des substances de préférence d'origine naturelle, peu nocives pour l'homme et l'environnement, nous avons sélectionné l'huile de fusel comme matière première d'origine végétale et renouvelable. Ce mélange d'alcools constitue la source d'alcool isoamylique pour l'obtention de l'ensemble des solvants sélectionnés au chapitre I (Figure 19).

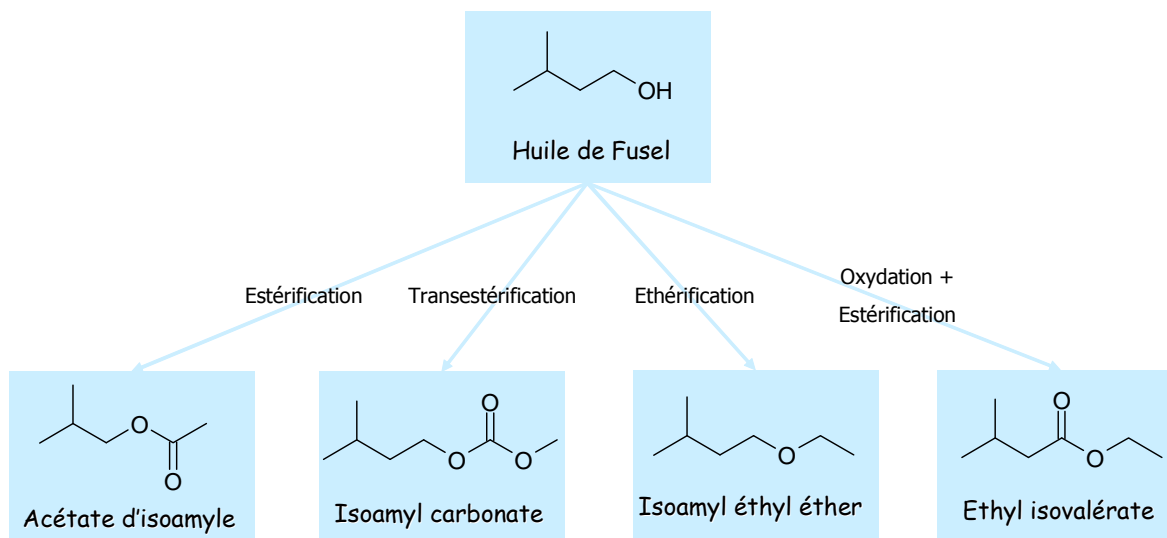


Figure 19 : Voies de synthèses des solvants identifiés comme pertinents

1. L'huile de Fusel comme matière première d'origine végétale

1.1. Origine

Le terme huile de fusel découle du mot allemand "Finkel" qui désignait des spiritueux de basse ou mauvaise qualité¹⁰³. Aujourd'hui le terme "huile de fusel" est utilisé pour désigner le mélange d'alcools lourds, résidu de la distillation d'éthanol, obtenu à différents stades du procédé de purification. En général, il est constitué majoritairement d'alcool isoamylique et dans de moindres proportions par les alcools n-amylique, n-butylique isobutylique et isopropylique. La qualité et la quantité d'huile de fusel générée pendant la production d'éthanol dépendent de la matière première végétale et de la méthode de préparation utilisée pour la fermentation. Les rendements en huile de fusel produite en fonction de la nature du substrat végétal sont détaillés dans le Tableau 12. La fermentation de matières sucrières en présence de micro-organismes (levures) conduit à une bouillie contenant de l'éthanol mais également d'autres molécules découlant du métabolisme des cellules. Parmi les principales substances, on retrouve des alcools plus lourds que l'éthanol, des acides et des sels inorganiques, des huiles essentielles, des gaz tels que le dioxyde de carbone et des substances solides telles que les cellules et les gommages des levures, des matières albuminoïdes, des substances pectiques, des phosphates organiques complexes et du glycogène.

Substrat végétal	Rendement par rapport à l'éthanol produit (% volumique)
Mélasses de Canne ¹⁰⁴	0.1 à 0.5
Sirop de canne évaporé ¹⁰⁵	0.1 à 0.2
Maïs non germé ¹⁰⁵	0.25 à 0.3
Maïs ¹⁰⁶	0.4 à 0.5
Blé ¹⁰⁶	0.2 à 0.3
Pomme de terre ¹⁰⁵	0.5 à 1

Tableau 12 : Rendements en huile de fusel en fonction de la nature du substrat

D'après les travaux d'Ehrlich^{107, 108}, les principaux alcools de l'huile de fusel sont issus de la transformation des acides aminés formés par l'hydrolyse de protéines présentes dans la bouillie (levures, protéines de la cellule végétale). L'alcool isoamylique est dérivé de la leucine, l'alcool sec-amylique (pentan-2-ol) de l'isoleucine, l'isobutanol de la valine, le n-propanol de l'acide gamma amino-butérique et l'alcool n-amylique de la norceuline. Quant à la formation de l'isopropanol et du n-butanol, elle s'opère par action de bactéries à base d'acide butyrique sur le sucre. Le mécanisme de Ehrlich-Neubauer-Fromherz¹⁰⁹ permet d'expliquer la formation de l'alcool isoamylique (Figure 20). Ce mécanisme biologique consiste en l'élimination oxydante du groupement NH₂ de la leucine avec la formation d'un acide α -cétonique, qui est ensuite décarboxylé pour donner l'aldéhyde et, par réduction ultérieure, l'alcool.

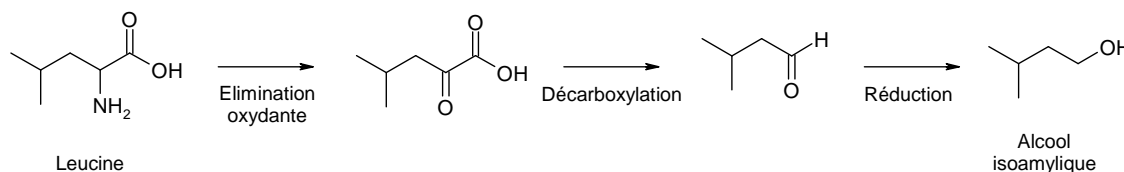


Figure 20 : Mécanisme biologique de Ehrlich-Neubauer-Fromherz pour la formation de l'alcool isoamylique

Comme la présence d'huile de fusel dans l'éthanol final détériore sa qualité, il est nécessaire de l'éliminer pendant la phase de rectification de l'éthanol.

Afin d'aider les professionnels de l'industrie alcoolique à minimiser sa formation pendant la phase de fermentation, Patil *et coll.*¹¹⁰ ont identifié plusieurs facteurs ayant une influence sur la formation d'huile de fusel :

- Les levures pauvres en azote produisent une plus grande quantité d'huile de fusel.
- Pour chaque souche de levures, il existe une température limite optimale pour laquelle la sélectivité en éthanol et le rendement sont les plus élevés.
- La quantité d'huile de fusel produite augmente avec la durée de fermentation. Dans le cas des mélasses de canne, elle atteint un maximum et reste ensuite constante.
- L'huile de fusel ralentit le processus de fermentation dès qu'elle atteint une concentration de 0.4% en volume dans la bouillie; elle inhibe complètement la fermentation à une concentration de 0.7 à 0.8%.
- Un intervalle de temps long entre la fermentation et la distillation tend à accroître la quantité d'alcools aliphatiques formés.
- Certains microorganismes peuvent réduire significativement la teneur en huile de fusel. Cependant, leur utilisation entraîne une concentration en éthanol limitée dans le milieu fermentaire.

1.2. Obtention et purification

Jusqu'à la fin des années 1950, l'huile de fusel était simplement distillée après une purification préliminaire. Les fractions collectées entre 128 et 132°C étaient considérées comme des alcools amyliques et la fraction entre 105 et 120°C comme un mélange d'alcools propyliques et butyliques. Afin d'améliorer la pureté de chaque fraction, Bulaka *et coll.* ont proposé d'extraire et de séparer certains alcools avec du benzène ou du tétrachlorométhane¹¹¹. Le même auteur a ensuite prouvé l'efficacité de l'homo-azéotrope benzène-éthanol pour séparer les différents alcools de l'huile de fusel lors d'une distillation en batch¹¹²⁻¹¹⁴. Artyukhov *et coll.*¹¹⁵ décrivent une méthode de distillation fractionnée de l'huile de fusel qui permet d'éliminer l'eau par entraînement azéotropique (avec un agent de séparation) et d'isoler chaque alcool.

De nos jours, l'huile de fusel est prélevée directement dans la colonne de distillation puis refroidie. Une extraction liquide/liquide par addition d'eau et une décantation d'une vingtaine de minutes permet l'obtention de deux phases. La phase supérieure contient essentiellement les alcools amyliques et butyliques, faiblement solubles dans l'eau. Elle est

appelée huile de fusel décantée ou brute. Elle peut-être traitée chimiquement (généralement par une solution saturée en sels^{106, 116}) et/ou fractionnée par distillation pour éliminer l'eau et séparer l'éthanol résiduel. Une huile de fusel « raffinée » est alors obtenue. D'autres méthodes de purification de l'huile de fusel utilisent des adsorbants, par la suite régénérés pour séparer les différentes fractions. Parmi les nombreux adsorbants testés, le charbon actif végétal en granulés semble être le plus efficace puisqu'il peut adsorber huit fois son poids en huile de fusel^{117, 118}.

Dans les synthèses de solvants que nous réaliserons, nous utiliserons l'alcool isoamylique pur, obtenu par distillation de l'huile de fusel brute, afin d'éviter des réactions secondaires et de réduire le nombre de produits dans le milieu réactionnel final.

1.3. Composition

La composition de l'huile de fusel varie selon :

- l'origine géographique de la matière première,
- la récolte,
- le procédé de fermentation et de séparation.

Le rendement en huile de fusel obtenu sur une unité commerciale peut varier entre 1 et 11 litres pour 1000 litres d'éthanol absolu produit. Il dépend du substrat utilisé, des substances azotées ajoutées (micro-organismes) et des conditions de fermentation et de distillation.

L'huile de fusel est présente dans les deux fractions de distillation :

- une fraction à bas point d'ébullition ($T_{eb} < 132^{\circ}\text{C}$ à pression atmosphérique),
- une fraction à haut point d'ébullition ($T_{eb} > 132^{\circ}\text{C}$ à pression atmosphérique).

La fraction à bas point d'ébullition contient la grande majorité de l'huile de fusel, environ 95 à 98% du volume total. Cette fraction peut être aisément analysée en chromatographie en phase gazeuse. Le Tableau 13 rassemble les compositions moyennes des huiles de fusel selon leur origine. On remarque que les proportions en alcools amylique, butylique et propylique sont très disparates, qui plus est, pour une même espèce végétale. Le Tableau 14 regroupe les analyses chromatographiques des huiles de fusel que nous nous sommes procurés chez deux fabricants d'éthanol, la société TEREOS et l'Union des Groupements de Distillateurs d'Alcool (UNGDA).

	Canne ¹¹⁹	Canne ¹⁰⁴	Canne ¹⁰⁴	Canne ¹⁰⁶	Canne ¹²⁰	Pomme de terre ¹²¹	Betterave ¹²²
Eau (%)	18	5.93	5.15	30	4.29		
Ethanol (%)	8	1.23	0.057	7.9	3.96	3.5	12.4
Isopropanol (%)	0.5	19	2.23	1.5		6.3	
Propanol (%)	18	3.2	0.25			5	3.5
Isobutanol (%)	5.5	1.83	0.23	3.4	5.28	4	9.5
Butanol (%)	6	4.53	0.37	4.4	9.61		
Alcool isoamylique et 2-amylique (%)	41	60	85.23	46.8	76.86	23	74.6
Alcool n-amylique (%)	3					27.5	
Acétal (%)		1.33	0.12				
Ethyl isobutyrate (%)		0.73	0.163				
Fraction lourde (%)		2.22	4	2.0			

Tableau 13 : Composition massique des fractions à bas point d'ébullition pour des huiles de fusel de mélasse de canne et de pommes de terre

	Huile de fusel (Tereos)	Huile de fusel de betterave (UNGDA)	Huile de fusel de blé (UNGDA)
Eau (%)	na	na	na
Ethanol (%)	1,69	11,32	17,65
Propanol (%)	0,03	0,08	0,09
Isopropanol (%)	nd	0,05	nd
Butanol (%)	0,14	0,06	0,15
Isobutanol (%)	3,43	0,25	0,69
2-butanol (%)	nd	nd	nd
Alcool isoamylique (%)	74,84	75,73	57,62
Total	80,13 %	87,49 %	76,2 %

nd – non détecté na – non analysé

Tableau 14 : Composition massique des huiles de fusel

La fraction à haut point d'ébullition ne représente que 2 à 5% du volume de l'huile de fusel. Sa composition est relativement variée, puisqu'elle présente environ :

- 10 à 25 % de composés acides (acides gras),
- 5 à 10 % de composés neutres (esters et alcools gras),
- 60 à 80 % de composés basiques.

Le Tableau 15 détaille la composition de la fraction lourde d'une huile de fusel de mélasse de canne à sucre.

Il est important de souligner que d'après les données bibliographiques sur l'huile de fusel, aucun des composés présents dans les deux fractions de l'huile de fusel n'appartient à la liste des 26 substances allergènes citées dans l'annexe III, partie 1 de la Directive 2003/15/CE du Parlement Européen du 27 février 2003 (Tableau 16). Par conséquent, il y a peu de risque d'être confronté à ce genre de problème. Cependant, lors de la mise sur le marché d'un ingrédient cosmétique dérivé de l'huile de fusel, il sera nécessaire de prouver l'absence d'allergène par analyses chromatographiques.

Dans le cas où les analyses révéleraient une concentration supérieure à 10 ppm en substance allergène dans le produit cosmétique fini, sa présence devra impérativement être signalée sur l'étiquette de l'emballage.

Méthode d'analyse	Composition après distillation fractionnée ¹⁰⁴ (%vol.)	Composition après distillation fractionnée et extractions liquide/liquide ¹⁰⁴ (%vol.)
Alcool n-amyle	0.108	
Ethyl n-valerate	0.033	
n- hexanol	0.039	
Furfural	0.017	
n-heptanol	0.022	
n-octanol	0.022	
n-valerate de n-amyle	0.05	
n-nonanol	0.017	
Ethyl nonanoate	0.067	
Isoamyl n-octanoate	0.084	
Isoamyl nonanoate	0.100	
n-amyl nonanoate	0.230	
Isoamyl caprate	0.660	
n-amyl caprate	0.571	
Isoamyl laurate	0.93	
n-amyl laurate	0.41	
n-octyl laurate	0.147	
n-octyl myristate	0.134	
Acide caprylique	0.790	0.290
Acide caprique		0.590
Acide laurique		0.040
Ethyl caproate		0.034
Ethyl hexanoate		0.200
Ethyl laurate		0.170
Isoamyl caprylate		0.120
Isoamyl myristate		0.100
Isoamyl palmitate		0.025

Tableau 15 : Composition de la fraction à haut point d'ébullition d'une huile de fusel de mélasses de canne

Allergènes	Formule Brute	N° CAS	Point d'ébullition (°C)
2-benzylidèneheptanal	C ₁₄ H ₁₈ O	122-40-7	174 ²⁰
Amylcinnamyl alcool	C ₁₄ H ₂₀ O	101-85-9	142 ⁵
Alcool benzylique	C ₇ H ₈ O	100-51-6	205
Salicylate de benzyle	C ₁₄ H ₁₂ O ₃	118-58-1	320
Alcool cinnamylique	C ₉ H ₁₀ O	104-54-1	257.5
Cinnamaldéhyde	C ₉ H ₈ O	104-55-2	246
Citral	C ₁₀ H ₁₆ O	5392-40-5	229
Coumarine	C ₉ H ₆ O ₂	91-64-5	302
Eugénol	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	97-53-0	253.2
Géranol	C ₁₀ H ₁₈ O	106-24-1	230
7-hydroxycitronellal	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	107-75-5	103 ³
Lylal	CHO	31906-04-4	
Isoeugénol	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	97-54-1	266
Alcool 4-méthoxybenzylique	C ₈ H ₁₀ O ₂	105-13-5	259.1
Benzoate de benzyle	C ₁₄ H ₁₂ O ₂	120-51-4	323.5
Cinnamate de benzyle	C ₁₆ H ₁₄ O ₂	103-41-3	195 ⁵
Citronellol	C ₁₀ H ₂₀ O	106-229	224
Farnésol	C ₁₅ H ₂₆ O	4602-84-0	160 ¹⁰
Hexylcinnamaldéhyde	C ₁₅ H ₂₀ O	101-86-0	175 ¹⁵
Lilial	C ₁₄ H ₂₀ O	80-54-6	
d-limonène	C ₁₀ H ₁₆	5989-27-5	178
Linalol	C ₁₀ H ₁₈ O	78-70-6	198
Oct-2-ionate de méthyle	C ₉ C ₁₄ O ₂	111-12-6	217
α -isométhylionone	C ₁₄ H ₂₂ O	127-51-5	232
Everina prunastri	Extrait	90028-68-5	-
Everina fufuracea	Extrait	90028-67-4	-

Tableau 16 : Caractéristiques des 26 allergènes cosmétiques

1.4. Domaines d'application

L'huile de fusel brute a été utilisée à la fin du 19^{ème} et au début du 20^{ème} siècle comme source d'alcools. Grâce à son pouvoir solvant, elle est entrée dans la composition de différentes formulations de revêtements tels que les peintures^{123, 124}, les vernis industriels¹²⁵⁻¹²⁷ ou encore les dissolvants pour peintures^{128, 129}. Précisons que l'huile de fusel brute s'est révélée être un bon solvant de la nitrocellulose dans des formulations de revêtements pour

métaux¹³¹ ou vernis pulvérisables¹³²⁻¹³⁵. L'huile de fusel a également été utilisée comme solvant du thiochrome ou encore dans une formulation de vernis à ongles¹³⁶.

Jusqu'à la fin des années 1920, l'huile de fusel était la seule source commerciale d'alcools amyliques. Cependant, l'utilisation de ce co-produit de l'industrie alcoolique a connu un déclin dès l'apparition des dérivés pétrochimiques et du procédé de synthèse d'alcools amyliques par chloration et hydrolyse en 1926. L'essor de la pétrochimie et en particulier du « procédé oxo » du début des années 50 a en effet permis la fabrication d'alcools ou d'esters de haute pureté à des prix relativement bas, permettant de s'affranchir d'un mélange de couleur intense et d'odeur désagréable. Ainsi, après la seconde guerre mondiale, le nombre de publications concernant l'huile de fusel a fortement diminué jusqu'aux années 2000 où les alternatives végétales aux dérivés pétrochimiques ont connu un regain d'intérêt, suite au durcissement des réglementations environnementales.

De nos jours, le principal débouché industriel de l'huile de fusel est d'entrer en jeu comme réactif dans la synthèse d'esters gras non volatils ou de phosphates, que l'on utilise comme solvants dans les peintures ou vernis industriels¹³⁷, plastifiants¹³⁸ ou encore comme lubrifiants¹³⁹⁻¹⁴². Par exemple, Nerlekar *et al.*¹⁴³ ont préparé des titanates d'huile de fusel à partir d'alcools amyliques et de tétrachlorure de titane pour fabriquer des vernis industriels permettant une très bonne isolation électrique. Son intérêt en tant que solvant d'extraction a également été démontré, par exemple pour extraire le rhénium de solutions industrielles complexes^{144, 145}.

Comme les alcools amyliques issus de la fraction légère ont la propriété d'être plus solubles dans les huiles que les dérivés propyliques ou butyliques, ils trouvent des débouchés dans les produits pétroliers et les fluides hydrauliques¹⁴⁶. En effet, cette fraction légère a été utilisée dans l'essence sans plomb pour obtenir un indice d'octane de 93.5, permettant une diminution des émanations de CO et de NO_x. Elle a également été employée comme additif de carburant pour moteur diesel pour augmenter l'indice de cétane¹⁴⁷⁻¹⁴⁹.

Dès le début des années 1950, les propriétés olfactives des esters de l'huile de fusel ont été remarquées et ont trouvé une application dans l'industrie de la parfumerie^{150, 151}. L'odeur caractéristique de banane dégagée par l'acétate d'isoamyle lui vaut d'être de plus en plus utilisé comme arôme ou exhausteur de goût dans l'industrie agroalimentaire^{152, 153}.

L'acétate d'huile de fusel a également été brevetés comme solvant dans des compositions dissolvantes pour ongles¹⁵⁴.

Aujourd'hui, les huiles de fusel sont majoritairement utilisées comme source d'énergie où elles sont utilisées dans les unités qui utilisent des chaudières type « fuel ». La deuxième voie de valorisation est commerciale, près de 30% des huiles produites sont actuellement vendues à des prix très variables, en fonction de la qualité des huiles :

- 70% des huiles sont vendues à un prix inférieur à 5 €/hl,
- 20% des huiles sont vendues à un prix compris entre 5 et 20 €/hl,
- 10% des huiles sont vendues à un prix supérieur à 30 €/hl.

La production française d'huile de fusel s'élevait à 12000 hl par an en 2004 (Source UNGDA). Toujours selon l'UNGDA, beaucoup de distilleries stockent les huiles de fusels en attente de valorisation.

La valorisation de l'huile de fusel, co-produit de la fermentation du bioéthanol est importante à notre époque où ne cesse de se développer les biocarburants. Nous la retiendrons dans la suite de notre étude comme matière première d'origine végétale à fonctionnaliser.

2. Mise au point de procédés propres

Rappelons que l'objectif de ce travail est de proposer des voies de synthèse de molécules susceptibles d'être solvants de vernis à ongles, en respectant au maximum les principes de la chimie verte. Pour chaque réaction étudiée, les conditions opératoires n'ont pas été complètement optimisées avant d'avoir sélectionné le solvant le plus adapté. L'ensemble des synthèses de ce chapitre a été réalisé à partir d'alcool isoamylique de pureté supérieure à 98%. Pour cela, nous avons indifféremment employé de l'alcool isoamylique obtenu par distillation de d'huile de fusel ou de l'alcool isoamylique commercial. Ainsi, nous nous sommes affranchis de toute réaction secondaire et de la complexité du milieu réactionnel.

2.1. Synthèse de l'acétate d'isoamyle

2.1.1. Estérification : Etude bibliographique

La réaction d'estérification est bien connue dans le monde de la chimie car elle a largement été étudiée et est toujours couramment utilisée dans l'industrie. Cependant, dans de nombreux cas, elle est catalysée par un acide fort, typiquement l'acide sulfurique. Cette technique, bien que parfaitement maîtrisée, entraîne le rejet d'importants effluents aqueux pollués, utilisés pour traiter le milieu réactionnel. Pour remédier à ce problème, de nombreuses alternatives ont été proposées par la communauté scientifique depuis quelques années :

- L'emploi de milieux réactionnels favorisant le déplacement de l'équilibre de la réaction tels que les liquides ioniques¹⁵⁵⁻¹⁵⁸ ou les solvants fluorés^{159, 160} permet de mettre en œuvre des conditions plus douces.
- L'emploi de catalyseurs spécifiques à chaque réaction constitue un point clé de la chimie verte et c'est dans ce domaine que se concentre la majorité des recherches. L'utilisation de résines échangeuses d'ions^{161, 162} ou d'oxydes métalliques non toxiques à base de zirconium^{163, 164}, de titane¹⁶⁵⁻¹⁶⁸ ou de zinc¹⁶⁹ représentent des alternatives très intéressantes car ils permettent de catalyser une réaction d'estérification en milieu hétérogène, facilitant ainsi la séparation et la purification des produits en fin de réaction.

La synthèse de l'acétate d'isoamyle est une réaction d'estérification simple car elle implique généralement un alcool primaire aliphatique avec l'acide acétique ou l'anhydride acétique (Figure 21 et Figure 22).

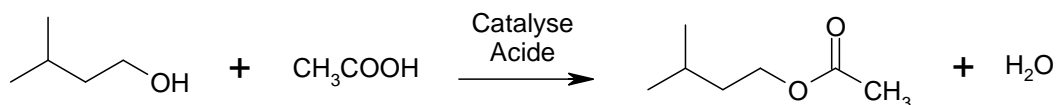


Figure 21 : Synthèse de l'acétate d'isoamyle par estérification de l'acide acétique

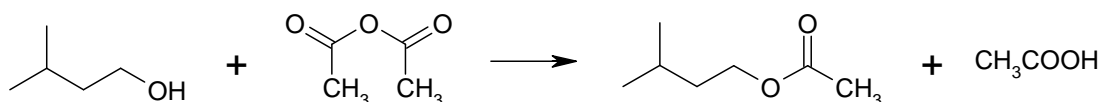


Figure 22 : Synthèse de l'acétate d'isoamyle par estérification de l'anhydride acétique

Ces dernières années, de nombreuses voies de synthèse plus propres pour la préparation de l'acétate d'isoamyle ont été développées. Elles sont regroupées dans le Tableau 17. Toutes ces méthodes impliquent l'estérification de l'acide acétique par l'alcool isoamylique. L'effort réalisé porte sur la mise en œuvre de conditions opératoires plus douces (température ambiante¹⁷⁰, voie fermentaire¹⁴²), l'utilisation de milieux réactionnels catalytiques (liquides ioniques¹⁵⁶, milieu aqueux¹⁷¹) ou l'emploi de catalyseurs solides permettant une catalyse hétérogène (résines cationiques¹⁷², superacides solides¹⁷³ c'est-à-dire des entités chimiques plus acides que l'acide sulfurique à 100%¹⁷⁴).

Réf.	Catalyseur	Solvant	Température (°C)	Durée de réaction (h)	Ratio molaire Alcool : acide	Rendement (% mol)
156	Acide sulfurique	-	80	2	1 : 1	69
156	AlCl ₃ dans liquide Ionique (1-butylpyridinium chloride)	-	80	2	1 : 1	85
173	Superacides solides SO ₄ ²⁻ /Sm ₂ O ₃	-	110	2	1,4 : 1	96
175	Résine Purolite CT-175 (H ⁺)	-	70	4	2 : 1	83
175	Résine Purolite CT-175 (H ⁺)	-	70	4	10 : 1	98
172	Résine Nafion NR 50	-	110	1,5	1 : 1,2	98
176	CaCl ₂ , FeCl ₃ .6H ₂ O	-	reflux	1		85
177	TiOSO ₄	-	145	1,5		96
171	Fe(NO ₃) ₃ / (NH ₄) ₂ SO ₄	H ₂ O	130	3		95
178	Acide tungstophosphorique sur support SiO ₂	Toluène	reflux	4		
179	Hydrogénosulfate de sodium	-	110-136	0,5	1,2 : 1	98,9
170	Ce(OSO ₂ CF ₃) ₃ (Cerium Triflate)	Acétonitrile	20	0,5		98
180	Ferric tridodecyl sulfonate	Cyclohexane	-	0,66	1,1 : 1	95
142	Lipase Novozyme 435	-	40-60		5 : 1	

Tableau 17 : Conditions opératoires pour la préparation de l'acétate d'isoamyle à partir de l'alcool isoamylique et de l'acide acétique.

La réaction d'estérification de l'anhydride acétique avec un alcool a été nettement moins décrite dans la littérature. Ceci s'explique probablement par le fait que l'anhydride acétique est obtenu industriellement à partir de l'acide acétique, ce qui constitue une étape supplémentaire par rapport au procédé d'estérification directe de l'acide acétique. De plus, l'estérification de l'anhydride acétique conduit à la perte de la moitié de la molécule puisque

l'acide acétique est formé comme co-produit réactionnel. Pourtant, cette synthèse permet d'obtenir un taux de conversion élevé sans utiliser de catalyseur. Les conditions sont utilisées industriellement pour fabriquer différents esters tels que l'acétate d'éthyle ou l'acétate de tert-butyle^{153, 181-184} mais aucun brevet ou publication ne concerne l'estérification de l'alcool isoamylique par ce type de méthode.

Cette étude bibliographique nous a amené à étudier trois méthodes de synthèse de l'acétate d'isoamyle :

- La première concerne l'estérification de l'acide acétique avec l'alcool isoamylique en présence d'une résine échangeuse d'ions acide,
- La seconde consiste à estérifier l'alcool isoamylique avec l'anhydride acétique,
- La dernière est une combinaison des deux premières et consiste à estérifier de l'anhydride acétique en défaut, en présence d'un catalyseur acide.

Dans chaque cas, le rendement de la réaction et les critères environnementaux seront évalués afin de ne retenir que le procédé le plus propre et le plus efficace.

2.1.2. Estérification de l'acide acétique

D'après l'étude bibliographique précédente, la catalyse acide semble bien adaptée à la réaction de l'acide acétique avec l'alcool isoamylique. Cependant comme la catalyse homogène conduit à un traitement lourd du milieu en fin de réaction (extraction liquide/liquide et un ou plusieurs lavages) afin d'éliminer toute trace d'acidité, il nous a semblé judicieux d'utiliser une résine échangeuse d'ions acide.

La résine Amberlyst[®] 15 (de capacité 4,7meq/g) fait partie des résines les plus couramment utilisées et apparaît adaptée à des réactions d'estérification¹⁷⁵. C'est une résine macroporeuse greffée avec des fonctions acides sulfoniques. Elle est donc fortement acide et devrait permettre de réaliser efficacement l'estérification selon un mécanisme détaillé sur la Figure 23. Nous avons sélectionné cette résine car elle est commercialement disponible sous deux formes : *dry* et *wet*. La forme sèche est adaptée à une catalyse en milieu organique. La forme humide peut être utilisée lorsque le milieu réactionnel contient une proportion importante d'eau, ce qui sera notre cas si :

- nous ne procédons pas au soutirage de l'eau formée pendant la réaction,
- nous choisissons de travailler avec de l'huile de fusel brute, dont la teneur en eau peut atteindre 20%.

Dans cette réaction, il ne semble pas opportun d'ajouter de solvant ; en effet, les deux réactifs utilisés étant liquides et polaires, ils jouent eux-mêmes le rôle de solvant. De surcroît, compte tenu de la forte volatilité des molécules mises en jeu, la séparation du solvant et des produits serait délicate.

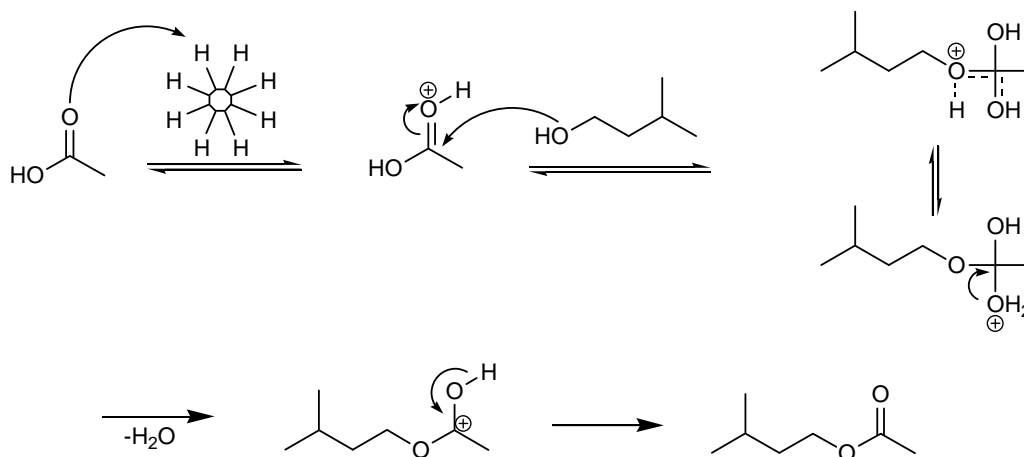


Figure 23 : Mécanisme réactionnel d'estérification de l'acide acétique

L'estérification de l'alcool isoamylique, ne peut avoir un intérêt économique que si la totalité des fonctions hydroxyles est transformée en acétates. En effet, la présence d'alcools résiduels tels que le butanol ou l'alcool isoamylique, composés à phrase de risque *nocif*, n'est pas souhaitable pour une application dans une gamme de cosmétique. Même en très faibles proportions, ils pourraient en effet entraîner des réactions allergisantes. Par conséquent, notre attention va se porter sur la conversion maximale des alcools en acétates pour éviter toute purification ultérieure.

En effet, la distillation de l'alcool isoamylique conduirait à une perte d'acétate d'isoamyle par formation d'un azéotrope alcool isoamylique - acétate d'isoamyle à 129.5°C de composition massique respective 97.4 : 2.6.

Afin de déplacer l'équilibre réactionnel, la solution proposée par Teo *et coll.* est de travailler en large excès d'alcool (ratio 2 : 1 à 10 : 1 par rapport à l'acide acétique) en présence de la résine échangeuse d'ions acide de type Purolite CT-175¹⁷⁵.

Dans notre cas et pour privilégier les principes de la chimie verte, nous avons préféré ne pas travailler en fort excès d'alcool isoamylique, afin de limiter la consommation de réactifs. Les conditions opératoires que nous avons retenues sont les suivantes :

- une température de réaction comprise entre 70°C et 120°C,
- un ratio molaire alcool : acide variant de 1 : 1 à 1.2 : 1,
- une quantité de résine de 5% massique par rapport à l'alcool, ce qui correspond à 2% d'équivalent H⁺ par rapport à l'alcool,
- une durée de réaction comprise entre 1h et 4h,
- l'eau n'a pas été soutirée au fur et à mesure de la réaction, excepté pour les deux dernières manipulations du Tableau 18.

Les rendements obtenus pour tous les essais ont été déterminés par analyses en chromatographie en phase gazeuse. Ils sont consignés dans le Tableau 18.

N°	Température de réaction	Ratio molaire Alcool : Acide	Durée de réaction (h)	Quantité de catalyseur ^a (%)	Rendement (%)
1	70	1 : 1	1	5	9,1
2	70	1 : 1	4	5	72,0
3	100	1 : 1	1	5	22,0
4	100	1 : 1	4	5	72,5
5	120	1 : 1	1	5	73,8
6	120	1 : 1	4	5	74,0
7 ^b	120	1 : 1	1	5	81,2
8 ^b	120	1,2 : 1	1	5	97,0

^a Amberlyst 15 *dry*, en pourcentage massique par rapport à l'alcool

^b Réaction avec élimination de l'eau en continu à l'aide d'un Dean-Stark

Tableau 18 : Etude la réaction d'estérification en catalyse hétérogène

Ces résultats montrent que la température constitue un facteur prépondérant pour la cinétique de la réaction. En effet, bien que la température ait une influence sur le rendement de la réaction d'estérification, elle facilite le passage de la barrière d'énergie d'activation et permet d'atteindre l'équilibre réactionnel plus rapidement.

La comparaison des entrées n°6 et 7 du Tableau 18 révèle l'intérêt d'éliminer l'eau formée pour déplacer efficacement l'équilibre réactionnel vers la droite. Cependant, le meilleur taux de conversion (97%) est obtenu en travaillant avec un léger excès d'alcool isoamylique (entrée 8).

En conclusion, l'estérification de l'acide acétique avec l'alcool isoamylique requiert un soutirage d'eau au cours de la réaction et un léger excès d'alcool afin d'obtenir une cinétique de réaction rapide et un rendement élevé. Un recyclage de l'alcool isoamylique n'ayant pas réagi peut être envisagé pour concilier les intérêts écologiques et économiques de cette voie de synthèse.

2.1.3. Estérification de l'anhydride acétique sans catalyse

L'estérification de l'alcool isoamylique peut être réalisée sans catalyse en présence d'anhydride acétique, plus réactif que l'acide acétique (Figure 24).

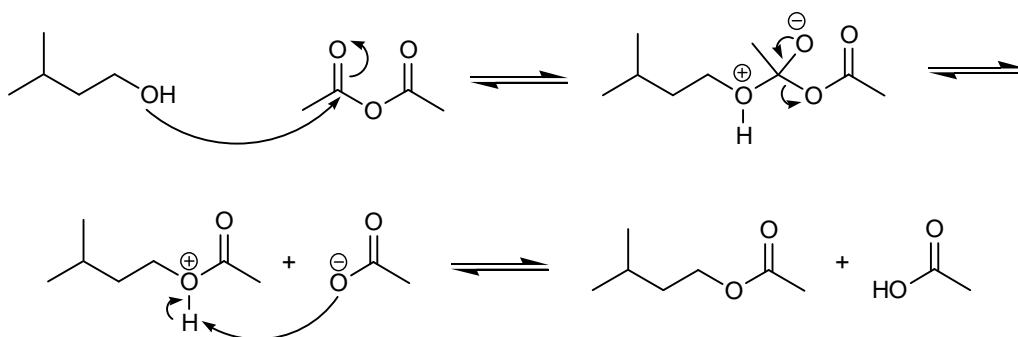


Figure 24 : Mécanisme réactionnel d'estérification de l'anhydride acétique

Dans des conditions très douces (100°C pendant 1h), on parvient à convertir pratiquement la totalité de l'alcool isoamylique (Tableau 19).

N°	Température de réaction	Ratio molaire Alcool : Anhydride	Durée de réaction (h)	Rendement (%)
9	100	1 : 1.1	1	99.8

Tableau 19 : Etude de la réaction d'estérification avec l'anhydride acétique

L'efficacité de cette réaction est très intéressante, mais son principal inconvénient réside dans la formation d'acide acétique en quantité équimolaire. En effet, cela rend d'une part la purification totale du milieu réactionnel difficile car la moindre trace d'acide acétique laisse une odeur piquante à l'acétate d'isoamyle. D'autre part, la perte de matière est conséquente puisqu'une molécule d'acide acétique est formée pour chaque molécule d'acétate.

L'économie d'atomes de cette réaction n'atteint que 68%, ce qui constitue un impact négatif d'un point de vue écologique mais également économique.

Pour pallier ce problème, nous proposons de mettre en œuvre une méthode alternative, en combinant les deux méthodes d'estérification étudiées jusqu'à présent, c'est-à-dire en associant un catalyseur à l'anhydride acétique.

2.1.4. Estérification de l'anhydride acétique en présence de catalyseur

L'intérêt de cette réaction réside dans l'utilisation de l'anhydride acétique **en défaut**. Ainsi, en réagissant sur l'alcool, il va former de l'acide acétique, qui, en présence d'un catalyseur, pourra réagir à son tour.

La Figure 25 décrit cette voie de synthèse, qui peut être schématisée en 2 étapes.

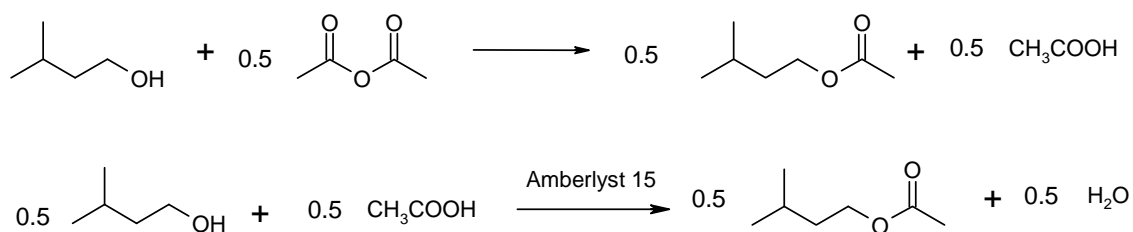


Figure 25 : Equation bilan de l'estérification de l'anhydride acétique en défaut

Ces deux réactions peuvent être mises en jeu dans un procédé one-pot. L'équation bilan de l'estérification est alors donnée dans la Figure 26.

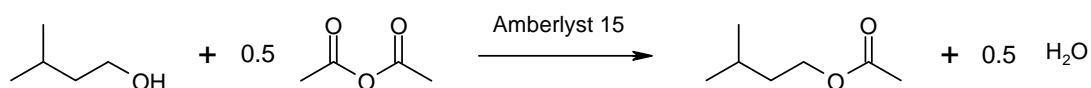


Figure 26 : Procédé d'estérification favorable à l'économie d'atomes

Pour réaliser cette réaction, nous avons combiné les conditions opératoires mises en œuvre dans chacune des deux voies de synthèse précédentes. Nous avons ainsi conservé la résine échangeuse de cations Amberlyst 15 comme catalyseur, une température de réaction de 120°C et nous avons éliminé l'eau en continu pour déplacer l'équilibre réactionnel. Le Tableau 20 montre que le rendement est quasiment quantitatif après 2 heures de réaction.

N°	Température de réaction	Ratio molaire Alcool : Anhydride	Durée de réaction (h)	Quantité de catalyseur ^a (%)	Rendement (%)
10	120	1 : 0.5	2	2.5	98

^a Amberlyst 15 dry, en pourcentage massique par rapport à l'alcool

Tableau 20 : Estérification de l'anhydride acétique en présence d'un catalyseur

Sur le plan fondamental, l'utilisation de l'anhydride acétique en défaut et en présence d'un catalyseur ne conduit pas à une réelle avancée, le mécanisme d'estérification ayant été largement étudié.

En revanche, notre voie d'estérification constitue une référence en terme d'innovation industrielle, car elle aborde de façon nouvelle une voie de synthèse éprouvée depuis des décennies. La réduction des réactifs mis en jeu, et donc des déchets produits, montre l'intérêt pour l'industrie d'utiliser les concepts de la chimie verte pour proposer des solutions économiquement très intéressantes.

2.1.5. Evaluation de l'intérêt environnemental

L'évaluation environnementale pour les trois méthodes d'estérification de l'alcool isoamylique décrites précédemment a été réalisée. Elles sont comparées à une réaction d'estérification classique proposée dans la littérature (avec H₂SO₄ comme catalyseur). L'économie d'atomes, le facteur d'impact environnemental, la productivité massique et l'écotoxicité des réactifs, des catalyseurs et des produits ont été déterminés pour chaque réaction. Les résultats sont rassemblés dans le Tableau 21.

N°	Réactif	Ratio réactif : alcool	Catalyseur	AE* (%)	Facteur environnemental E	Productivité massique (%)	Ecotoxicité
1	Acide Acétique	1 : 1	H ₂ SO ₄	88	2.4	29	Production de déchets aqueux acides
2	Anhydride Acétique	1 : 1	-	68	0.5	66	aucune
3	Acide acétique	1 : 1.2	Amberlyst 15	88	0.4	71	aucune
4	Anhydride Acétique	1 : 2	Amberlyst 15	94	0.07	93	aucune

* AE = Economie d'atomes

Tableau 21 : Comparaison des réactions d'estérification en terme de chimie verte

Les indicateurs de la chimie verte nous permettent de comparer le procédé d'estérification classique (méthode 1) avec les trois voies de synthèses développées au laboratoire. L'intérêt de mettre en œuvre une catalyse hétérogène est clair. Elle permet de réduire significativement le volume de déchets produits (illustré par le facteur environnemental) et d'éviter tout rejet aqueux qu'il serait nécessaire de retraiter.

La productivité massique est un bon élément de comparaison de l'intérêt économique d'une réaction. La méthode 4, mettant en jeu 0.5 équivalent d'anhydride acétique, atteint une productivité massique de 93% et un facteur d'impact environnemental de 0.07, ce qui correspond concrètement à produire comme seul déchet 70g d'eau lors de la préparation de 1000g d'acétate d'isoamyle.

Le procédé n° 4 mettant en jeu l'anhydride acétique ainsi qu'une résine catalytique constitue une référence en terme de réaction propre car il respecte l'ensemble des critères de la chimie verte. Les gains environnementaux et énergétiques qui en découlent sont majeurs.

2.2. Synthèse de l'isovalérate d'éthyle

La formation de l'isovalérate d'éthyle à partir de l'alcool isoamylique fait l'objet de deux réactions successives (Figure 27) :

- la première est une réaction d'oxydation de l'alcool en acide carboxylique,
- la seconde correspond à l'estérification de l'acide isovalérique formé.

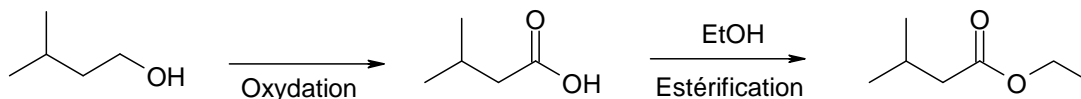


Figure 27 : Obtention de l'isovalérate d'éthyle à partir de l'alcool isoamylique

2.2.1. Oxydation des alcools : Etude bibliographique

L'étude bibliographique ne sera réalisée que pour la réaction d'oxydation des alcools car l'état de l'art sur les réactions d'estérification a déjà été décrit dans le paragraphe 2.1.

L'oxydation des alcools primaires et secondaires en composés carbonylés constitue une réaction clé de la synthèse organique¹⁸⁵. Cependant, les procédés d'oxydation décrits dans la littérature continuent de mettre en œuvre des méthodes classiques, c'est-à-dire qui utilisent des oxydants inorganiques en quantité stœchiométrique¹⁸⁶. Ces techniques font notamment appel à des réactifs à base de chrome (VI)¹⁸⁷, ou à des sels de manganèse ou de ruthénium¹⁸⁸, qui sont hautement toxiques et dangereux pour l'environnement.

D'autres méthodes, peu respectueuses de l'environnement, sont basées sur l'utilisation de composés iodés hypervalents (particulièrement le réactif de Dess-Martin) ou nécessite l'emploi de DMSO en quantité stœchiométrique (oxydation de Swern)¹⁸⁸. En revanche, depuis quelques années, de nouveaux oxydants à la fois bon marché et non générateurs de déchets sont utilisés pour l'oxydation des alcools. Il s'agit par exemple de l'oxygène ou du peroxyde d'hydrogène.

Pour huit méthodes d'oxydation courantes, Lenoir *et coll.* ont évalué les paramètres caractéristiques de la chimie verte¹⁸⁹ (Tableau 22). Trois d'entre elles sont des méthodes d'oxydation classiques et sont comparées à cinq démarches différentes, plus récentes. Dans chaque cas, les réactions permettent d'aboutir à des rendements de plus de 80%. Pour les méthodes de 1 à 4, l'agent d'oxydation est un oxyde métallique ou un oxyde non métallique

hypervalent. Les méthodes 5 à 8 mettent en jeu des oxydations catalytiques avec du dioxygène ou du peroxyde d'hydrogène. Les critères environnementaux retenus par Lenoir sont l'économie d'atomes et le facteur d'impact environnemental (E-facteur). L'écotoxicité de la réaction est également prise en compte, pour mettre l'accent sur des catalyseurs ou réactifs dangereux.

N°	Auteurs	Réactifs	Catalyseur	Solvant	T (°C)	AE (%)	E-facteur	Coût (€/kg)	Ecotoxicité
1 ¹⁹⁰	Jones	CrO ₃ /H ₂ SO ₄	Aucun	Acétone	0-20	38,8	6	17	CrO ₃ est cancérigène
2 ¹⁹¹	Swern	(CH ₃) ₂ SO, (COCl) ₂ , N(C ₂ H ₅) ₃	Aucun	CH ₂ Cl ₂	-60	20,6	58	185	Réactifs et produits toxiques
3 ⁷⁷	Dess-Martin	Periodinane (DMP) ^b	Aucun	CH ₂ Cl ₂ /H ₂ O	-20	19,9	1800	160	DMP est instable et explosif
4 ¹⁹²	Anelli <i>et coll.</i>	NaOCl/NaBr	TEMPO	CH ₂ Cl ₂ /H ₂ O	0	58,1	58	110	faible
5 ¹⁹³	Sasson <i>et coll.</i>	H ₂ O ₂ (30%)	RuCl ₃ /CTP	CH ₂ ClCH ₂ Cl Toluène	80	74,7	12	20	faible
6 ¹⁹⁴	Sheldon <i>et coll.</i>	O ₂	TEMPO ^c RuCl ₂ (PPh ₃) ₃	Variés	80	85,5	0	0,038	faible
7 ^{119, 195, 196}	Sheldon <i>et coll.</i>	O ₂	Complexes de Cu, Pd, Ru	Variés	80	85,5	26	0,038	aucune
8 ^{180, 197}	Liu <i>et al.</i>	O ₂ ou Air	TEMPO, Br ₂ , NaNO ₂	H ₂ O ou CH ₂ Cl ₂	80	85,5	15	0,038	faible

^a AE = Economie d'atomes

^b DMP : 1,1,1-Triacetoxy-1,1-dihydro-1,2-benziodoxol-3(1H)-one

^c TEMPO : 2,2',6,6'-tetramethylpiperidine-N-oxyl

Tableau 22 : Evaluation de l'intérêt environnemental de différentes méthodes d'oxydation des alcools.

Ce tableau met en évidence les défauts de chacune des réactions d'oxydation classiques. Les oxydations de Swern et de Dess-Martin aboutissent à la production d'une

grande quantité de déchets. A contrario, les oxydations employant le peroxyde d'hydrogène ou l'oxygène génèrent uniquement de l'eau comme déchet. En outre, le coût de la réaction est un facteur primordial dans le choix d'une voie de synthèse. Le prix des matières premières reflète le coût de leur préparation, y compris les dépenses énergétiques. Il est évident que pour l'ensemble des méthodes étudiées, le prix de l'agent oxydant est prépondérant, les autres molécules ayant un prix de revient comparables. La fourchette de prix de revient est très large, allant de 185€/kg avec le réactif de Swern à 0.038€/kg pour une oxydation à l'oxygène. Cet écart nous amène à privilégier dans le cadre de notre étude des voies d'oxydation plus éco-compatibles et moins coûteuses. Décrivons de manière détaillée ces différentes techniques.

a) *Oxydation à l'oxoammonium, catalysée par TEMPO*

Une méthode d'oxydation fréquemment utilisée dans l'industrie de la chimie fine pour convertir les alcools en composés carbonylés correspondants est l'utilisation de sels d'oxoammonium. Ce sont des oxydants très sélectifs pour les alcools, qui permettent de travailler dans des conditions douces, et indifféremment dans un milieu acide ou alcalin.

L'oxoammonium est généré in situ à partir de son précurseur : TEMPO (2,2',6,6'-tétraméthylpipéridine-N-oxyl), un radical stable, qui est utilisé en quantité catalytique (Figure 28).

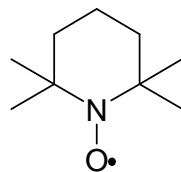


Figure 28 : Structure chimique de TEMPO

Le protocole développé par Anelli *et coll.* est des plus utilisés en synthèse organique¹⁹². Il met en jeu TEMPO avec l'hypochlorite de sodium comme oxydant et des ions bromures comme co-catalyseur. Avec une quantité de catalyseur de 1 % molaire par rapport à l'alcool, la conversion complète est atteinte après 30 minutes.

En fonction de la nature des oxydants mis en jeu, ce catalyseur permet de former des aldéhydes avec une grande sélectivité¹⁹⁸⁻²⁰¹.

Pour remédier à l'utilisation de NaOCl comme oxydant, Sheldon *et coll.* ont développé une méthode d'oxydation par l'oxygène¹⁹⁴ (Figure 29).

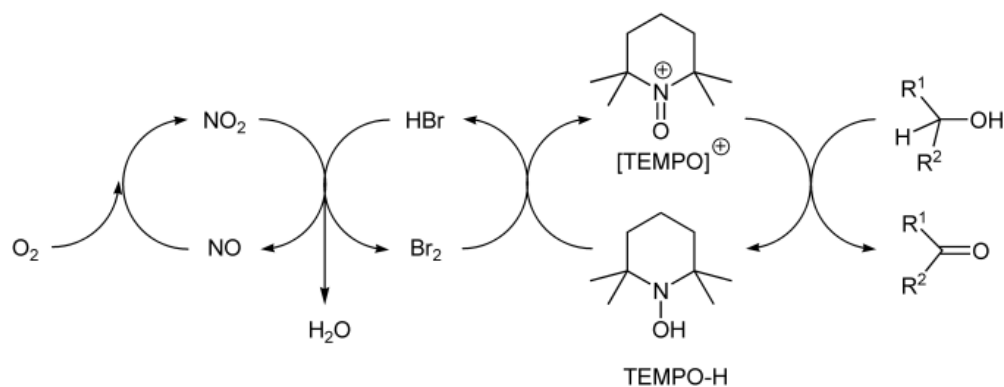


Figure 29 : Oxydation des alcools catalysée par TEMPO – O₂

Néanmoins, le principal inconvénient de la catalyse par TEMPO demeure l'utilisation de composés halogénés comme co-catalyseurs. Afin d'y remédier, des synthèses ont été développées en remplaçant TEMPO par un catalyseur dérivé, fonctionnant dans des conditions hétérogènes (Figure 30). Ce nouveau TEMPO, immobilisé sous forme de polymère, est appelé PIPO (Polymer Immobilized Piperidinyl Oxyl).

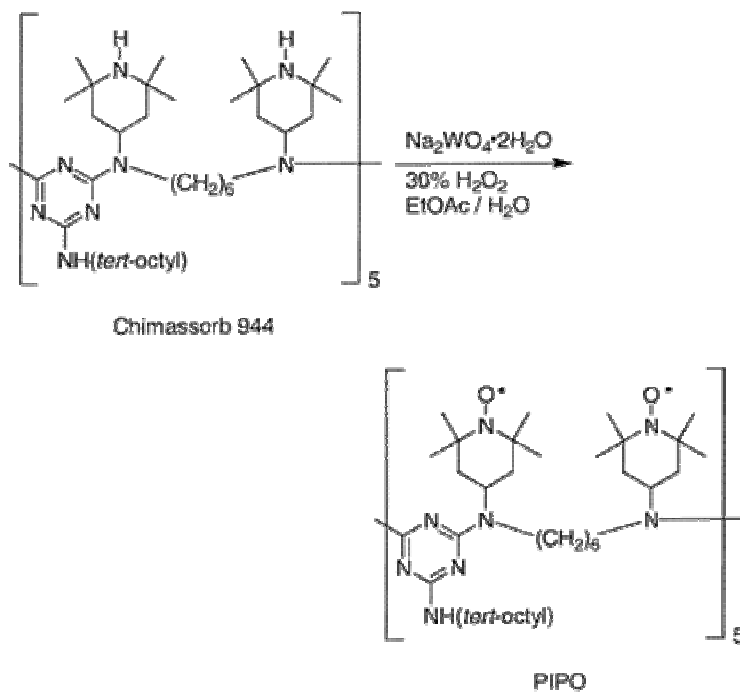


Figure 30 : Protocole de préparation de PIPO développé par Sheldon *et coll.*^{194, 202}

Ce catalyseur possède une activité catalytique importante pour l'oxydation des alcools, et ce, quelles que soient les conditions utilisées. Dans les conditions d'utilisation usuelles, il

se retrouve dissous dans la phase de dichlorométhane, alors qu'en l'absence de solvant, PIPO agit de façon hétérogène et peut être aisément recyclé.

b) *Oxydation métallique par l'oxygène*

Les sels de métaux nobles permettent d'oxyder les alcools primaires ou secondaires en solution homogène. La capacité des alcools à réduire Pd^{II} a été décrite dès 1828 par Berzelius²⁰³ (Figure 31). Les métaux qui obéissent à ce mécanisme sont Pd^{II} , Ru^{II} et Rh^{II} .

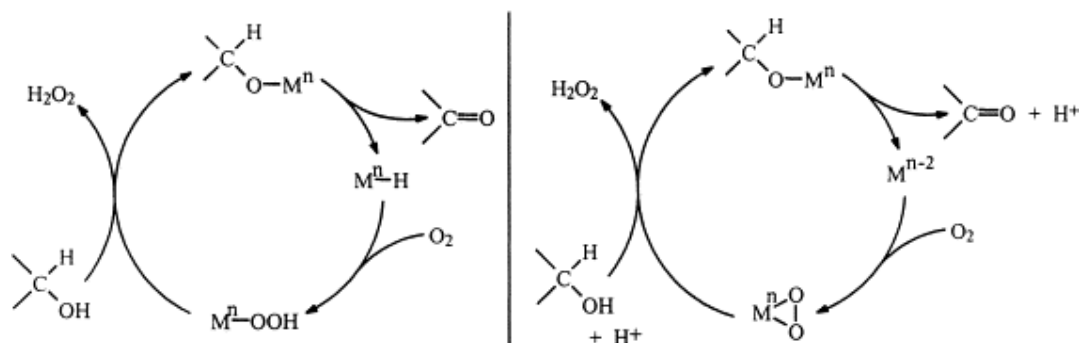


Figure 31 : Mécanisme d'oxydation par catalyse métallique

c) *Oxydation par l'oxygène en présence de catalyseur organométallique*

Les composés organométalliques à base de Ruthénium sont largement utilisés en synthèse organique et ont été abondamment étudiés en tant que catalyseurs pour l'oxydation aérobie des alcools²⁰⁴ (Figure 32).

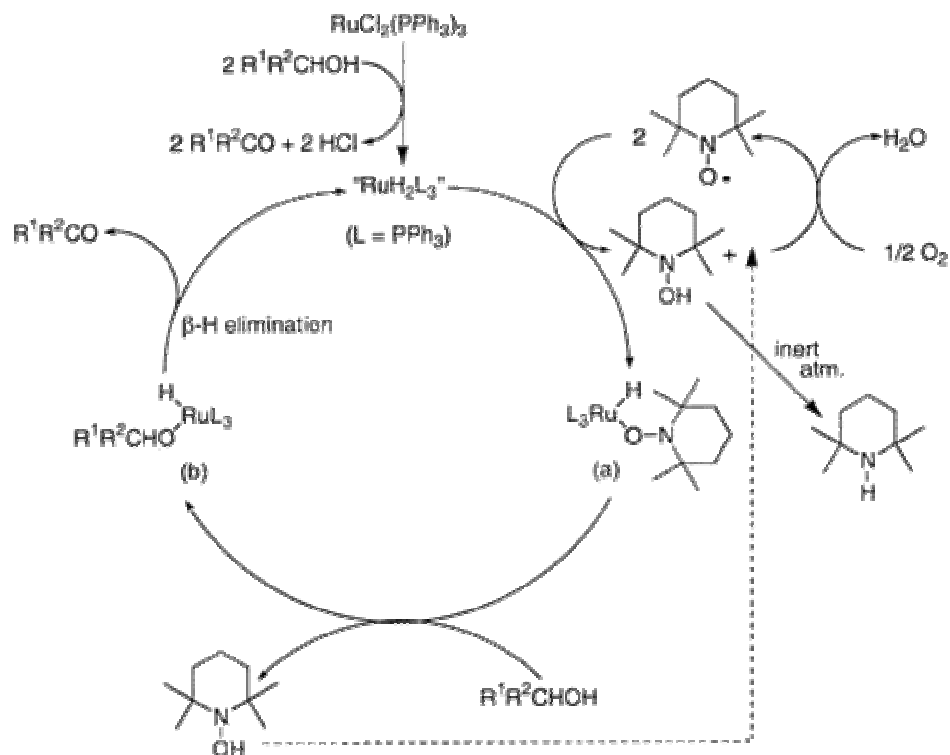


Figure 32 : Mécanisme proposé par Sheldon pour l'oxydation aérobie catalysée par Ru/TEMPO¹⁹⁴

La combinaison de $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ et de TEMPO constitue un catalyseur très efficace pour l'oxydation des alcools primaires et secondaires, produisant l'aldéhyde ou la cétone correspondants, avec 99% de sélectivité^{202, 205}.

Par exemple, l'oxydation du 1-octanol conduit au 1-octanal avec plus de 99% de sélectivité. La sur-oxydation qui aboutit à l'acide carboxylique est complètement inhibée en présence d'une quantité catalytique de TEMPO. En revanche, en l'absence de TEMPO, l'octanal est complètement converti en acide octanoïque en une heure et dans les mêmes conditions. Selon Sheldon, ces résultats s'expliquent par la mise en jeu d'un mécanisme d'auto-oxydation des radicaux libres²⁰⁵.

d) Oxydation par l'eau oxygénée

Sato *et coll.* ont développé une voie d'oxydation propre de plusieurs alcools en aldéhydes ou cétones²⁰⁶, et de la cyclohexanone en diacide carboxylique²⁰⁷⁻²⁰⁹. Dans ce cas, le

rendement obtenu est de 91%, ce qui montre l'intérêt potentiel de cette méthode d'oxydation, qui reste peu décrite dans la littérature (Figure 33).

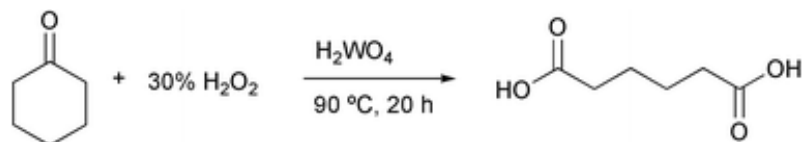


Figure 33 : Oxydation de la cyclohexanone par l'eau oxygénée

L'agent oxydant utilisé est l'eau oxygénée, en présence d'un catalyseur métallique, l'acide tungstique H_2WO_4 . Le tungstène est un métal de transition dont le principal intérêt est de présenter une très faible toxicité comparativement aux autres métaux lourds habituellement employés dans les catalyseurs²¹⁰⁻²¹⁴.

Comme l'écrivait déjà en 1996 Marko *et coll.*, la recherche d'un procédé d'oxydation catalytique efficace et propre pour l'oxydation des alcools est un challenge important²¹⁵. Des oxydants verts et bon marché, tels que l'oxygène moléculaire ou le peroxyde d'hydrogène, sont des pistes à explorer pour parvenir à un procédé vert, transférable à l'échelle industrielle. Dix années plus tard, cette quête est toujours d'actualité.

L'oxydation des alcools s'effectue généralement dans des conditions douces, pour contrôler la sélectivité et empêcher la suroxydation. Dans notre volonté de préparation de l'acide isovalérique, c'est au contraire la double oxydation que nous rechercherons. De plus, la réaction que l'on cherche à réaliser présente peu de contraintes de régiosélectivité car l'alcool isoamylique ne possède qu'un seul groupement hydroxy. Notre objectif de mettre au point un procédé d'oxydation simple et une purification aisée nous a conduit à envisager l'étude de deux techniques d'oxydation :

- La première utilisera l'hypochlorite de sodium comme oxydant et sera catalysée par TEMPO.
- La seconde sera réalisée avec l'eau oxygénée, en présence d'acide tungstique comme catalyseur.

2.2.2. Synthèse de l'acide isovalérique

a) Oxydation de l'alcool isoamylique en présence du catalyseur TEMPO

La première méthode d'oxydation étudiée met en œuvre de l'eau de javel, contenant l'hypochlorite de sodium, en présence du catalyseur TEMPO²¹⁶. Ce catalyseur est pour l'instant essentiellement utilisé en laboratoire. Mais son efficacité et sa disponibilité commerciale à un coût modéré lui confèrent des applications industrielles, en pharmacie et en chimie fine²¹⁷⁻²²⁰.

De plus, afin de réaliser la double oxydation de l'alcool isoamylique pour former directement l'acide isoamylique, nous avons choisi une solution d'hypochlorite de sodium en tant qu'oxydant^{200, 216} et une solution de chlorite de sodium comme co-oxydant pour favoriser la seconde oxydation et régénérer NaOCl. (Figure 34).

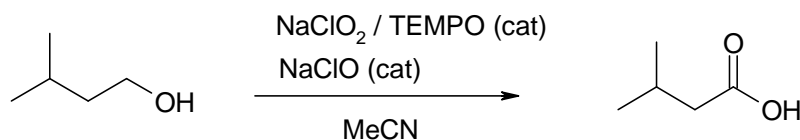


Figure 34 : Oxydation de l'alcool isoamylique par l'hypochlorite de sodium

Le mode opératoire de cette voie de synthèse a nécessité de prendre quelques précautions en terme de sécurité. En effet, le mélange des deux solutions de chlorite de sodium et d'hypochlorite de sodium (hors du milieu réactionnel) entraîne la formation d'un complexe instable et explosif²¹⁶.

La synthèse est donc réalisée en deux étapes successives afin de minimiser les risques inhérents à l'emploi de réactifs dangereux. L'alcool et le catalyseur (5 % mol. par rapport à l'alcool) sont d'abord dissous à 35°C dans de l'acétonitrile. Ensuite les solutions d'hypochlorite de sodium (25% dans l'eau) et de chlorite de sodium (10% dans l'eau) sont introduites en quantité stœchiométrique par deux ampoules de coulées distinctes. Le milieu réactionnel est agité pendant 5h à 35°C.

Le traitement de la réaction est réalisé par extraction liquide/liquide en milieu alcalin. Après refroidissement du milieu réactionnel, la réaction est stoppée par ajout d'une solution

de sulfite de sodium Na_2SO_3 sous agitation. Cette étape de neutralisation du catalyseur permet le passage de "l'acide" en phase aqueuse. L'isovalérate de sodium ainsi formé peut être aisément séparé du catalyseur. La ré-acidification de la phase aqueuse extraite et son traitement au MTBE (méthyl tert-butyl éther) permet d'isoler l'acide isovalérique.

L'analyse en chromatographie en phase gazeuse du milieu réactionnel avant tout traitement permet de déterminer les taux de conversion d'alcool en acide isovalérique (Tableau 23).

N°	Catalyseur	Oxydant	Co-oxydant	Solvant	Sélectivité Acide : Aldéhyde (%)	Rendement (%)
1	TEMPO	NaOCl	-	Acétonitrile	10	4
2	TEMPO	NaOCl	NaClO ₂	Acétonitrile	100	31

Tableau 23 : Oxydation de l'alcool isoamylique par NaOCl / TEMPO

La première oxydation est donc catalysée par TEMPO sous action oxydante de NaClO. La seconde étape de notre procédé pourrait se dérouler sous atmosphère ambiante selon un mécanisme d'oxydation par l'oxygène de l'air en suivant un processus lent (Figure 35). L'intérêt est alors d'ajouter un autre oxydant, le chlorite de sodium, qui permet d'augmenter considérablement la vitesse de passage de l'aldéhyde au dérivé carboxylé²²¹.

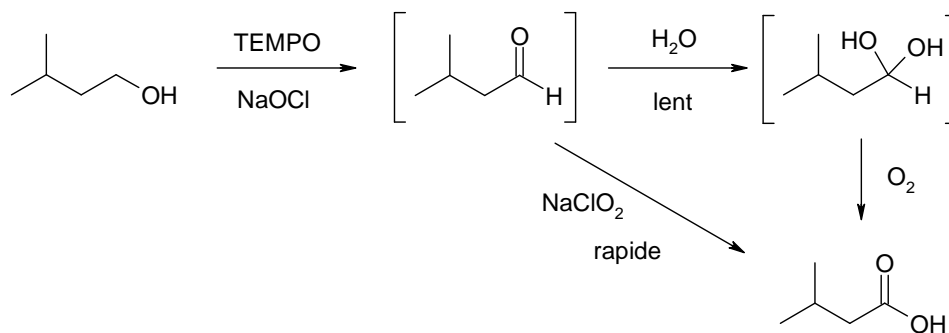


Figure 35 : Schéma réactionnel proposé pour la formation de l'acide isovalérique.

En effet, en présence d'un co-oxydant, la sélectivité acide/aldéhyde est excellente puisqu'on n'observe aucune trace d'isovaléaldéhyde. Ainsi, celui-ci est directement

transformé en acide selon un processus rapide. Le mécanisme réactionnel global de la double oxydation de l'alcool isoamylique peut être représenté par le procédé catalytique résumé dans la Figure 36. L'étape limitante de ce procédé correspond alors à la première oxydation.

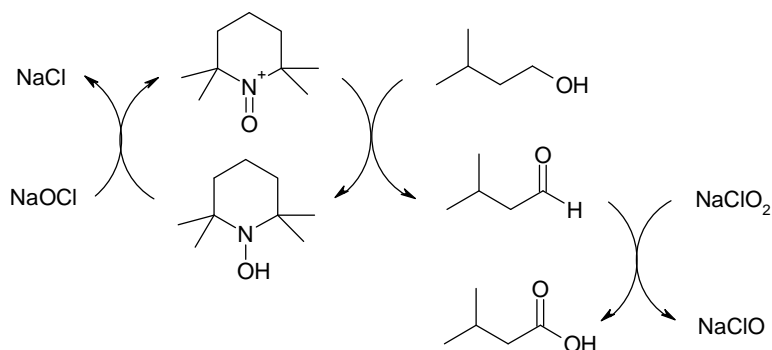


Figure 36 : Mécanisme catalytique de l'oxydation par TEMPO/NaOCl

L'ajout du NaClO₂ dans le protocole expérimental est donc primordial pour obtenir une sélectivité intéressante. Par contre, afin de se prémunir d'une diminution de l'activité catalytique de TEMPO due à l'instabilité du mélange NaOCl / NaClO₂, il apparaît nécessaire de n'introduire NaClO₂ qu'après la fin de la première oxydation.

Les conditions mises au point permettent de former l'acide carboxylique correspondant à l'alcool isoamylique selon un procédé de synthèse intéressant dont l'impact environnemental mérite d'être encore réduit. Plusieurs voies d'amélioration sont envisageables. Il serait par exemple possible de travailler en milieu acide tamponné, afin de faciliter l'échange électronique de l'oxydation. Pour faciliter le retraitement, l'idéal serait de travailler sans solvant organique, l'oxydation se déroulant alors dans des conditions de transfert de phases.

Cependant aucune optimisation n'a été réalisée devant la difficulté de mise en œuvre de la réaction et du traitement pour isoler l'acide isovalérique. De plus d'un point de vue écologique, l'impact environnemental de cette réaction reste élevé (58g de déchets pour 1g de produit). Des déchets, et notamment des sels dans des solutions aqueuses acides et basiques, sont générés, tout au long de la synthèse. Par conséquent, nous nous sommes intéressés à un autre protocole, moins générateur de déchets, pour assurer l'oxydation de l'alcool isoamylique.

b) *Oxydation de l'alcool isoamylique par action de l'eau oxygénée*

L'oxydation des alcools par le peroxyde d'hydrogène a souvent été étudiée dans le domaine de la chimie verte puisqu'il présente une haute teneur en oxygène et entraîne uniquement la formation d'eau comme co-produit²²². Utilisée de manière contrôlée, l'eau oxygénée est un oxydant propre et très bon marché (<0.5 €/kg sur une base de 100% H₂O₂). Sa production annuelle s'élevait à 2.4 millions de tonnes en 2003, principalement pour une utilisation dans l'eau de javel⁹⁴. Le seul inconvénient pourrait résider dans le stockage du peroxyde d'hydrogène. Cependant lorsqu'il est dilué dans l'eau à une concentration inférieure à 60%, il ne présente pas de comportement instable pouvant induire une explosion. De plus, la réaction de dismutation de H₂O₂ est lente, ce qui permet de conserver le peroxyde d'hydrogène plusieurs mois sans perte d'efficacité. Enfin, d'importants volumes sont utilisés industriellement par les compagnies BASF et Dow Chemical pour l'oxydation du propylène²²³, et par Sumitomo Chemicals Co. pour la synthèse de la caprolactone²²⁴.

L'intérêt est de lui associer un catalyseur peu toxique, tel que l'acide tungstique de formule H₂WO₄. En effet, il s'est révélé efficace pour plusieurs oxydations développées par Sato *et coll.* De plus, le tungstène est bien moins nocif que la plupart des autres métaux lourds utilisés comme catalyseurs.

Ce procédé d'oxydation est simple à mettre en œuvre puisque le catalyseur est soluble dans l'eau oxygénée qui sert à la fois de solvant et d'oxydant. H₂WO₄ est rapidement oxydé par le peroxyde d'hydrogène pour former un complexe oxydant H₂[WO(O₂)₂(OH)₂] qui est soluble dans l'eau²²⁵ (Figure 37). Le pK_a de ce complexe tungstique est d'environ 0.1.

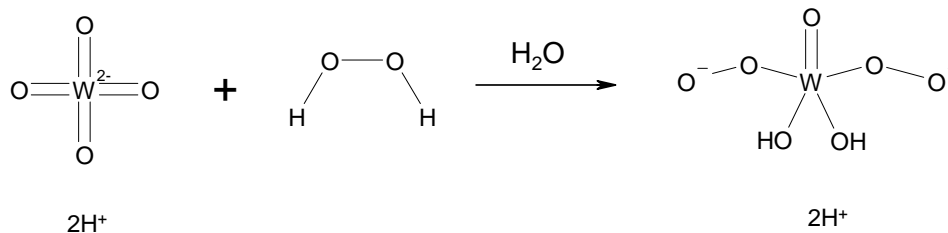


Figure 37 : Formation du complexe tungstique à partir de l'acide tungstique

Le mode opératoire que nous avons utilisé est le suivant (Figure 38) :

- l'acide tungstique est d'abord dissous dans du peroxyde d'hydrogène à 35% en solution aqueuse, en chauffant jusqu'à 55°C,
- la quantité de catalyseur est comprise entre 1 et 10 % molaire par rapport à l'alcool,
- ensuite l'alcool isoamylique dilué dans 3 équivalents de peroxyde d'hydrogène est introduit dans le milieu réactionnel. Ce dernier est alors porté à 90°C.
- une température de 90 °C (reflux) est maintenue tout au long de la réaction,
- nous avons fait varier la durée de réaction de 7h à 30h.

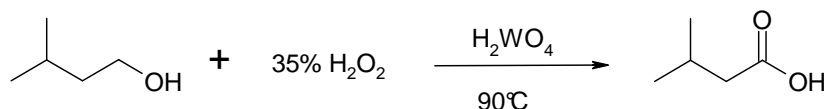


Figure 38 : Oxydation de l'alcool isoamylique par le peroxyde d'hydrogène

A la fin de la réaction, le milieu réactionnel est refroidi. Deux phases distinctes sont alors observées :

- la phase organique est séparée par décantation puis séchée sur sulfate de magnésium. Une distillation permet de récupérer l'acide isovalérique ($T_{eb} = 176-178^{\circ}\text{C}$) sous la forme d'un liquide incolore à l'odeur rance.
- la phase aqueuse est traitée par extraction liquide/liquide à l'hexane pour récupérer l'acide dissous.

Dans le cas où la réaction est réalisée avec un catalyseur de transfert de phase (réaction n°7), la phase organique est séparée puis lavée avec une solution de Na₂SO₃ saturée (pour séparer le CTP) et séchée sur MgSO₄.

Notons que ce procédé d'oxydation nécessite une précaution et une surveillance particulière pour éviter toute évaporation d'eau qui conférerait au milieu réactionnel les propriétés explosives d'un monergol.

Le Tableau 24 regroupe les rendements obtenus en fonction des conditions opératoires. Nous avons étudié à la fois l'influence de la quantité d'acide tungstique mise en œuvre et la durée de réaction.

Essai n°	H ₂ WO ₄ (% molaire / ROH)	Durée de réaction (h)	Rendement (%)
1	1	7	11
2	2	7	40
3	5	7	45
4	10	7	45
5	5	24	79
6	5	30	80
7	2 + CTP*	7	82

* CTP = Aliquat 336 (2 % mol. /ROH)

Tableau 24 : Influence de la quantité de catalyseur et de la durée de réaction sur l'oxydation par l'eau oxygénée

Les résultats des six premiers essais indiquent que :

- La quantité de catalyseur doit être au moins égale à 0.05 équivalent par mole d'alcool introduit.
- La cinétique de réaction est relativement lente, 24h sont nécessaires pour atteindre un rendement de 80%.

Malgré un rendement intéressant, cette durée de réaction pose un problème de sécurité car un procédé impliquant de l'eau oxygénée chauffée à 90°C pendant 24h est une source potentielle d'incident majeur. Ceci va également à l'encontre d'un des critères de la chimie verte, qui conçoit des procédés non dangereux.

Pour pallier cet inconvénient, la réaction n°7 a été réalisée en présence d'un catalyseur de transfert de phase, le chlorure de méthyltrialkyl(C8-C10)ammonium (Aliquat 336) afin d'accroître le contact entre l'alcool isoamylique et l'eau oxygénée, qui ne sont pas miscibles, même à 90°C.

L'impact de la catalyse par transfert de phase sur l'oxydation se traduit à la fois par une économie de catalyseur et par une réduction significative de la durée de réaction. Le rendement observé est par ailleurs excellent pour une double oxydation « one pot, one step ».

Un autre moyen de procéder consisterait à ajouter un solvant, pour rendre miscible les deux phases. Il a cependant été reporté que de telles conditions (ajout de *t*-butanol ou de 1,4-dioxane) ne permettent pas d'atteindre de bons taux de conversion²⁰⁷.

Dans tous les cas, la phase aqueuse contenant l'eau oxygénée et l'acide tungstique peut être réutilisée comme milieu catalytique pour une autre réaction. Cependant, nous avons mis en évidence une baisse de l'activité oxydante de l'eau oxygénée avec la durée de réaction (Tableau 25). Les résultats montrent qu'au-delà de 30h de réaction, le recyclage du milieu réactionnel ne se justifie plus.

Réaction	H ₂ WO ₄ (mol% / ROH)	Temps de réaction (h)	Rendement 1ère réaction (%)	Rendement 2ème réaction (%)
8	5	7	45	43
9	5	30	80	24

Tableau 25 : Evolution de l'activité oxydante du milieu réactionnel

Pour terminer, l'analyse de la teneur en métaux lourds, et principalement en tungstène, devra être réalisée afin de vérifier son absence dans l'acide isovalérique distillé.

A partir des résultats du Tableau 24, le nombre de turnover (TON) de l'essai n°7 a été calculé. Défini comme le nombre de moles de produit par mole de catalyseur, le TON correspond au nombre de moles qu'un catalyseur peut convertir avant de perdre son activité. Dans le cadre de cette réaction, un TON de 41 est obtenu, ce qui est assez faible comparativement à d'autres réactions d'oxydations conventionnelles, où le nombre de turnover peut atteindre plusieurs centaines de milliers. Idéalement, ce TON devrait être infini, et correspondrait à un catalyseur dont l'activité ne diminuerait pas au fur et à mesure des utilisations.

La voie de synthèse développée ici pour l'oxydation directe des alcools primaires en acides carboxyliques est à la fois efficace en terme de rendement et très intéressante sur le plan environnemental. Le rendement atteint en effet 82% avec des conditions réactionnelles douces et faciles à mettre en œuvre, de surcroît en l'absence de solvant organique.

La sélection du solvant le plus adapté pour les vernis à ongles ne nécessitait pas une optimisation des conditions opératoires de synthèse. Néanmoins, l'étude réalisée montre que le passage de ce procédé de synthèse à l'échelle industrielle ne semble pas poser de problème technique. Cette méthode d'oxydation des alcools représente un réel intérêt pour des

applications en chimie fine. Dans des travaux futurs, elle pourrait être généralisée à d'autres alcools primaires, mais également secondaires et tertiaires.

2.2.3. *Evaluation de l'intérêt environnemental des réactions d'oxydation*

D'après les résultats présentés dans le Tableau 26, la seconde réaction d'oxydation des alcools présente les meilleures caractéristiques environnementales. L'économie d'atomes atteinte est très bonne et l'ensemble du procédé ne met en jeu aucun produit écotoxique. Le seul déchet produit lors de cette réaction est de l'eau. A l'inverse, la réaction n°1 ne présente pas les attributs d'une réaction verte, malgré l'emploi d'un catalyseur non toxique. La quantité de déchets générés est importante (E-facteur = 58). Ces déchets sont de surcroît difficiles à retraiter puisqu'il s'agit de sels chlorés dissous dans une solution d'eau et d'acétonitrile.

N°	Oxydant	Catalyseur	Solvant	Economie d'atomes (%)	Facteur environnemental E	Productivité massique (%)	Ecotoxicité
1	NaOCl/ NaOCl ₂	TEMPO	CH ₃ CN	58.1	58	1.7	Formation de sels et de dérivés chlorés
2	H ₂ O ₂	H ₂ WO ₄ / CTP	-	83.6	6.7	13.0	Faible (Solution aqueuse de H ₂ WO ₄)

Tableau 26 : Comparaison des critères de la chimie verte pour la réaction d'oxydation de l'alcool isoamylique

2.2.4. *Synthèse de l'isovalérate d'éthyle par estérification*

La synthèse de l'isovalérate d'éthyle à partir de l'acide isovalérique obtenu par oxydation de l'alcool isoamylique met en jeu une réaction d'estérification. Il nous a semblé judicieux de ne pas séparer l'acide et l'alcool n'ayant pas réagi au cours de l'étape d'oxydation. L'alcool isoamylique résiduel, dont la proportion est inférieure à 20% dans l'acide isovalérique, ne peut en effet pas réagir en présence d'un autre alcool dans les conditions opératoires que nous définirons. La phase organique récupérée après la réaction d'oxydation peut ainsi être utilisée sans traitement préalable pour réaliser la seconde étape de la synthèse, ce qui aura un impact significatif sur la simplification du procédé.

Conformément aux conclusions tirées à l'issue de l'étude bibliographique sur l'estérification des alcools, nous avons choisi d'utiliser une résine échangeuse d'ions pour catalyser la réaction, et en particulier la résine Amberlyst 15 (Figure 39).

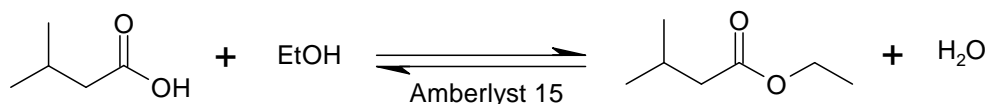


Figure 39 : Estérification de l'acide isovalérique avec l'éthanol

Afin de proposer une méthode d'estérification efficace à partir du milieu réactionnel obtenu à l'issue de l'essai d'oxydation n°7 (Tableau 27), nous avons tout d'abord étudié l'influence des rapports molaires alcool : acide et de la quantité de résine sur le taux de conversion de l'acide isovalérique.

a) *Influence du ratio acide isovalérique / éthanol et de la quantité de résine*

Dans le cas de l'estérification de l'acide isovalérique par l'éthanol, nous avons d'abord étudié l'influence de la stœchiométrie Ethanol : Alcool Isoamylique sur le taux de conversion de la réaction. Dans un premier temps, tous les essais ont été menés dans les mêmes conditions opératoires, à savoir, à reflux d'éthanol (78-80°C) et sans élimination de l'eau formée en cours de réaction (Tableau 27).

En effet, la présence de l'azéotrope eau-éthanol ($T_{eb} = 78.2^\circ\text{C}$, de composition massique Ethanol : Eau égale à 95.6 : 4.4) exclut la distillation de l'eau pour déplacer l'équilibre. Un très large excès d'éthanol (au moins 8.5 équivalents molaires par rapport à l'acide isovalérique) serait nécessaire pour enlever la totalité de l'eau par distillation azéotropique.

Par conséquent, pour déplacer l'équilibre de la réaction, nous avons envisagé d'introduire un des réactifs en excès, notamment l'éthanol. Le Tableau 27 regroupe les résultats obtenus en fonction de la stœchiométrie de la réaction et de la quantité de catalyseur.

Réaction	Masse résine (% massique / éthanol)	Rapport molaire (acide isovalérique : éthanol)	Taux de conversion après 4h ^a (%)	Taux de conversion après 7h ^a (%)
1	5	1 : 1	50,4	53,6
2	5	1 : 2	30,6	35,7
3	5	1 : 3	24,9	28,2
4	5	1 : 5	16,2	26,0
5	5	1 : 10	6,5	12,3
6	50	1 : 1	77,3	-
7	50	1 : 1,5	80,7	-
8	50	1 : 2	85,6	-
9	50	1 : 3	74,8	83.6
10	50	1 : 5	56,1	-
11	50	1 : 10	41,7	-
12	75	1 : 3		86.8

^a Par rapport à l'acide isovalérique

Tableau 27 : Taux de conversion de l'acide isovalérique en fonction de la stœchiométrie

De façon surprenante, nous constatons une diminution du taux de conversion de l'acide isovalérique avec l'augmentation du rapport molaire alcool : acide. Cette chute du taux de conversion peut s'expliquer par une trop grande dilution du catalyseur dans le milieu réactionnel. Ainsi, la probabilité pour que l'acide isovalérique atteigne les sites H⁺ de la résine échangeuse d'ions semble réduite en présence d'un excès d'alcool.

L'évolution du taux de conversion peut être schématisée pour chacune des quantités de catalyseur utilisées, soit 5% massique ou bien 50% (Figure 40). Il apparaît que lorsque le milieu réactionnel contient une grande quantité de résine (50% en masse de l'acide isovalérique), un maximum de taux de conversion (85.6%) est atteint pour un rapport molaire alcool : acide de 2 : 1. Dans ce cas précis, la stœchiométrie de 2 permet d'avoir un compromis satisfaisant entre un excès d'alcool suffisant pour déplacer l'équilibre et une faible dilution du catalyseur dans le milieu réactionnel.

Les résultats des essais n°3, 9 et 12 après 7 heures de réaction montrent qu'un palier est atteint au-delà d'une concentration qui correspond à 50% en masse de l'acide introduit.

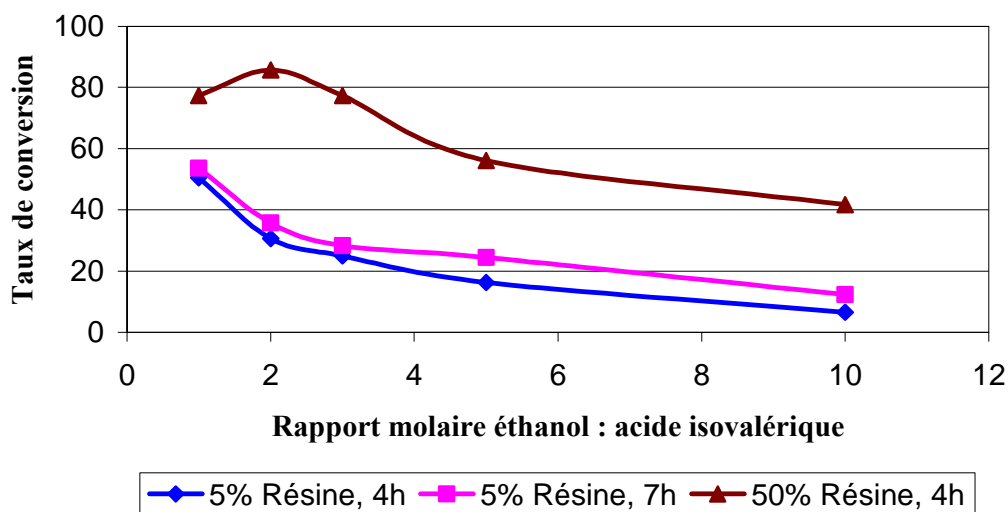


Figure 40 : Influence de la stœchiométrie sur le taux de conversion

Notons qu'aucune trace d'isovalérate d'isoamyle n'a été détectée dans le milieu réactionnel en fin de réaction. La sélectivité de la réaction en isovalérate d'éthyle est de 100%, quelles que soient les conditions opératoires mises en œuvre.

b) *Etude de l'efficacité catalytique après recyclage du catalyseur*

Dans les conditions précédemment décrites, la réaction doit être menée en présence d'une quantité de résine importante pour atteindre un rendement élevé. Un tel procédé est donc viable uniquement si le catalyseur peut être réutilisé sans perte d'efficacité. La Figure 41 indique une faible évolution de l'efficacité catalytique de la résine dans le temps. Malgré une activité catalytique légèrement réduite à partir de la 2^{ème} utilisation, elle peut être utilisée à 4 reprises (soit $4 \times 7h = 28h$) sans régénération pour convertir l'acide isovalérique de manière satisfaisante (70%).

En général, une résine doit être régénérée fréquemment pour garder ses propriétés catalytiques. La régénération est un processus relativement simple, puisqu'elle consiste à faire percoler à travers la résine une solution d'acide fort. Néanmoins, cela ajoute une étape supplémentaire à prendre en compte dans l'évaluation du procédé. Si l'isovalérate d'éthyle est

retenu par la suite comme solvant de vernis à ongles, cette étude sera poursuivie afin de connaître le nombre maximum d'utilisations de la résine sans avoir besoin de la régénérer.

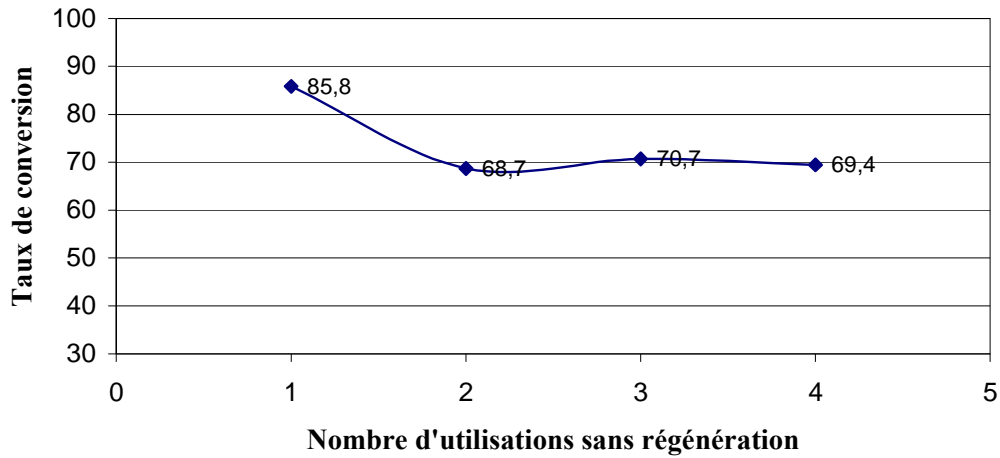


Figure 41 : Evolution de l'activité catalytique de la résine en fonction du nombre d'utilisations

c) *Conclusion*

L'estérification de l'acide isovalérique avec l'éthanol est une réaction simple à mettre en œuvre (conditions douces) et relativement efficace puisque le rendement atteint 85 %. L'isovalérate d'éthyle est isolé par distillation ($T_{éb} = 132-134^{\circ}\text{C}$).

Au final, la transformation de l'alcool isoamylique par l'enchaînement des réactions d'oxydation et d'estérification s'achève par une seule étape de purification, la distillation de l'isovalérate d'éthyle formé. Le rendement global obtenu à partir de l'alcool isoamylique s'élève à 72%.

2.3. Synthèse du carbonate d'isoamyle et de méthyle

La formation des carbonates d'alkyle peut être réalisée à partir d'alcools :

- par réaction d'alcooxycarbonylation avec un carbonate ou bien en générant in situ la fonction carbonate à partir de matières premières possédant déjà une fonction carbonate, en présence d'un alcool,
- par réaction avec l'urée²²⁶⁻²²⁹ ou ses dérivés carbamates²³⁰,
- par réaction avec le monoxyde carbone²³¹
- ou par réaction avec le CO₂ supercritique²³².

En revanche, l'emploi des techniques décrites ci-dessus ne permet pas de former des carbonates mixtes avec un bon rendement. L'utilisation de réactifs plus nucléophiles et non symétriques permet d'aboutir à une meilleure sélectivité. Ainsi, on retrouve dans la littérature l'emploi :

- d'halogénoalcanes²³³⁻²³⁷,
- d'halogénure d'acyle²³⁸,
- ou d'haloformates^{239, 240}.

Ces synthèses sont réalisées dans des solvants très polaires, de type acétonitrile ou diméthylformamide.

Pour la synthèse de carbonate d'isoamyle et de méthyle, nous nous sommes proposés d'étudier la réaction de méthoxycarbonylation (encore appelée transcarbonatation) avec le carbonate de diméthyle. Cette réaction s'apparente à un mécanisme de transestérification. Le carbonate de diméthyle (DMC), connu pour être un agent de méthylation, de carbonylation, et de transestérification efficace, a été sélectionné pour sa faible toxicité et sa biodégradabilité.

2.3.1. Le carbonate de diméthyle

Ses propriétés toxicologiques et écotoxicologiques sont reportées et comparées au sulfate de diméthyle (DMS) et au phosgène dans le Tableau 28.

Propriétés	DMC	Phosgène	DMS
Toxicité inhalation LC ₅₀ (mg/L)	140 (4h)	0.016 (75min)	1.5 (4h)
Toxicité orale LD ₅₀ (g/kg)	13.8		0.44
Propriétés CMR	Aucune		Mutagène
Propriétés irritantes	Aucune	Corrosif	
Biodégradabilité	> 90% (28jours)	Hydrolyse rapide	Hydrolyse rapide

Tableau 28 : Comparaison des toxicités et écotoxicités du DMC, DMS et phosgène^{241,}
242

Dans la littérature, le DMC est décrit pour remplacer des réactifs toxiques tels que les halogénures de méthyle (CH₃X), le sulfate de diméthyle (DMS) ou le phosgène (COCl). Ces derniers conduisent de plus à la formation de sous-produits qu'il est nécessaire de traiter comme déchets (Tableau 29).

Phosgène ou DMS	DMC
Réactif toxique	Innocuité du réactif – Aucune phrase de risque
Utilisation de solvant	Aucun solvant
Traitement des déchets aqueux	Aucun déchet aqueux
Utilisation de NaOH en quantité stœchiométrique	Utilisation de bases en quantité catalytique
Sous-produits : NaCl, Na ₂ SO ₄	Sous-produits : MeOH, CO ₂
Réaction exothermique	Réaction peu ou pas exothermique

Tableau 29 : Avantages liés à l'utilisation du DMC dans les réactions de carbonylation et de méthylation

a) *Préparation*

Le DMC est un liquide incolore à température ambiante. Son point de fusion est de 4°C et sa température d'ébullition de 90°C. Il possède une densité sensiblement égale à 1. Ses propriétés physiques sont donc proches de celles de l'eau. Le DMC est quasiment insoluble dans l'eau mais miscible avec la plupart des solvants organiques et en particulier les solvants polaires tels que les esters, cétones, éthers et alcools.

Le DMC peut être préparé par différentes voies de synthèse comme le montre la Figure 42.

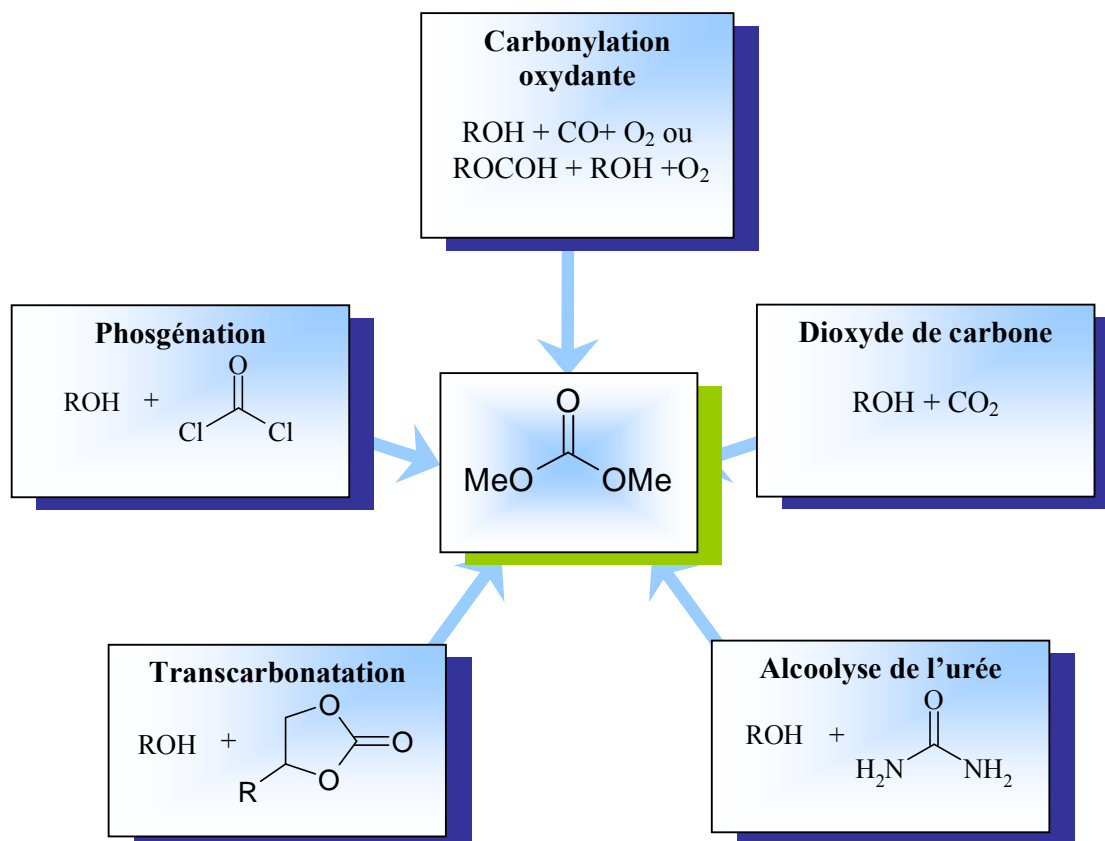


Figure 42 : Les principaux procédés de synthèse du carbonate de diméthyle

La production du DMC par un procédé propre est un enjeu important, afin que cette molécule puisse s'imposer comme un synthon capital de la synthèse organique. Parmi les procédés décrits dans la littérature, la carbonylation oxydante représente le procédé le plus efficace pour obtenir le DMC avec une pureté élevée. Il présente également l'avantage de piéger le monoxyde de carbone, gaz contribuant indirectement à l'effet de serre.

(i) La phosgénation

Un des procédés les plus efficaces pour préparer le DMC est la phosgénation du méthanol en présence d'un accepteur d'acide (pyridine ou NaOH) dans un solvant anhydre (dichlorométhane ou toluène) selon le schéma réactionnel décrit dans la Figure 43. Ce

procédé industriel conduit au DMC avec un rendement quantitatif²⁴³. Malgré son efficacité, la toxicité des réactifs rend ce procédé très dangereux, voire même interdit dans de nombreux pays. C'est notamment le cas en France où l'utilisation du phosgène a été proscrite au niveau industriel, conséquence indirecte de l'explosion de l'usine AZF de Toulouse.

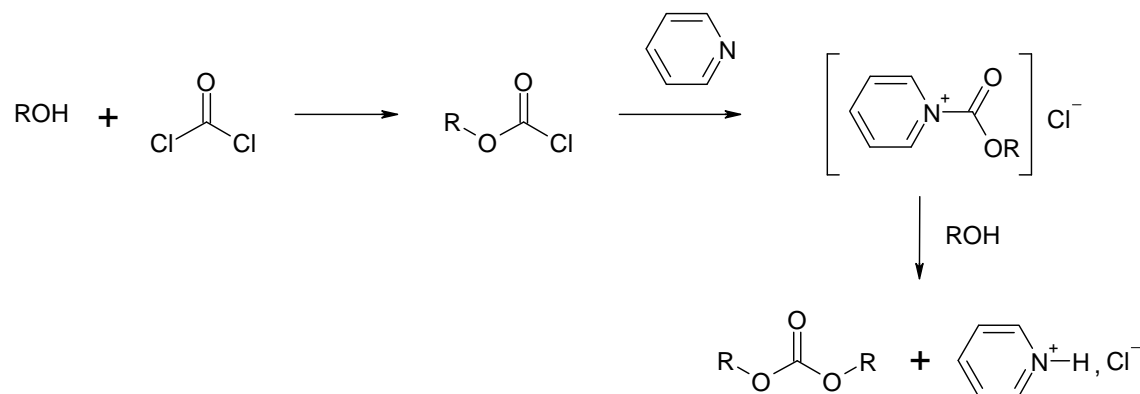


Figure 43 : Procédé de phosgénation d'un alcool pour la préparation de carbonates

(ii) Transcarbonatation

Le carbonate de diméthyle peut être obtenu par transestérification d'un carbonate organique ou, plus rarement inorganique, avec le méthanol.

La transcarbonatation à partir de carbonates cycliques tels que les carbonates d'éthylène ou de propylène a été largement étudiée. En effet, de nombreux catalyseurs sont décrits dans la littérature pour améliorer les rendements et les cinétiques de réaction. Il s'agit :

- d'un alkoxyde²⁴⁴, d'un carbonate ou bicarbonate alcalin^{245, 246}
- des oxydes de calcium^{247, 248}, tellurium²⁴⁹, de zirconium²⁵⁰, titane²⁵⁰ ou étain²⁵⁰,
- des amines tertiaires^{251, 252},
- des résines échangeuses d'ions^{250, 253},
- des phosphines tertiaires²⁵⁰,
- d'un silicate alcalin²⁵⁰ (NaSiO₃) ou un lanthanide²⁵⁴ greffé sur silice,
- d'une zéolite : LZY-82, NH₄⁺²⁵⁰,
- des oxydes métalliques (magnésium^{255, 256}, néodymium²⁵⁷, zinc²⁵⁷, cobalt²⁵⁸),
- et des hydrotalcites²⁵⁹ (Mg_xAl-NO₃ ; Ni_xAl-NO₃ ; Mg_xAl-Cl).

Les possibilités de fabrication du DMC par transestérification sont nombreuses. Cependant, l'obtention de molécules à faible masse molaire à partir de réactifs à masse molaire élevée n'apparaît pas intéressante en terme d'économie d'atomes. Cette caractéristique entraîne en

effet une perte importante de matière et un coût élevé du traitement des déchets, et par conséquent un prix de revient élevé. En outre, la préparation du DMC par transestérification nécessite comme produit de départ un carbonate organique, lui-même étant obtenu à partir de phosgène. Finalement, malgré sa simplicité, ce procédé ne présente que peu d'intérêt industriel.

(iii) Carbonatation par le CO₂

De nouvelles voies de synthèses ont été proposées ces dix dernières années afin de rendre la fabrication du DMC moins coûteuse et plus respectueuse de l'environnement. En effet, l'utilisation du CO₂ comme source de carbonate apparaît judicieuse, d'autant plus qu'elle permet de piéger un gaz à effet de serre. La synthèse du DMC par réaction du méthanol avec le dioxyde de carbone est thermodynamiquement défavorable. Pour améliorer sa réactivité, plusieurs catalyseurs ont été proposés :

- Bu₂Sn(OMe)₂²⁶⁰⁻²⁶⁴
- des oxydes métalliques (Magnésium²⁶⁵⁻²⁶⁷, Nickel²⁶⁸, Césium²⁶⁹, Zirconium²⁷⁰⁻²⁷², Cérium^{273, 274})
- des résines échangeuses d'ions²⁷⁵
- des alcanooates (CH₃OK)²⁷⁶

Cependant, les rendements de réaction restent très faibles. Par conséquent, des co-réactifs tels que des halogénures de méthyle en présence de carbonate de potassium^{266, 277} ou des époxydes en présence ou d'oxydes métalliques^{269, 274} ont été utilisés.

D'autres procédés prometteurs utilisent le CO₂ à l'état supercritique pour améliorer l'efficacité de cette voie de synthèse²⁷⁸⁻²⁸⁶. Dans ce cas, les catalyseurs privilégiés sont des oxydes métalliques. A l'heure actuelle, ils permettent d'obtenir des rendements de 14% après 70h de réaction.

(iv) Alcoolyse de l'urée

La méthanolyse de l'urée pour la fabrication du DMC a été décrite pour la première fois en 1996 par Saleh *et coll.*²⁸⁷ (Figure 44). Divers catalyseurs tels que des organostanniques²⁸⁷, des oxydes métalliques²⁸⁸⁻²⁹⁰ (MgO ou ZrO₂), K₂CO₃ ou CH₃ONa^{291, 292}, n'ont pas permis d'atteindre des rendements suffisants (>15%). Il en résulte que cette méthode n'est pas appliquée industriellement.



Figure 44 : Méthanolyse de l'urée

(v) La carbonylation oxydante

Au début des années 1980, Enichem a breveté un procédé de préparation du carbonate de diméthyle. C'est aujourd'hui la principale voie de préparation du DMC. La synthèse est basée sur la carbonylation oxydante (ou oxycarbonylation) du méthanol²⁹³⁻²⁹⁶. Cette réaction, catalysée par le chlorure de cuivre, s'effectue en deux étapes. La première consiste à oxyder le chlorure de cuivre en méthoxychlorure de cuivre (CH_3OCuCl). Celui-ci est ensuite réduit en DMC par le monoxyde de carbone lors de la seconde étape (Figure 45).

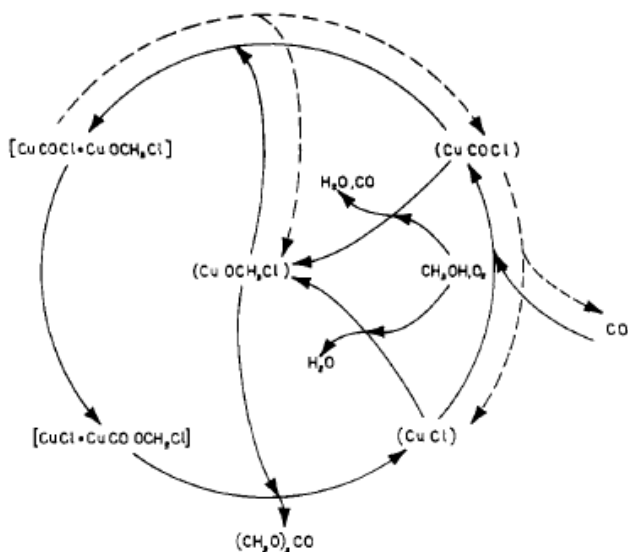
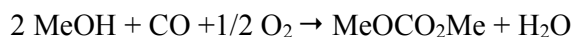


Figure 45 : Cycle catalytique de la carbonylation oxydante du méthanol

Le cycle catalytique de la carbonylation oxydante du méthanol conduit à l'équation bilan suivante :

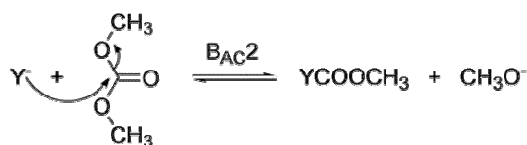


Cette voie de synthèse a donné lieu à de nombreuses publications, permettant son optimisation au fil des ans. Par rapport au procédé industriel utilisant le phosgène, ce procédé offre une avancée intéressante sur le plan environnemental, même s'il met en jeu du

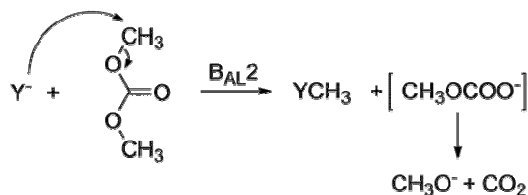
monoxyde de carbone. Il présente l'avantage de ne former que de l'eau comme co-produit et de synthétiser le DMC avec une pureté élevée. Avec le développement de ce procédé relativement propre, le DMC s'est imposé comme une molécule de référence de la chimie verte, entraînant alors le développement de nombreuses applications innovantes du DMC et de ses dérivés.

b) *Propriétés chimiques et applications en synthèse*

Le DMC présente la particularité d'avoir une réactivité chimique versatile, qui dépend des conditions expérimentales. Le mécanisme mis en jeu dépend de la nature du nucléophile et des conditions opératoires (nature du catalyseur, température de réaction). En présence d'un réactif nucléophile, il peut se comporter en tant qu'agent de méthoxycarbonylation (selon un mécanisme B_{AC}2) ou de méthylation^{241, 297-303} (suivant le mécanisme B_{AL}2), (Figure 46).



Carboxymethylation: T ~ 90 °C



Methylation: T > 120 °C

Figure 46 : Comportement réactionnel du DMC en fonction des conditions opératoires

c) *Domaines d'application*

Parmi les carbonates de dialkyle non cycliques, le DMC est le réactif le plus couramment utilisé. Sa production mondiale a atteint 80 000 tonnes en 2000. Sa très faible toxicité le classe parmi les réactifs "verts" les plus utilisés et comme une des molécules les plus prometteuses de la chimie du 21^{ème} siècle. Les sociétés Ube (Japon), SNPE (France), et Enichem (Italie) dont le nom a été donné au procédé de carbonylation oxydante du méthanol,

sont les trois principaux fabricants mondiaux de DMC. Le cours du DMC s'établissait à 3.20 €/kg en juin 2006.

Le DMC peut être utilisé directement dans la préparation de solutions électrolytiques pour les piles alcalines^{49, 138}. Sa forte teneur en oxygène (64.4% en masse) lui permet d'être aussi utilisé comme additif dans le carburant pour augmenter l'indice d'octane²⁵⁵. Ses propriétés physico-chimiques en font un bon solvant pour laver des surfaces métalliques. Il sert également d'intermédiaire de synthèse dans de nombreux domaines d'application (médicaments, pesticides, anti-oxydants, colorants) et permet de remplacer les réactifs toxiques utilisés dans des procédés conventionnels. Il peut également servir de monomère pour la fabrication des polycarbonates³⁰⁴ employés dans la fabrication des CD, DVD, verres optiques, film anti-abrasion ou emballages.

2.3.2. Méthoxycarbonylation : Etude bibliographique

Cette réaction de transcarbonatation s'apparente à une réaction de transestérification. Elle obéit généralement à deux règles³⁰⁵ :

- Premièrement, l'alcoolate nucléophile (issu de l'alcool) remplace un groupement alkoxy du carbonate moins nucléophile. Ainsi, la réaction entre un carbonate de diaryle et un alcool entraîne la formation de carbonate de dialkyle et de phénol, moins nucléophile. De même, les alcools primaires réagissent mieux avec le DMC que les alcools secondaires, alors que les alcools tertiaires sont quasiment inactifs³⁰⁶.
- Deuxièmement, lorsque les caractères nucléophiles sont équivalents, le groupement correspondant au composé hydroxylé le plus volatil est remplacé par le composé hydroxylé le moins volatil. Par exemple, la réaction du carbonate de diméthyle avec l'éthanol conduira à la formation du carbonate de diéthyle, le méthanol étant plus volatil que l'éthanol.

Cette seconde caractéristique sera le point clé des transformations que nous étudierons entre le carbonate de diméthyle et des alcools primaires moins volatils que le méthanol.

Les réactions d'échange de carbonates avec les composés hydroxylés peuvent être classées en quatre catégories, en fonction de la nature des carbonates réactifs, et des carbonates formés (Figure 47).

Cependant, le déplacement des équilibres thermodynamiques peut être modifié par la distillation de l'alcool formé au cours de la réaction.

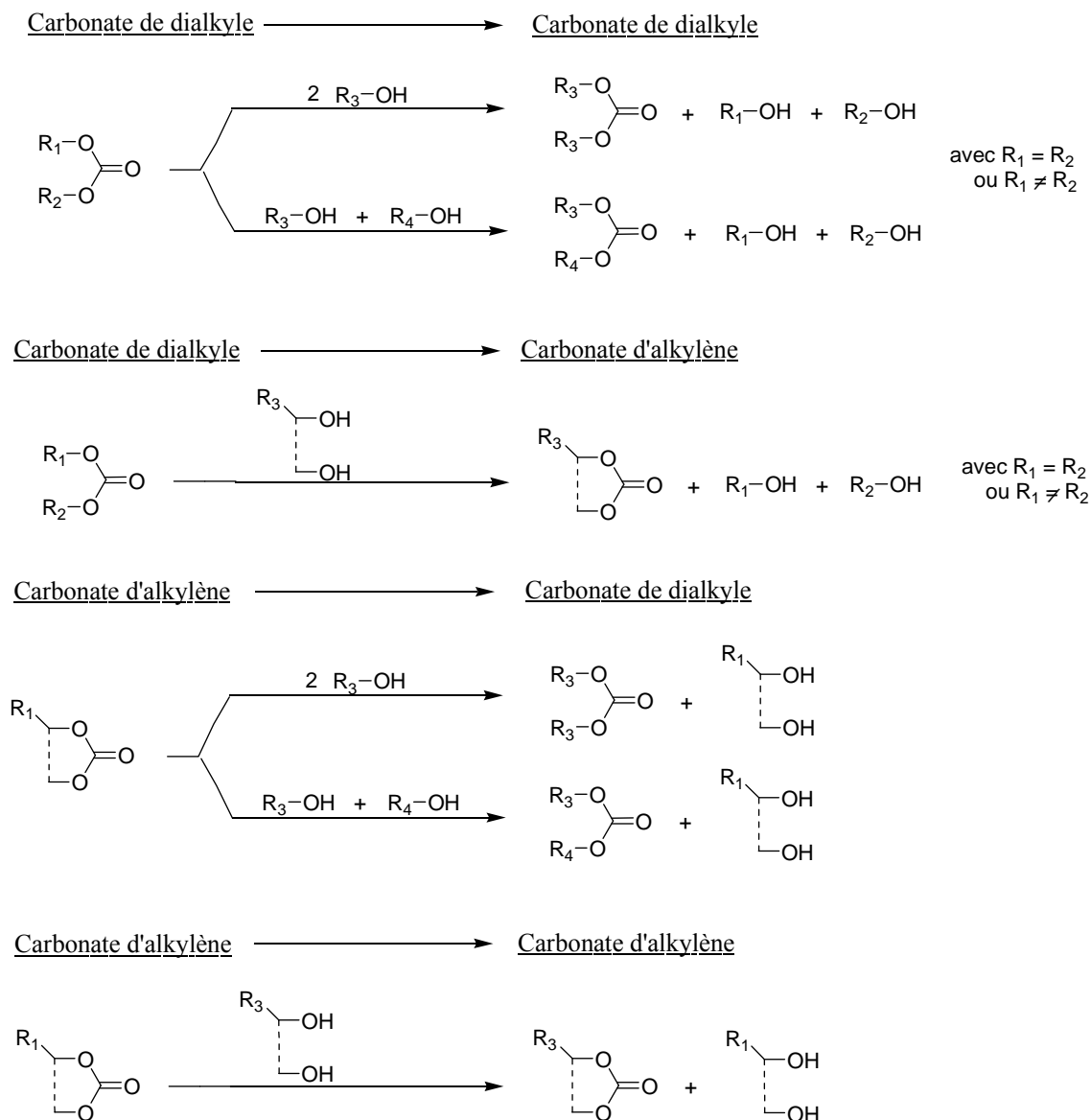


Figure 47 : Réactions d'échange entre carbonates de dialkyle et carbonates d'alkylène

Dans le cadre de la méthoxycarbonylation d'alcools aliphatiques avec le DMC, différents catalyseurs ont été testés :

- des métaux alcalins : K_2CO_3 ^{307, 308}, NaOH, KOH, $Ca(OH)_2$ ³⁰⁹. Un traitement à 100°C pendant plusieurs heures permet d'aboutir à un bon taux de conversion (supérieur à 70%) mais avec une faible sélectivité entre les carbonates symétrique et mixte,
- $Ti(OPh)_4$ ³¹⁰,
- CsO_2 en présence d'un catalyseur de transfert de phase³¹¹,

- $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ ³¹²,
- Une résine échangeuse d'ions basique, dans des conditions de température et de pression élevées. Le rendement global en carbonate mixte est inférieur à 50%³⁰⁸,
- Des alcoolates métalliques³⁰⁸. Les conditions de température et de pression imposées ne permettent pas de contrôler la sélectivité,
- K_2CO_3 , Al_2O_3 basique dans des conditions GL-PTC (catalyse par transfert de phase gaz-liquide)³¹³⁻³¹⁵,
- Ou encore des métallocènes³¹⁶, molécules "sandwich" de formule générale $(\text{C}_5\text{R}_5)_2\text{M}$, composées de deux cycles anioniques cyclopentadiényles (Figure 48).

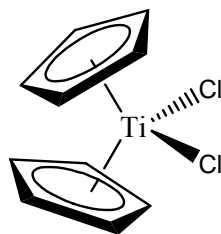


Figure 48 : Exemple de métallocène : dichlorure de titanocène.

La méthoxycarbonylation permet de transformer le DMC avec de très bons taux de conversion. Cependant, il apparaît que, quelque soit le type de catalyseur utilisé, il est difficile d'obtenir une sélectivité élevée en carbonate monosubstitué par rapport au carbonate disubstitué. Etudions maintenant la réaction de méthoxycarbonylation de l'alcool isoamylique avec le DMC, en privilégiant la formation du carbonate mixte, le carbonate de méthyle et d'isoamyle.

2.3.3. Carbonatation de l'alcool isoamylique

D'après l'étude bibliographique réalisée, la catalyse basique semble être une méthode efficace pour former un carbonate mixte à partir du DMC et de l'alcool isoamylique issu de l'huile de fusel. Cependant, l'emploi de catalyseurs métalliques toxiques est réhibitoire pour l'application cosmétique visée. Ils pourraient en effet engendrer une teneur en métaux lourds trop élevée dans le produit final. De délicates et coûteuses étapes de purification seraient alors nécessaires pour répondre à la législation en vigueur. Ces catalyseurs ne présentent ainsi que peu d'intérêt pour notre application.

Finalement, le meilleur compromis entre innocuité, coût et efficacité apparaît être l'utilisation de composés alcalins inorganiques tels que l'hydroxyde de sodium NaOH ou le

Catalyseur	Type de catalyse	Durée de réaction (h)	Taux de conversion (%)	Sélectivité (%)	Rendement (%)
NaOH	Hétérogène	1	84	65	55
MeONa	Homogène	1	90	60	54
K ₂ CO ₃	Hétérogène	1	54	74	40
K ₂ CO ₃	Hétérogène	2	82	71	58

Tableau 30 : Influence de la nature du catalyseur sur l'efficacité de la réaction

Les résultats indiqués dans le Tableau 30 montrent que les trois catalyseurs sont relativement efficaces en terme de conversion et de sélectivité. Cependant, la vitesse de réaction est environ deux fois plus lente en présence du carbonate de potassium. Cette cinétique est en revanche favorable à la sélectivité en faveur du carbonate mixte.

En dépit de son efficacité, nous ne retiendrons pas le méthylate de sodium comme catalyseur pour la suite de l'étude. En effet, son utilisation n'est pas intéressante en terme de chimie verte. Sa miscibilité dans le milieu réactionnel complique son élimination puisqu'un lavage à l'eau est nécessaire, entraînant la production de déchets aqueux basiques en grande quantité. En outre, il n'est pas réutilisable et sa faible stabilité pendant le stockage (hydrolyse en méthanol) ne favorise pas non plus ses applications dans l'industrie.

Par contre, NaOH et K₂CO₃ sont facilement séparés du milieu réactionnel en fin de réaction car ils n'y sont pas solubles. De plus, ils sont relativement peu coûteux et ont une toxicité quasiment nulle. Toutefois dans la suite de l'étude, nous retiendrons le carbonate de potassium comme catalyseur car il présente l'avantage d'être un meilleur agent desséchant que NaOH. Son rôle sera donc à la fois de catalyser la réaction et de capter l'eau susceptible d'être présente dans le milieu réactionnel. En effet, lorsque la réaction est réalisée à partir d'huile de fusel brute, la teneur en eau du milieu réactionnel peut atteindre 1 à 3%. L'étape préalable de distillation de l'huile de fusel pour obtenir l'alcool isoamylique sec pourrait alors être évitée. Nous vérifierons cette hypothèse dans le paragraphe suivant.

b) *Influence du rapport molaire DMC / Alcool*

Afin d'améliorer la sélectivité de la réaction, nous avons envisagé des modifications du procédé. Nous n'avons pas souhaité déplacer l'équilibre de la réaction par élimination en continu du méthanol formé. En effet, cela favoriserait aussi la formation du carbonate de diisoamyle. Nous avons préféré agir sur le rapport molaire DMC / Alcool. Les conditions opératoires mises en œuvre restent identiques pour tous les autres paramètres. D'après les résultats du Tableau 31, une sélectivité de 95% en carbonate mixte a pu être obtenue en présence d'un large excès de DMC (5 :1).

Nous n'avons pas testé de rapport supérieur car cette voie de synthèse perdrait tout intérêt industriel. En outre, au regard de la diminution du taux de conversion avec l'augmentation du rapport molaire DMC/Alcool, on peut supposer qu'une dilution encore plus élevée du milieu réactionnel conduirait à un taux de conversion plus faible, les interactions entre les espèces d'un milieu dilué étant moins favorisées.

Ratio DMC : Alcool ^a	2 : 1	3 : 1	5 : 1
Taux de conversion (%)	82	79	75
Sélectivité (%)	71	83	95
Rendement (%)	58	66	74

^a Conditions opératoires : 90°C, 2h, 1% massique K₂CO₃ par rapport à l'alcool,

Tableau 31 : Influence du ratio DMC : Alcool sur la sélectivité de la réaction

c) *Purification du milieu réactionnel*

Ce procédé par catalyse hétérogène trouve son intérêt dans la simplicité de purification du carbonate d'isoamyle et de méthyle. En effet, une filtration physique permet de récupérer le catalyseur. Une seconde étape de distillation fractionnée permet de séparer les différents constituants avec une très bonne pureté. Le Tableau 32 indique la composition des différentes fractions collectées.

Fraction	Température	Composition (Pureté)	Devenir
1	63.5°C	Méthanol : DMC (70 : 30)	Très difficile à purifier → déchet
2	90°C	DMC (99%)	Recyclable
3	132-134°C	Alcool isoamylique (98%)	Recyclable
4	157-158°C	Carbonate de méthyle et d'isoamyle (98%)	

Tableau 32 : Fractions collectées par distillation à l'issue de la réaction de méthoxycarbonylation de l'alcool isoamylique

d) *Etude de la méthoxycarbonylation de l'huile de fusel brute*

Les mêmes essais, en présence d'un excès de DMC de 5 équivalents, ont été réalisés cette fois-ci sur de l'huile de fusel brute. Sa teneur en eau, analysée par la méthode Karl-Fisher, s'élève à 7%. Nous avons augmenté la quantité de K_2CO_3 pour catalyser efficacement la réaction et piéger l'eau. Une quantité de 10% massique par rapport à l'huile de fusel a été retenue. Les résultats relatifs au suivi de la cinétique de la réaction sont reportés dans le Tableau 33.

Durée de réaction ^a (min)	135	195	300	480	630	720
Taux de conversion (%)	30,5	36,4	46,9	62,9	81,5	90,0
Sélectivité (%)	98,8	98,3	97,0	97,8	88,6	78,0
Rendement (%)	30,1	35,8	45,5	61,5	72,2	70,2

^aConditions opératoires : 90°C, 10% massique K_2CO_3 par rapport à l'huile de fusel,

DMC : Alcool Isoamylique 5 : 1

réactif : huile de fusel, teneur en eau 7%

Tableau 33 : Suivi cinétique de la transcarbonatation de l'huile de fusel

Leur représentation graphique (Figure 50) met clairement en évidence l'évolution de la réaction au cours du temps. Le rendement en carbonate mixte atteint une valeur maximale après 10h30 de réaction, avant de diminuer. Cette diminution de la sélectivité au cours du temps s'explique par la formation du composé thermodynamiquement le plus stable, le

carbonate de dialkyle. Toutefois, on peut remarquer que la présence d'eau dans le milieu réactionnel a une influence importante sur l'activité catalytique du carbonate de potassium. La durée nécessaire pour atteindre le rendement maximal est de 10h30 alors que l'on obtenait les mêmes résultats en 1h avec l'alcool isoamylique pur.

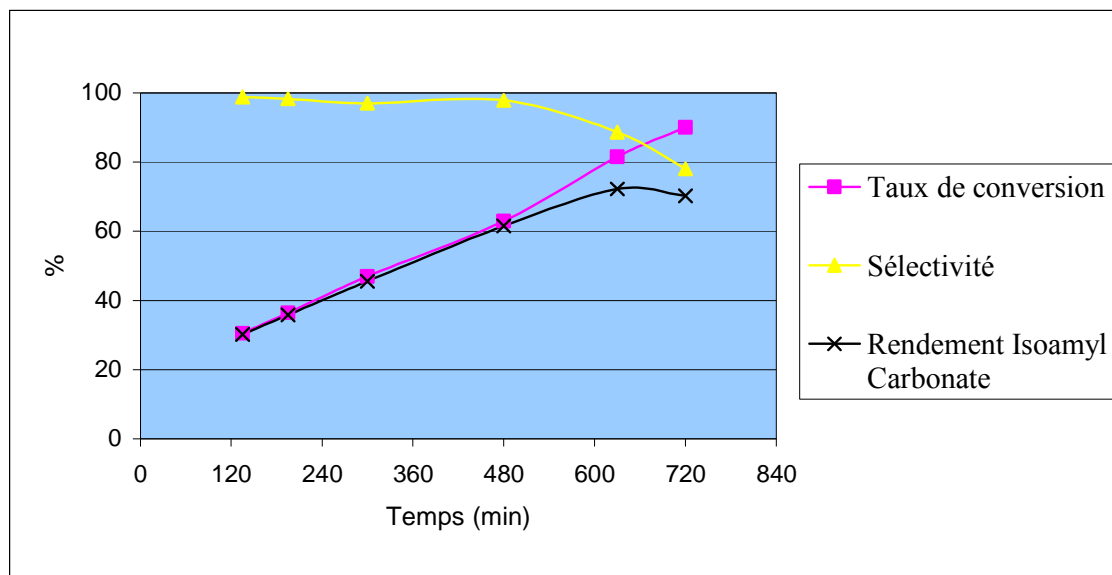


Figure 50 : Evolution du taux de conversion et de la sélectivité de la réaction au cours du temps

L'intérêt d'utiliser directement une huile de fusel brute pour synthétiser le carbonate d'isoamyle et de méthyle est de s'affranchir d'une étape de purification préliminaire qui consiste à sécher l'eau avec un sel ou à isoler l'alcool isoamylique par distillation.

En revanche, la composition du mélange en fin de réaction est relativement complexe, puisqu'on retrouve un mélange d'alcools n'ayant pas réagi (éthanol, isobutanol, propanol, alcool isoamylique) et de carbonates mixtes ou symétriques (carbonate de diméthyle, carbonate de méthyle et d'isobutyle, carbonate de méthyle et d'isoamyle, carbonate de diisoamyle,...). Une distillation de ce milieu en fin de réaction nous a permis de collecter un mélange de carbonates dont les points d'ébullition sont voisins. Ils sont compris entre 140 et 160°C. Le carbonate de méthyle et d'isoamyle est alors obtenu avec une pureté de 95% après distillation.

Cette voie de carbonatation des alcools primaires présente un intérêt si les matières premières utilisées sont pures. Par contre, si la matière première est l'huile de fusel, ce procédé n'est pas viable économiquement. En effet :

- la teneur en eau de l'huile de fusel ralentit fortement la cinétique de la réaction (10 heures sont alors nécessaires pour atteindre un maximum de 72% de rendement).
- même avec un fort excès de DMC (5 équivalents), la conversion des alcools n'est pas totale. La purification du milieu réactionnel final devient donc difficile et le DMC initialement introduit en excès ne peut être récupéré avec une excellente pureté.

Dans ces conditions il est préférable de traiter l'huile de fusel avant toute réaction. La méthode la plus efficace consiste à éliminer la majeure partie de l'eau en utilisant du sel (NaCl) puis d'isoler l'alcool isoamylique par distillation.

2.3.4. *Evaluation de l'intérêt environnemental et économique*

Sur un plan environnemental et sanitaire, cette réaction constitue un réel progrès. La substitution du phosgène par le diméthyl carbonate permet de réduire de façon considérable les risques humains et environnementaux liés à la fabrication des carbonates. Les différentes méthodes de méthylocarbonylation de l'alcool isoamylique (avec le DMC ou avec le phosgène) ont été comparées en terme de chimie verte. Les résultats sont regroupés dans Tableau 34.

N°	Réactif	Catalyseur	Solvant	Economie d'atomes (%)	Facteur environnemental E	Productivité massique (%)	Ecotoxicité
1 ⁵⁴	Phosgène	Pyridine	Hexane	74.7	5.4	16	Matière première très toxique (T+)
2	DMC	MeONa	-	82	3.4	23	Déchets aqueux basiques
3	DMC	K ₂ CO ₃	-	82	1.4	42	Aucune

Tableau 34 : Comparaison des réactions de carbonatation en terme de chimie verte

La progression en terme d'impact environnemental est très positive. En plus de s'affranchir de l'utilisation de substances toxiques, le protocole de catalyse hétérogène permet de réduire efficacement la quantité de déchets produits.

2.4. Synthèse de l'éther d'isoamyle et d'éthyle

2.4.1. *Ethérisation : Etude bibliographique*

Dans des conditions ordinaires, les éthers sont, pour la plupart, des liquides volatils. Leur point d'ébullition est proche de celui des alcanes et très inférieur à celui des alcools correspondants, qui eux forment des liaisons hydrogènes intermoléculaires.

Les éthers sont largement utilisés comme additifs dans les carburants pour augmenter l'indice d'octane. Les plus utilisés sont le MTBE (méthyl *tert*-butyl éther), l'ETBE (éthyl *tert*-butyl éther) et le TAME (*tert*-amyl méthyl éther). Ils sont fabriqués respectivement par addition de méthanol et d'éthanol sur l'isobutène, et de méthanol sur le 2-méthyl-1-butène en présence d'un catalyseur acide³¹⁷. Par exemple, le MTBE est fabriqué industriellement à l'aide d'une résine sulfonique macroporeuse acide telle que Amberlyst 15 ou Dowex M32³¹⁸. Dans ce cas, il a été montré que l'activité catalytique des résines dépend fortement de leur capacité acide et peu du diamètre de leurs pores³¹⁹. Cependant, l'activité catalytique peut être fortement inhibée par la présence, même minime, d'eau³²⁰.

D'autres voies de synthèse ont été décrites dans la littérature. Nous détaillerons ici seulement les synthèses sans solvant, à la fois pour des raisons de simplicité du traitement du milieu réactionnel et pour rester en conformité avec les principes de la chimie verte.

Dans cette optique, Abribat *et coll.* se sont inspirés de la réaction de Williamson et ont mis au point dans le Laboratoire de Chimie Agro-Industrielle des éthérisations d'alcools en milieu biphasique solide/liquide avec KOH comme catalyseur et un halogénoalcane comme réactif^{321, 322}. Les rendements atteignent 90% avec une sélectivité totale. De façon similaire, Barry *et coll.*³²³ ont montré qu'il était possible de préparer des éthers par action des halogénures d'alcane sur des alcoolates préformés ou, mieux, préparés *in situ* à partir de ROH et de KOH solide, en présence d'une quantité catalytique de chlorure de tétraalkylammonium (Aliquat 336).

Habenicht *et coll.*³²⁴ décrivent une méthode de synthèse des éthers éthyliques à partir d'alcools tertiaires dans de l'éthanol, à chaud, sous pression élevée et en présence d'acide

sulfurique comme catalyseur. La déshydratation de l'éthanol conduit alors à la formation de l'éthylène, bien plus réactif. Néanmoins, la sélectivité obtenue dans ces conditions extrêmes est inférieure à 50%.

De même, d'autres études ont relaté l'éthérification d'alcools par réaction de déshydratation en présence de résines échangeuses d'ions fortement acides (Amberlyst 35 par exemple²³⁵). Celles-ci sont utilisées à pression atmosphérique (éthérification de l'éthanol avec le tert-butanol³²⁵) ou à des pressions élevées³²⁶⁻³²⁸. Le rendement de ce type de réactions ne dépasse jamais 50% malgré une sélectivité qui atteint 80%.

La synthèse d'éther par O-méthylation d'alcool primaire ou secondaire avec le carbonate de diméthyle a été décrite par Tundo *et al.*³²⁹. Le principe de la réaction est d'utiliser le DMC comme agent de méthylation, à des températures supérieures à 120°C. Dans ces conditions, le DMC réagit suivant un mécanisme B_{AL}2. Des catalyseurs basiques tels que K₂CO₃ et Al₂O₃ sont fréquemment utilisés pour ce type de mécanisme. Il est alors possible de former des éthers mixtes avec une excellente sélectivité.

Enfin Rao *et coll.* décrivent une méthode pour convertir efficacement des alcools en leurs éthers méthyliques correspondants grâce à l'iodure de méthyle en présence de méthanol et sans solvant²¹⁹. Le rendement obtenu est proche de 95% pour des alcools aliphatiques primaires.

A l'issue de cette étude bibliographique, nous envisageons d'étudier et de comparer 3 méthodes d'éthérification :

- la déshydratation acide de l'alcool isoamylique et de l'éthanol, en présence d'une résine échangeuse d'ions fortement acide,
- la réaction de O-méthylation de l'alcool isoamylique avec du carbonate de diméthyle
- la synthèse de Williamson à partir de l'alcool isoamylique et d'un halogénoalcane, réaction plus favorable à l'obtention d'une sélectivité élevée.

La première méthode apparaît la plus intéressante d'un point de vue de la chimie verte car elle met en jeu deux alcools naturels et un catalyseur solide non toxique. Cependant, cette méthode risque de ne pas être sélective puisque d'un point de vue thermodynamique les éthers symétriques et légers sont les plus stables. En revanche, on peut noter que la différence de

point d'ébullition entre les trois éthers attendus permet d'envisager une séparation aisée par distillation (Tableau 35).

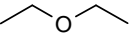
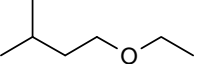
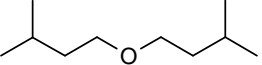
Nom	Formule	Point d'ébullition (°C)
Diéthyl éther		34.6
Isoamyl éthyl éther		112
Diisoamyl éthyl éther		172.5

Tableau 35 : Point d'ébullition des éthers attendus

2.4.2. Déshydratation de l'alcool isoamylique et de l'éthanol

Sur un plan environnemental, la préparation de l'éther d'isoamyle et d'éthyle à partir de deux réactifs naturels, l'éthanol et l'alcool isoamylique, en présence d'une résine échangeuse d'ions acide, apparaît très avantageuse (Figure 51). En effet, le seul co-produit formé par ce procédé est théoriquement de l'eau.

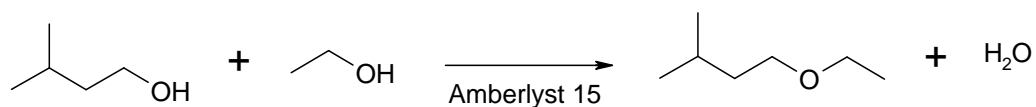


Figure 51 : Déshydratation des alcools par catalyse acide

De plus, la mise en œuvre d'une catalyse hétérogène conduit à une séparation aisée du catalyseur et permet de s'affranchir d'une étape de purification supplémentaire.

Les premiers essais de synthèse de l'éther de (n°1 à 4) par déshydratation intermoléculaire des deux alcools catalysée par la résine fortement acide Amberlyst 15, ont été réalisés à pression atmosphérique, et à une température de 78°C, point d'ébullition de l'éthanol. Les résultats du Tableau 36 indiquent que la réaction de déshydratation n'a pas lieu, quelque soit le rapport molaire éthanol : alcool isoamylique.

Nous avons alors envisagé de réaliser la synthèse dans un autoclave, c'est-à-dire sous pression autogène. La température du milieu réactionnel a été fixée à 120°C (expériences 5 et 6), ce qui correspond à la température limite d'utilisation de la résine, donnée par le fabricant. Malgré ces augmentations de température et de pression, aucune trace d'éther n'a été détectée par chromatographie en phase gazeuse. Une dernière synthèse à 150°C (n°7) a entraîné la dégradation totale de la résine, que l'on a récupérée sous la forme d'une pâte visqueuse.

Essai n°	Stœchiométrie Ethanol : Alcool isoamylique	Température	Pression (bar)	Taux de conversion (%)
1	1 : 1	78°C	1	0
2	1 : 2	78°C	1	0
3	1 : 5	78°C	1	0
4	1 : 10	78°C	1	0
5	1 : 1	120°C	5	0
6	1 : 10	120°C	6	0
7	1 : 10	150°C	20	0

Catalyseur : Amberlyst 15 (10% massique par rapport à l'alcool isoamylique, soit 5.5% eq H⁺)

Tableau 36 : Essais d'éthérisation de l'alcool isoamylique en présence de résine Amberlyst 15

Une température de 120°C n'est donc pas suffisante pour franchir la barrière d'activation de la réaction.

Ces résultats nous ont amené à poursuivre des essais dans des conditions radicalement différentes puisque nous avons mis en jeu une réaction de O-alkylation de l'alcool isoamylique.

2.4.3. O- méthylation de l'alcool isoamylique par le carbonate de diméthyle

La synthèse d'éther par O-méthylation d'alcool primaire ou secondaire avec le carbonate de diméthyle a été décrite par Tundo *et coll.*³²⁹ (Tableau 37). En présence de Al₂O₃ basique, la réaction de l'octan-1-ol avec 15 équivalents massiques de DMC, à 200°C, conduit à la formation quantitative du produit de O-méthylation, c'est-à-dire l'éther d'octyle et d'éthyle.

Catalyseur	Durée (h)	Produit	Mécanisme	Rendement
K ₂ CO ₃	2.5		B _{AC} 2 (Carbonatation)	99%
Al ₂ O ₃	1		B _{AL} 2 (Méthylation)	100%

^a Conditions opératoires : 1-octanol : DMC 1 : 15 w/w ; 200°C.

Tableau 37 : Réaction du 1-octanol avec le DMC^a

Les résultats de ce tableau montrent que la structure du catalyseur employé a une influence considérable sur la sélectivité de la réaction et sur le mécanisme de réaction du DMC. Ainsi, avec les mêmes conditions opératoires, il peut se former indifféremment un carbonate ou un éther. Cependant Tundo *et coll.* n'ont pas proposé d'interprétation à ces observations.

Il nous a semblé judicieux de tester des conditions réactionnelles similaires pour parvenir à synthétiser l'éther d'isoamyle et d'éthyle. Le mécanisme réactionnel envisagé est une attaque nucléophile de l'alcoolate sur un des groupements méthyle du DMC (Figure 52).

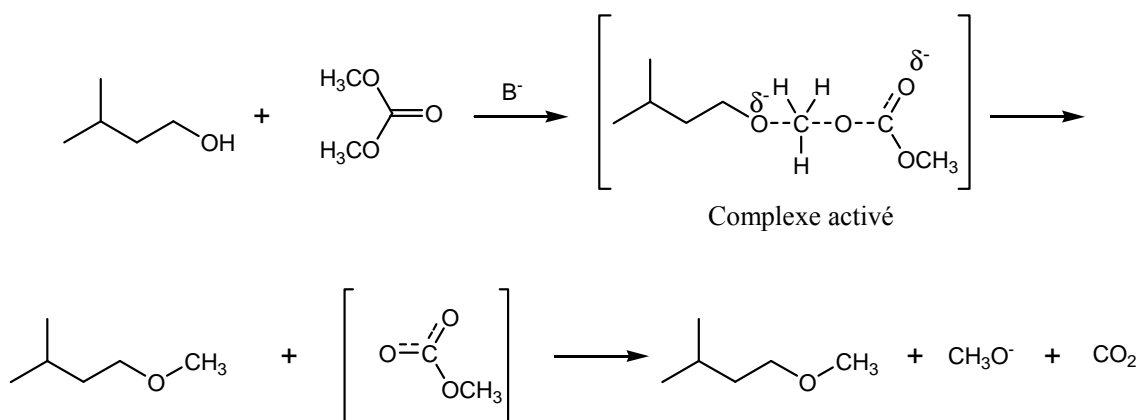


Figure 52 : Formation des éthers par méthylation suivant un mécanisme B_{AL}2

Pour les essais suivants, un large excès de DMC (10 équivalents) par rapport à l'alcool isoamylique en présence d'une quantité équimolaire d'Al₂O₃ (par rapport à l'alcool) a été

utilisé. Le mélange est introduit dans un autoclave immergé et chauffé dans un bain d'huile. Le type de matériel utilisé ne nous a pas permis d'atteindre une température de 200°C dans le milieu réactionnel. En effet, la pression dans l'autoclave est limitée à 25 bars. Au-delà, une soupape de sécurité libère l'excès de gaz. Dans ces conditions, la température maximale atteinte est de 175°C. Les résultats concernant ces essais sont rassemblés dans le Tableau 38.

Essai n°	Catalyseur	Durée	Température	Taux de Conversion ^a (%)	Rendement Isoamyl méthyl éther ^a (%)	Rendement Isoamyl méthyl carbonate ^a (%)	Rendement Diisoamyl carbonate ^a (%)
1	Al ₂ O ₃	2h	165 °C	93	0	98	2
2	Al ₂ O ₃	2h	175 °C	98	0	97	3
3	Al ₂ O ₃	8h	175 °C	98	0	89	11

^a Pourcentage (relatifs) issus des analyses en chromatographie en phase gazeuse

Tableau 38 : Résultats expérimentaux de la méthylation de l'alcool isoamylique^a

Malgré des conditions de température et pression relativement élevées, le carbonate de diméthyle réagit selon un processus B_{AC}2 de méthoxycarbonylation (Figure 53). Cette technique pourrait être envisagée pour la synthèse du carbonate d'isoamyle et de méthyle. Cependant, l'éther désiré n'est pas formé, ce qui tend à prouver que la température n'est sûrement pas suffisante pour que le DMC se comporte comme un agent de méthylation.

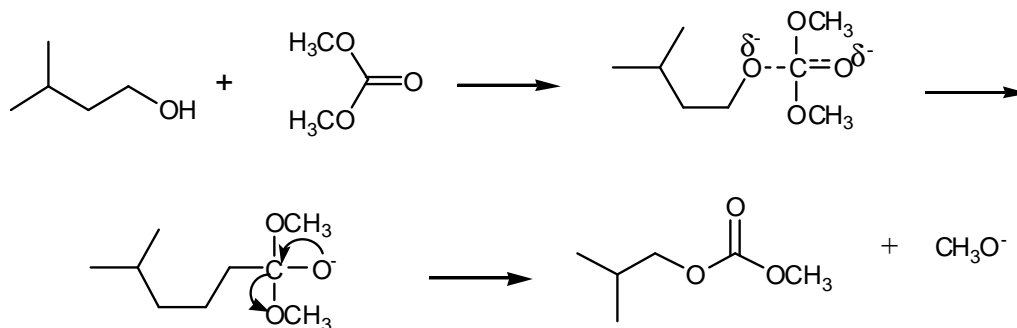


Figure 53 : Mécanisme B_{AC}2 de formation du carbonate de méthyle et d'isoamyle

Face à ces résultats, nous avons entrepris la synthèse de l'éther d'éthyle et d'isoamyle selon un procédé assurément plus efficace, la synthèse de Williamson.

2.4.4. Réaction de Williamson

De façon générique, la réaction de Williamson permet de former des éthers-oxydes par substitution nucléophile d'un ion alcoolate sur un dérivé halogéné. Cette réaction présente peu d'intérêt en terme d'innovation et de développement de procédés propres.

Cependant l'adaptation de cette synthèse dans des conditions environnementalement acceptables nous permet d'envisager la préparation de l'éther d'isoamyle et d'éthyle avec une très bonne sélectivité en faisant réagir l'alcool isoamylique sur un halogénoéthane.

L'utilisation du bromoéthane sera écartée pour son caractère CMR de catégorie III. Le chloroéthane, à l'état gazeux à température ambiante (point d'ébullition : 12.7°C), ne sera pas utilisé pour des raisons de sécurité au laboratoire. Le seul halogénoalcane présentant des caractéristiques physico-chimiques et toxicologiques acceptables est l'iodoéthane (Figure 54). Cependant l'emploi de ce réactif à petite échelle ne présume en rien de la faisabilité industrielle de cette réaction, en raison du prix élevé de ce réactif.



Figure 54 : Réaction de Williamson appliquée à l'alcool isoamylique

La réaction de substitution nucléophile de type 2 est réalisée par action de l'alcoolate d'isoamyle sur l'iodoéthane à température ambiante. L'alcool isoamylique réagit préalablement avec une base forte de type hydroxyde de potassium en quantité stœchiométrique. Cette réaction fortement exothermique permet de former l'alcoolate correspondant.

Réactifs	CTP	Durée (h)	Température (°C)	Taux de conversion de l'iodoéthane ^a (%)	Rendement en Isoamyl méthyl éther ^a (%)
CH ₃ CH ₂ I / KOH	Aliquat 336	2	25	68	68
CH ₃ CH ₂ I / KOH	PEG 300	2	25	100	94

^a Pourcentages obtenus après analyses CPG

Tableau 39 : Formation de l'isoamyl éthyl éther par réaction de Williamson

Nous avons utilisé un catalyseur de transfert de phase (solide/liquide) pour transférer l'anion alcoolate vers la phase organique contenant l'iodoéthane. Dans ces conditions, la

réaction entre les 2 espèces sera favorisée et la cinétique de réaction sera plus rapide. Deux types de catalyseurs de transfert de phase ont été testés, le chlorure de tétraalkyl ammonium (Aliquat 336) et le polyéthylène glycol de masse molaire 300 (PEG 300).

D'après les résultats du Tableau 39, l'emploi de l'Aliquat 336 conduit à la formation de l'éther désiré avec un rendement de 68%. Dans ces conditions, cette voie opératoire présente un intérêt limité, d'autant plus que le milieu réactionnel à traiter est complexe. En effet, à la fin de la réaction, la phase organique contient au total 4 composants qu'il est nécessaire de séparer :

- l'alcool isoamylique n'ayant pas réagi,
- l'iodoéthane,
- l'Aliquat 336,
- et l'éther d'éthyle et d'isoamyle.

L'utilisation du PEG 300 comme catalyseur de transfert de phase permet en revanche d'obtenir un taux de conversion quantitatif. Dans ce cas, l'isolement de l'éther d'isoamyle et d'éthyle est bien plus aisé que précédemment. En effet, les sels présents en fin de réaction (iodure de potassium et hydroxyde de potassium) sont séparés par filtration physique et le milieu purifié par distillation à pression atmosphérique. L'éther d'isoamyle et d'éthyle est récupéré à 103-104°C sous la forme d'un liquide incolore à l'odeur fruitée/rance. Le rendement du produit isolé est de 94%.

2.4.5. Evaluation de l'intérêt environnemental

La synthèse d'un éther mixte s'est révélée plus difficile que prévu. Les deux voies de préparation écologiques envisagées, la déshydratation de deux alcools et la O-méthylation d'alcool par le DMC, n'ont pas conduit à la formation de l'éther. Seul le procédé mettant en œuvre la réaction de Williamson a permis de synthétiser de façon quantitative les éthers désirés à partir de l'alcool isoamylique. Les conditions opératoires proposées sont douces et le traitement de la réaction aisé. En revanche, la réaction de Williamson ne répond pas à tous les critères de la chimie verte, puisqu'il met en jeu :

- l'utilisation d'une base en quantité stœchiométrique,
- la formation de sels métalliques (iodure de potassium),
- une faible économie d'atomes (38%),
- et un facteur environnemental élevé, proche de 10 g de déchets pour 1g de produit.

N°	Réactif	Catalyseur	Solvant	Economie d'atomes (%)	Facteur environnemental E	Productivité massique (%)	Ecotoxicité
1	Ethanol	Amberlyst 15	-	86	0.15 ^a	86 ^a	Aucune
2	Diméthyl carbonate	Al ₂ O ₃	-	57	1.1 ^a	47 ^a	Aucune
3	Iodoéthane/ KOH	PEG 300	-	38	9.2	10	Formation de sels métalliques

^a Facteurs théoriques calculés sur la base d'un rendement de 100%

Tableau 40 : Comparaison des réactions d'éthérification en terme de chimie verte

Le Tableau 40 permet de faire le bilan sur l'impact environnemental des différentes voies d'éthérification testées. Nous avons la confirmation que les voies les plus respectueuses de l'environnement (méthodes 1 et 2) sont celles qui n'ont pas conduit à l'éther désiré.

3. Sélection du biosolvant le plus adapté pour les vernis à ongles

L'étude menée sur les solvants nous a conduits à préparer quatre nouvelles molécules à partir de l'alcool isoamylique contenu dans l'huile de fusel :

- l'acétate d'isoamyle,
- l'isovalérate d'éthyle,
- le carbonate de méthyle et d'isoamyle.
- et l'éther d'éthyle et d'isoamyle,

Désormais, dans le cadre de la thèse, il convient de déterminer parmi ces solvants, celui qui sera le plus approprié à une utilisation dans les vernis à ongles. Cette sélection sera guidée par l'évaluation de leur pouvoir solvant, de leur comportement en formulation, de leur coût et de leur temps de séchage.

3.1. Tests de solubilité et de compatibilité

La fonction principale d'un solvant de vernis à ongles est d'assurer la dissolution de l'ensemble des composés de la formulation afin d'obtenir une composition homogène. Vérifions, par un test simple, la solubilité des principaux composants d'un vernis à ongles dans les solvants synthétisés. Les composants de vernis à ongles les plus couramment utilisés sont :

- un agent filmogène (nitrocellulose mouillée à 70% dans l'isopropanol),
- une résine polyester (copolymère glycol / anhydride phtalique / anhydride trimellitique, mouillée à 70% dans l'acétate de butyle),
- et un plastifiant (acétyl tributyl citrate).

Le protocole mis en œuvre consiste à mélanger sous agitation mécanique, dans une enceinte thermostatée à 20°C, une masse identique de solvant et de composé à dissoudre. Les résultats de ce test sont obtenus après 4 heures maximum d'agitation à 300tr/min.

Les données du Tableau 41 montrent que seul l'éther d'éthyle et d'isoamyle n'est pas un bon solvant des ingrédients, isolés ou en mélange, d'un vernis à ongles. Par contre, les trois autres solvants permettent une solubilisation rapide (en quelques minutes) des composés.

En outre, aucun phénomène de démixtion ou de jaunissement n'est observé après 8 jours de stockage à 20°C.

Composés	Nitrocellulose	Résine polyester	Plastifiant	Mélange (% massique) Nitrocellulose (14%) Résine (13%) Plastifiant (8%)
Acétate d'isoamyle	Soluble	Soluble	Soluble	Soluble
Isovalérate d'éthyle	Soluble	Soluble	Soluble	Soluble
Isoamyl éthyl éther	Non soluble	Non soluble	Soluble	Non soluble
Isoamyl carbonate	Soluble	Soluble	Soluble	Soluble

Tableau 41 : Tests de solubilité des solvants synthétisés

L'acétate d'isoamyle, l'isovalérate d'éthyle et le carbonate d'isoamyle et de méthyle sont donc des solvants compatibles avec les autres composés des vernis à ongles. En outre, aucun phénomène caractéristique d'une incompatibilité (voile blanc, démixtion) n'est observé avec ces solvants.

3.2. Etude du temps de séchage

3.2.1. Critère primordial de sélection d'un solvant de vernis à ongles

La durée de séchage d'un vernis à ongles constitue le principal frein à son utilisation. Le choix du ou des solvants utilisés est donc primordial pour la réussite commerciale d'un vernis puisque c'est la vitesse d'évaporation qui va déterminer le temps nécessaire au film pour atteindre un état d'équilibre.

Néanmoins, un temps de séchage ne doit pas être trop court voire quasiment instantané car il rendrait impossible l'application du vernis sur l'ongle. De plus, une évaporation trop rapide du solvant lors de l'application conduirait à la formation d'une pellicule protectrice à la surface du film, piégeant ainsi le reste du solvant à l'intérieur du film. Ce phénomène provoquerait la formation d'un film mou, dont les propriétés en terme de tenue et de brillance seraient affectées.

Par conséquent, la clé d'une formulation réussie est de sélectionner et d'adapter les proportions de solvants et de solutés pour trouver le meilleur compromis entre le temps de séchage, la tenue et la brillance du vernis à ongles.

3.2.2. Influence de la nature du solvant sur le temps de séchage du vernis

Pour cette étude, les temps de séchage ont été évalués pour des formulations de compositions différentes en solvant. Ils ont été comparés à une formulation de référence d'un vernis incolore dont le temps de séchage est considéré comme rapide par les professionnels. Ce vernis de référence est formulé avec de l'acétate d'éthyle et de l'acétate de butyle. Sa composition est donnée dans le Tableau 42.

Fonction	Composant	Composition massique (%)
Solvant	Acétate d'éthyle	51
Solvant	Acétate butyle	21,2
Filmogène	Nitrocellulose E27 (mouillée à 30% dans l'isopropanol)	12,8
Plastifiant	Acétyl tributyl citrate	6
Résine	Résine polyester	9
Total		100

Tableau 42 : Composition du vernis incolore de référence

Les autres formulations ont été réalisées en substituant les solvants contenus dans la référence par les solvants synthétisés précédemment à partir de l'huile de fusel (en conservant les mêmes proportions). Le temps de séchage a été mesuré à l'aide d'un enregistreur de temps de séchage Erichsen BK3, après application d'un film humide de 100 µm sur une plaque de verre. Les mesures sont réalisées dans une enceinte thermostatée à 20°C. Le Tableau 43 présente les résultats obtenus.

L'appareillage permet de distinguer deux types de temps de séchage :

- un temps de séchage au toucher, qui correspond au séchage du film en surface. A ce stade, le film reste cependant sensible aux chocs et aux pressions.
- un temps de séchage à cœur, qui correspond au séchage à l'intérieur du film et à l'évaporation complète des molécules de solvants emprisonnées dans le film. Le film acquiert alors des caractéristiques mécaniques proches de celles d'un état stationnaire.

Solvants	Point éclair de la formulation (°C)	Point d'ébullition du solvant (°C)	Temps de séchage au toucher (min)	Temps de séchage à cœur (min)
Acétate de butyle / Acétate d'éthyle (référence)	3	125 / 77	3'	3'30
Acétate d'isoamyle	25	125	12'	13'30
Isovalérate d'éthyle	26.7	135.1	13'	15'
Carbonate d'isoamyle et de méthyle	55.5	157	16'	21'

Tableau 43 : Temps de séchage des formulations à base de solvants d'origine naturelle

Nous constatons que le temps de séchage des formulations réalisées avec des solvants d'origine naturelle est bien plus long que celui de notre référence. Néanmoins, il peut être abaissé :

- en mélangeant ces solvants d'origine naturelle à d'autres solvants à forte volatilité,
- en substituant certains composés de la formulation de référence afin de créer de nouvelles interactions, qui peuvent avoir une influence capitale sur le temps de séchage (importance du plastifiant sur la vitesse de formation du film et la libération des solvants).

Notons que cet écart de temps de séchage entre deux formules serait réduit si les tests étaient effectués *in vivo*. En effet, les mesures sont réalisées dans des conditions normées, c'est-à-dire à 20°C, alors que la température de la surface d'un ongle atteint 28 à 30°C en moyenne.

Enfin, les formulations préparées à partir des solvants d'origine naturelle présentent l'avantage (d'un point de vue sécurité) d'avoir un point éclair plus élevé que celui de la formulation de référence. Par définition, le point éclair correspond à la température à laquelle la vapeur surmontant un liquide devient inflammable. Ainsi dans le cadre d'un mélange de solvants c'est le composé présentant le point éclair le plus bas qui déterminera en première approximation le point éclair du mélange.

A l'issue de cette étude, nous pouvons sélectionner l'acétate d'isoamyle comme solvant de substitution le plus adapté pour les vernis à ongles. En effet :

- parmi les solvants d'origine naturelle, il permet d'obtenir le temps de séchage le plus court,
- il présente une agréable odeur de banane, que l'on retrouve lors de l'application du vernis qui le contient,
- enfin, son point éclair, plus élevé que celui des solvants de référence, permet de renforcer la sécurité du personnel.

Evaluons à présent son pouvoir solvant de manière plus précise en déterminant les paramètres de solubilité de Hansen. Cette démarche nous permettra de déterminer le mélange de solvants idéal pour abaisser le temps de séchage.

3.3. Théorie de Hansen

Dans l'industrie, la théorie de Hansen est utilisée pour prédire la solubilité ou la miscibilité entre deux composés, et pour trouver les bonnes combinaisons de solvants dans des formulations de revêtements, peintures, cosmétiques, encres d'imprimerie, solvant de nettoyage...

3.3.1. Description de la théorie

Les forces non-covalentes jouent un rôle important dans les interactions soluté/solvant. Elles sont décrites dans la littérature selon différents modèles faisant intervenir des paramètres de solubilité. Il existe au sein des molécules quatre types de forces de cohésion : les trois forces de Van der Waals (interactions de London, de Keesom et de Debye) et la force de liaison hydrogène. Ces forces permettent à un solvant de rester à l'état liquide, en s'opposant efficacement à l'agitation thermique.

En 1916, Hildebrand a proposé une théorie basée sur le lien entre la solubilité et l'énergie interne du solvant et du soluté. Pour cela, il préconise d'utiliser un paramètre de solubilité (δ) où la polarité de la molécule et les interactions spécifiques ne sont pas prises en compte. Cette théorie stipule que les forces d'interactions sont les plus élevées lorsque les molécules sont soumises à la même énergie interne, pour une chaleur de mélange qui tend vers zéro. Le rapport énergie interne/volume molaire noté E/V (cm^3/mol) correspond à la

densité d'énergie de cohésion (DEC). Par définition, le paramètre de solubilité de Hildebrand est égal à la racine carrée de la valeur de la DEC (Équation II-1).

$$\delta = \sqrt{DEC} = \left[\frac{\Delta E}{V} \right]^{\frac{1}{2}} = \sqrt{\frac{\Delta H - RT}{V}} \quad \text{(Équation 0-1)}$$

avec

δ , Paramètre de solubilité de Hildebrand (cal/cm^3)^{1/2}

T, Température absolue (K)

R, Constante universelle des gaz parfaits ($\text{cal}/\text{mol K}$)

V, volume molaire (cm^3/mol)

H, enthalpie de vaporisation (cal/mol)

E, énergie de vaporisation (cal/mol)

La DEC est définie comme l'énergie qui assure la cohésion de l'ensemble des molécules pour une unité de volume de liquide ou de solide. La DEC s'exprime en calories par unité de volume ou bien en MPa. Le paramètre de solubilité de Hildebrand δ est en $\text{cal}^{1/2}/\text{cm}^{3/2}$ sachant que $1 \text{ cal}^{1/2}/\text{cm}^{3/2} = 2.05 \text{ MPa}^{1/2}$.

D'après la théorie d'Hildebrand, **la dissolution est effective quand un soluté est entouré d'un solvant dont sa valeur de DEC est similaire à celle du soluté**. En l'état, ce paramètre δ est de peu d'utilité pratique.

Dans les années 1960, Hansen³³⁰ propose de scinder ce paramètre δ en trois de ses composantes principales : la première composante δ_d est relative aux forces dites de « dispersion » de London (interactions non polaires), la seconde δ_p est liée aux forces de polarité de Keesom (entre dipôles permanents), enfin la dernière δ_h représente les forces de liaisons hydrogène et plus généralement les interactions mettant en jeu des échanges électroniques. Les forces de Debye (entre dipôles induits) sont généralement faibles en valeur absolue et sont négligées.

Hansen obtient ainsi un espace à trois dimensions (Figure 55) dans lequel toutes les substances liquides ou solides peuvent être localisées en supposant que l'énergie totale de cohésion des dites substances est la somme géométrique des énergies intermoléculaires définies plus haut (Équation 0-2). Un point représente la combinaison des interactions qui assure la cohésion de la substance.

$$\delta = \sqrt{\delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2} \quad \text{Équation 0-2}$$

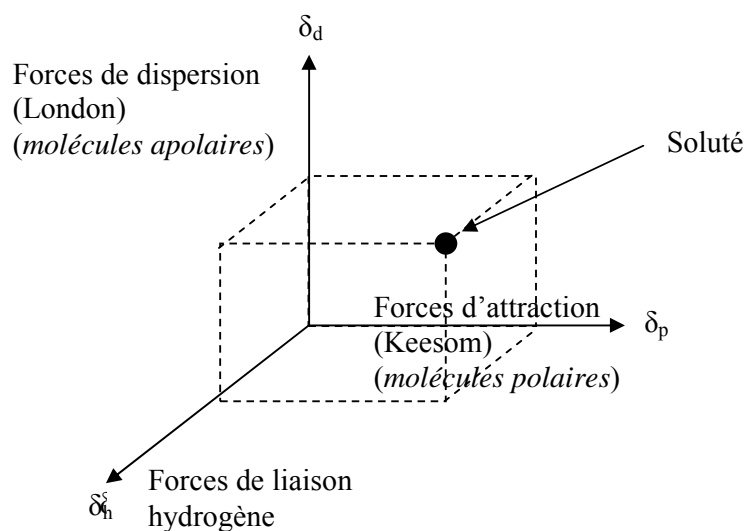


Figure 55 : Représentation tridimensionnelle des paramètres de solubilité de Hansen

Pour qu'une substance solide quelconque soit soluble dans un liquide, ou que deux liquides soient miscibles, il faut que leur situation dans l'espace soit voisine c'est-à-dire que leurs paramètres de solubilité soient proches. **Ainsi, les composés qui ont des paramètres de Hansen similaires ont une grande affinité.**

3.3.2. Description des paramètres de solubilité de Hansen

Les interactions non polaires, qui correspondent à la composante δ_d , concernent l'ensemble des molécules puisqu'elles sont imputables aux atomes qui les constituent. En effet, une molécule non polaire possède aussi des électrons qui peuvent causer un déséquilibre

momentané de la distribution des charges dans les molécules avoisinantes, induisant ainsi un moment dipolaire temporaire. Même s'ils changent constamment, ces dipôles induits génèrent des forces d'attraction d'autant plus grandes que la masse moléculaire est élevée (nombre d'électrons élevés). Pour les hydrocarbures aliphatiques saturés, par exemple, les interactions de London constituent la seule interaction attractive, ce qui se traduit par une énergie de vaporisation équivalente à l'énergie de cohésion.

Le second paramètre de solubilité partiel δ_p est lié aux interactions polaires, hors liaison hydrogène. Il existe entre les molécules polaires des forces d'attraction électrostatique, le pôle positif de l'une attirant le pôle négatif d'une autre. Les interactions liées à des forces d'orientation entre dipôles permanents sont appelées forces de Keesom³³¹.

Le troisième paramètre de solubilité partiel δ_h est lié aux interactions mettant en jeu une liaison hydrogène entre un atome d'hydrogène doté d'une charge partielle positive et un atome fortement électronégatif.

Toutes ces forces d'attraction peuvent être classées en fonction de leur intensité :

Force des liaisons hydrogènes > Force de London > Force de Keesom.

Il existe plusieurs méthodes pour déterminer les paramètres de Hansen. La première est expérimentale. Elle consiste à utiliser des paramètres de Hansen déjà connus pour un groupe de solvants. La deuxième méthode dite théorique consiste à calculer les paramètres de solubilité de Hansen du composé grâce à la contribution des groupements fonctionnels qui composent la structure chimique de la molécule³³²⁻³³⁴.

La détermination des paramètres de Hansen a été réalisée pour l'acétate d'isoamyle, la nitrocellulose (soluté) et deux autres solvants plus volatils susceptibles d'être associés à l'acétate d'isoamyle pour réduire le temps de séchage de la formulation : l'éthanol et le carbonate de diméthyle.

3.3.3. Détermination expérimentale des paramètres de Hansen

La méthode expérimentale nécessite de sélectionner environ 40 solvants appartenant à des familles différentes et dont les paramètres de Hansen sont connus. Des tests de solubilité dans les solvants choisis sont réalisés pour les composants du vernis que l'on souhaite étudier.

Chaque solvant peut alors être représenté dans un espace tridimensionnel par un point dont les coordonnées correspondent aux valeurs des trois paramètres de Hansen données dans le Handbook des paramètres de solubilité de Hansen³³¹. Les solvants capables de solubiliser le soluté sont représentés en bleus, les autres étant notés en rouge.

SOLVANTS	δ_d (MPa) ^{1/2}	δ_p (MPa) ^{1/2}	δ_h (MPa) ^{1/2}	δ_t (MPa) ^{1/2}
<i>Alcanes</i>				
n-octane	15,5	0,0	0,0	15,5
n-dodécane	16,0	0,0	0,0	16,0
n-pentane	14,5	0,0	0,0	14,5
cyclohexane	16,0	0,0	0,0	16,0
Méthyl cyclohexane	16,8	0,0	0,2	16,8
2,2,4-triméthylpentane	14,3	0,0	0,0	14,3
<i>Aromatiques</i>				
toluène	18,0	1,4	2,0	18,2
éthyl benzène	17,8	0,6	1,4	17,9
<i>Composés halogénés</i>				
chloroforme	17,8	3,1	5,7	18,9
1,2-dichloroéthane	19,0	7,4	4,1	20,8
tétrachlorométhane	17,8	0,0	0,6	17,8
o-dichlorobenzène	19,2	6,3	3,3	20,5
trichloréthylène	18,0	3,1	5,3	19,0
<i>Ethers</i>				
1,4-dioxane	19,0	1,8	7,4	20,5
dibenzyléther	17,4	3,7	7,4	19,3
<i>Cétones</i>				
acétone	15,5	10,4	7,0	19,9
acétophénone	19,6	8,6	3,7	21,7
cyclohexanone	17,8	6,3	5,1	19,6
isophorone	16,6	8,2	7,4	19,9
4-méthyl-2-pentanone	15,3	6,1	4,1	17,0
<i>Esters</i>				
isoamyl acétate	15,3	3,1	7,0	17,1
éthyl acétate	15,8	5,3	7,2	18,2
éthyl formate	15,5	7,2	7,6	18,7
n-butylacétate	15,8	3,7	6,3	17,4
1,2-propylènegarbonate	20,0	18,0	4,1	27,2
2-éthoxyéthylacétate	16,0	4,7	10,6	19,8

isobutyl acétate	15,1	3,7	6,3	16,8
Composés Nitrés				
quinoléine	19,4	7,0	7,6	22,0
dibutylamine	15,6	3,7	7,2	17,6
1-méthyl-2-pyrrolidone	18,0	12,3	7,2	23,0
1-octyl-2-pyrrolidone				
formamide	17,2	26,2	19,0	36,7
2-nitropropane	16,2	12,1	4,1	20,6
éthanol amine	17,2	15,6	21,3	31,5
Alcools				
2-butoxy éthanol	16,0	5,1	12,9	21,2
alcool benzylique	18,4	6,3	13,7	23,8
2-propanol	15,8	7,2	16,0	23,6
2-méthyl-1-propanol	15,1	5,7	16,0	22,7
Polyols				
éthylène glycol	17,0	11,0	26,0	33,0
1,2-propanediol	16,8	9,4	23,3	30,2

Tableau 44 : Paramètres de solubilité de Hansen des 40 solvants utilisés pour la construction des sphères de solubilité

Il est alors possible de modéliser à l'aide d'un logiciel conçu avec le logiciel Matlab une sphère dans laquelle est inclus l'ensemble des solvants du soluté. Cette sphère ne doit contenir aucun point rouge. Elle est ainsi caractérisée par quatre paramètres, les trois coordonnées spatiales de son centre et son rayon. Les coordonnées du centre de la sphère correspondant aux composantes δ_{dP} , δ_{pP} et δ_{hP} du soluté P sont calculées à l'aide des équations suivantes :

$$\delta_{dP} = \frac{\sum_{S=1}^N \delta_{dS}}{N} \quad \delta_{pP} = \frac{\sum_{S=1}^N \delta_{pS}}{N} \quad \delta_{hP} = \frac{\sum_{S=1}^N \delta_{hS}}{N}$$

Figure 56 : Equation de calcul des coordonnées du centre de la sphère de solubilité

δ_{dP} , δ_{pP} et δ_{hP} désignent respectivement, la composante de dispersion, la composante polaire ainsi que celle relative aux liaisons hydrogènes de la molécule P. Elles représentent les paramètres de solubilité de Hansen des solvants du soluté. N est le nombre total de solvants capables de solubiliser la molécule.

Le volume de solubilité contenant le maximum de solvants du soluté, le rayon de la sphère correspond à la distance maximale entre le point bleu de la sphère la plus éloignée et le centre de la sphère (Équation 0-3).

$$R = \text{Max} \sqrt{4(\delta_{dS} - \delta_{dP})^2 + (\delta_{pS} - \delta_{pP})^2 + (\delta_{hS} - \delta_{hP})^2} \Big|_{S=1}^N \quad \text{Équation 0-3}$$

Il est alors possible de calculer les valeurs expérimentales des paramètres de Hansen (Tableau 45). A partir de ces calculs, la représentation spatiale des sphères de solubilité pour l'acétate d'isoamyle (Figure 57) et la nitrocellulose de grade E (Figure 58) peut être effectuée.

	Paramètres Expérimentaux de Hansen			Sphère
	δ_d (MPa) ^{1/2}	δ_p (MPa) ^{1/2}	δ_h (MPa) ^{1/2}	Rayon (MPa) ^{1/2}
Acétate d'isoamyle	16,91	5,13	6,05	17,77
Carbonate de diméthyle	16,89	5,57	6,24	24,26
Ethanol	11,75	11,2	12,92	17,72
Nitrocellulose (Grade E)	16,99	8,7	9,31	20

Tableau 45 : Paramètres expérimentaux de Hansen de la nitrocellulose et des solvants potentiels des vernis à ongles

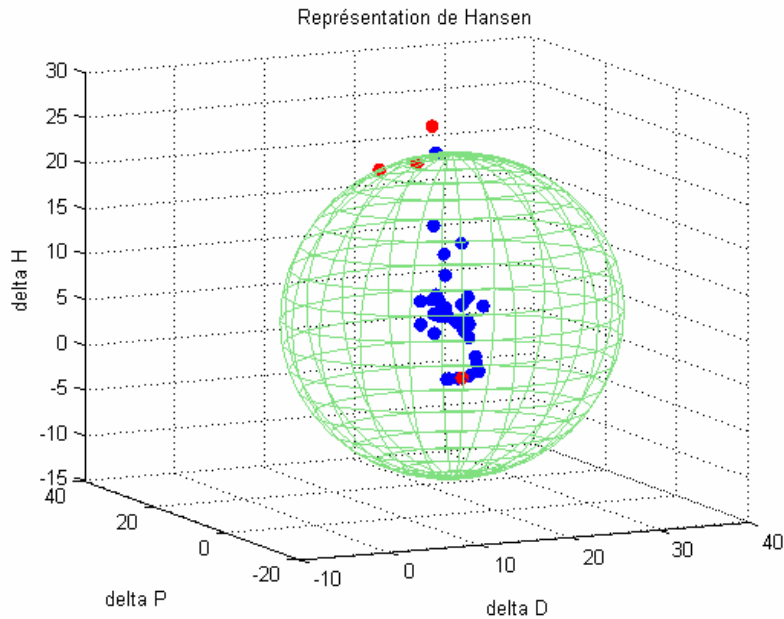


Figure 57 : Sphère de solubilité de l'acétate d'isoamyle

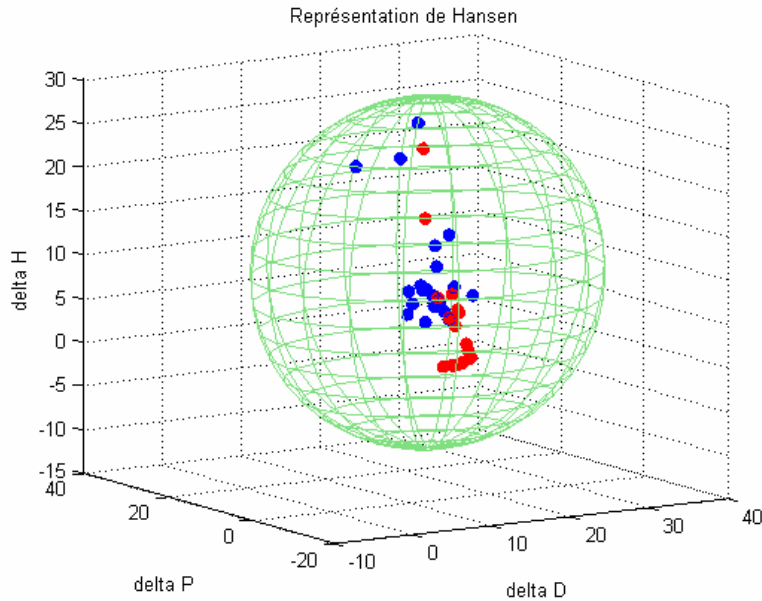


Figure 58 : Sphère de solubilité de la nitrocellulose de grade E

D'après les informations techniques du fabricant Bergerac NC, la nitrocellulose de grade E est sensée présenter une meilleure solubilité avec les esters. A l'inverse, il existe une nitrocellulose de type A, dont la solubilisation doit être optimale dans les alcools.

Les solvants de la nitrocellulose de type E peuvent alors être triés en fonction de la distance les séparant du centre du volume. Les plus proches du centre de la sphère sont ceux qui thermodynamiquement ont le plus de chance de former une solution stable.

Le calcul de la distance séparant les centres de ces sphères (Tableau 46) confirme que la nitrocellulose de grade E présente une meilleure affinité avec l'acétate d'isoamyle qu'avec l'éthanol.

Couple solvant – soluté	Distance entre les centres des sphères
Acétate d'isoamyle - Nitrocellulose	4,84
Carbonate de diméthyle - Nitrocellulose	4,39
Ethanol - Nitrocellulose	6,83

Tableau 46 : Distance entre les centres des sphères de solubilité

3.3.4. Paramètres de solubilité de Hansen d'un mélange de solvants

Dans une formulation de vernis à ongles, plusieurs solvants peuvent être mis en œuvre afin d'optimiser les synergies entre les molécules et obtenir un temps de séchage adéquat, c'est-à-dire ni trop lent, ni trop rapide. Généralement, deux solvants sont utilisés pour former un film de vernis de qualité optimale. Dans notre cas le solvant le moins volatil sera l'acétate d'isoamyle. Il sera combiné à un autre solvant léger dont la vitesse d'évaporation sera plus élevée : l'éthanol ou le DMC.

Analysons maintenant la capacité qu'aurait chaque mélange de solvants (Acétate d'isoamyle - DMC ou Acétate d'isoamyle - Ethanol) à solubiliser la nitrocellulose. Pour déterminer les paramètres de Hansen de ce mélange, il suffit de calculer les coordonnées du barycentre des deux solvants mélangés. Les distances entre le barycentre et le centre de la sphère de la nitrocellulose sont alors déterminées et comparées (Tableau 47 et Tableau 48).

La distance la plus faible est obtenue pour le mélange Acétate d'isoamyle – Ethanol dont la composition respective est de 60% - 40%. D'après la théorie de Hansen, cette combinaison s'avère être optimale pour solubiliser la nitrocellulose de type E.

Mélange Acétate Ethanol		δd (MPa) ^{1/2}	δp (MPa) ^{1/2}	δh (MPa) ^{1/2}	Distance entre le centre de la sphère et celui de la nitrocellulose (MPa) ^{1/2}
Fraction Acétate d'isoamyle	Fraction Ethanol				
1,0	0,0	16,9	5,1	6,1	4,84
0,9	0,1	16,4	5,7	6,7	3,97
0,8	0,2	15,9	6,3	7,4	3,22
0,7	0,3	15,4	7,0	8,1	2,67
0,65	0,35	15,1	7,3	8,5	2,53
0,6	0,4	14,8	7,6	8,8	2,48
0,55	0,45	14,6	7,9	9,1	2,55
0,5	0,5	14,3	8,2	9,5	2,72
0,4	0,6	13,8	8,8	10,2	3,29
0,3	0,7	13,3	9,4	10,9	4,06
0,2	0,8	12,8	10,0	11,5	4,94
0,1	0,9	12,3	10,6	12,2	5,87
0,0	1,0	11,8	11,2	12,9	6,84

Tableau 47 : Paramètres de solubilité de Hansen en fonction du ratio massique Acétate d'isoamyle – Ethanol

Mélange Acétate - DMC		δd (MPa) ^{1/2}	δp (MPa) ^{1/2}	δh (MPa) ^{1/2}	Distance entre le centre de la sphère et celui de la nitrocellulose (MPa) ^{1/2}
Fraction Acétate d'isoamyle	Fraction DMC				
1,00	0,00	16,91	5,13	6,05	4,84
0,90	0,10	16,91	5,17	6,07	4,79
0,80	0,20	16,91	5,22	6,09	4,74
0,70	0,30	16,90	5,26	6,11	4,70
0,60	0,40	16,90	5,31	6,13	4,65
0,50	0,50	16,90	5,35	6,15	4,61
0,40	0,60	16,90	5,39	6,16	4,56
0,30	0,70	16,90	5,44	6,18	4,52
0,20	0,80	16,89	5,48	6,20	4,47
0,10	0,90	16,89	5,53	6,22	4,43
0,00	1,00	16,89	5,57	6,24	4,39

Tableau 48 : Paramètres de solubilité de Hansen en fonction du ratio massique Acétate d'isoamyle - DMC

3.3.5. Conclusion

La détermination expérimentale des paramètres de solubilité de Hansen de la nitrocellulose et des solvants potentiels montre que l'acétate d'isoamyle est un bon solvant de la nitrocellulose. Cependant, elle ne permet pas de connaître la concentration maximale de nitrocellulose qu'il sera possible de dissoudre car cette théorie ne tient pas compte de toutes les interactions comme les effets acido-basiques au sens de Lewis.

La théorie de Hansen a également permis de définir une combinaison de solvants favorable à une solubilisation maximale de la nitrocellulose. Ce mélange devra être composé de 60% en masse d'acétate d'isoamyle et de 40% d'éthanol. Compte tenu de la volatilité de l'éthanol, cela devrait nous permettre de réduire le temps de séchage du vernis.

3.4. Aspects économiques

Afin de valider notre choix de solvant d'origine naturelle, étudions le prix de revient de l'acétate d'isoamyle qui peut être préparé par estérification de l'alcool isoamylique selon les procédés décrits dans le Tableau 49.

N°	Réactif	Ratio molaire réactif : alcool	Catalyseur	Economie d'atomes (%)	Facteur environnemental	Ecotoxicité	Coût Matières Premières (€/kg de produit fini)	Type de purification nécessaire
1	Acide Acétique	1 : 1	H ₂ SO ₄	88	2.4	Production de déchets aqueux acides	0.37	Elimination du catalyseur par lavages successifs
2	Anhydride Acétique	1 : 1	-	68	0.5	aucune	0.92	Elimination de l'acide formé
3	Acide acétique	1 : 1	Amberlyst 15	88	0.4	aucune	0.37	Elimination de l'acide acétique formé
4	Anhydride Acétique	1 : 2	Amberlyst 15	94	0.07	aucune	0.53	Elimination de l'eau formée

Tableau 49 : Bilan environnemental et économique des voies de synthèse de l'acétate d'isoamyle

Le prix des matières premières (par kilo de produit fini) indiqué dans le Tableau 49 est indexé sur le cours actuel (mis à jour fin 2006) de l'acide acétique et de l'anhydride acétique pour des quantités supérieures à la tonne. Le prix de l'huile de fusel est estimé à 0.2€/kg, rapporté à 100% d'alcool isoamylique (soit 200€ la tonne d'alcool isoamylique).

Le calcul du coût des matières premières permet de donner un premier aperçu de la faisabilité industrielle de telles réactions. Ce prix rend compte des ressources nécessaires pour fabriquer 1kg d'acétate d'isoamyle, en supposant que le rendement des réactions soit total, ce qui est quasiment le cas pour chacune des méthodes utilisées. Toutefois, l'évaluation réelle de l'intérêt industriel d'une voie de synthèse doit être accompagnée du coût de transformation.

$$\text{Intérêt économique} = 1 / (\text{Coût MP} + \text{Coût procédé de transformation})$$

Dans ce cas précis, le coût du procédé de transformation est similaire pour les 4 méthodes décrites dans le Tableau 49. En effet, le procédé reste le même et met en jeu un réacteur fermé surmonté d'une colonne de distillation. Seule la méthode 1 requiert une installation plus complexe permettant le lavage du milieu réactionnel pour éliminer le catalyseur.

Par ailleurs, le facteur environnemental E est un bon élément de comparaison de l'intérêt industriel d'une réaction. Plus il est faible, plus les pertes de matières au cours de la transformation sont réduites. D'après les résultats du Tableau 49, la méthode d'estérification n°4 devient donc le procédé de transformation de l'alcool isoamylique le moins coûteux.

En effet, ce procédé atteint une productivité massique de 93% et un facteur environnemental de 0.07, ce qui correspond concrètement à produire comme seul déchet 70g d'eau pour préparer 1000g d'acétate d'isoamyle.

La réaction 4 représente donc un excellent compromis entre les intérêts économiques, les performances techniques et les critères environnementaux.

4. Conclusions

Au cours de cette étude consacrée à la recherche de nouveaux solvants de vernis à ongles, la démarche d'éco-conception mise en œuvre a permis le développement de plusieurs molécules d'origine naturelle qui répondent aux critères techniques, environnementaux et sanitaires préalablement établis :

- l'acétate d'isoamyle,
- l'isovalérate d'éthyle,
- l'éther d'éthyle et d'isoamyle,
- le carbonate de méthyle et d'isoamyle.

Nous nous sommes intéressés à leur synthèse en adoptant une approche respectueuse des principes de la chimie verte. Cette démarche de substitution des produits dangereux conduit à une meilleure prise en compte des aspects sanitaires et environnementaux et correspond à l'objectif premier de la réglementation REACH, entrée en vigueur depuis le 1^{er} juin 2007. Nous avons donc focalisé notre attention sur la mise au point de procédés éco-compatibles, en les évaluant par des indicateurs verts. L'économie d'atomes, la quantité de déchets générée et l'écotoxicité globale de chaque procédé ont ainsi permis de caractériser l'intérêt des nouvelles méthodes de synthèse proposées dans ce chapitre.

Le procédé de préparation de l'acétate d'isoamyle à partir de l'alcool isoamylique avec l'anhydride acétique en présence d'une résine échangeuse d'ions acide est en ce sens exemplaire : la réaction est réalisée avec une économie d'atomes de 94% et génère uniquement 70g de déchet pour chaque kilo de produit fabriqué.

Des procédés innovants pour l'oxydation et la méthoxycarbonylation des alcools ont été développés. Ils permettent de s'affranchir de toute matière première ou catalyseur toxique, qui sont habituellement utilisés pour la production d'acides carboxyliques ou de carbonates.

Enfin, l'étude des paramètres techniques (pouvoir solvant, temps de séchage de vernis) et du comportement en formulation des différentes molécules synthétisées a permis de sélectionner, parmi celles-ci, un solvant remplissant toutes les conditions pour substituer efficacement les solvants pétrochimiques dans une formulation de vernis à ongles.

Ainsi, *l'acétate d'isoamyle* a été retenu comme solvant le plus adapté à la formulation de vernis à ongles. Les raisons qui nous ont poussés à ce choix sont les suivantes (Figure 59) :

- Il possède des **propriétés physico-chimiques proches des solvants pétrochimiques** utilisés jusqu'à maintenant dans les vernis à ongles. Sa polarité et les interactions avec les autres constituants auxquelles il peut donner lieu restent similaires aux acétates de butyle et d'éthyle. Il sera ainsi plus facile de retravailler une nouvelle formulation.
- Son **temps de séchage est court** comparativement aux autres solvants d'origine naturelle.
- Son **odeur est agréable : fruitée et acidulée, rappelant la banane.**
- Le **procédé** d'estérification avec l'anhydride acétique en présence de résines échangeuses d'ions acide est très **respectueux de l'environnement** au regard des critères évalués.
- Son **coût de préparation** à partir de l'alcool isoamylique contenu dans l'huile de fusel est **faible**. Une étude économique a permis de valider l'intérêt industriel de l'utilisation de l'acétate d'isoamyle pour de nouvelles formulations d'origine naturelle.

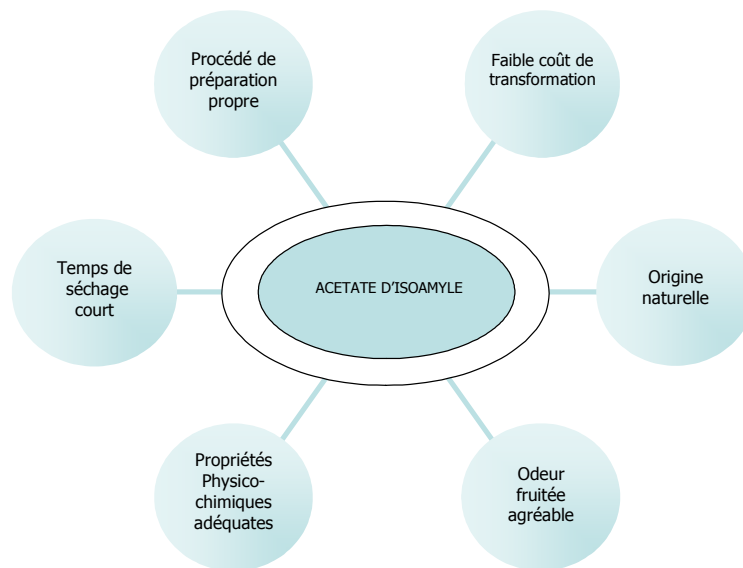


Figure 59 : Intérêts de l'utilisation de l'acétate d'isoamyle comme solvant pour vernis à ongles

***Chapitre III - Plastifiants d'origine
végétale***



1. Démarche de substitution des plastifiants

Après le développement de nouveaux solvants d'origine végétale, nous nous intéresserons dans ce chapitre au développement de nouvelles molécules plastifiantes de la nitrocellulose.

L'origine naturelle et la mise au point de procédés de transformation éco-compatibles restent une priorité pour la sélection de composés alternatifs.

1.1. Rôle des plastifiants dans une formulation

Rappelons les principales caractéristiques que doit posséder un vernis à ongles. On peut citer :

- l'absence d'irritation de la peau et des ongles,
- l'obtention d'un film homogène et brillant,
- un temps de séchage rapide,
- une application aisée,
- une bonne adhérence sur la surface de l'ongle,
- une certaine flexibilité du film,
- une bonne résistance aux chocs et aux frottements pour éviter les craquelures ou l'écaillement du film.

Pour répondre à ces deux derniers critères, les matières filmogènes usuelles, telle que la nitrocellulose, doivent être associées à d'autres composants³³⁵. En effet, un film de nitrocellulose pure serait extrêmement fragile et ductile.

Dans un vernis à ongles, ce sont les agents plastifiants qui permettent d'améliorer la flexibilité du film sans affaiblir sa résistance physique. Ces composés influent également sur d'autres caractéristiques de formulation telles que le temps de séchage, la viscosité du produit, ou la brillance. Les plastifiants sont donc des constituants indispensables dans les vernis à ongles, et leur teneur dans une composition de vernis représente 5% à 10%.

1.2. Plastifiants d'origine pétrochimique

Les plastifiants couramment utilisés dans l'industrie des vernis cosmétiques appartiennent aux familles de composés suivantes³³⁶ (Figure 60) :

- les phtalates comme le phtalate de dibutyle,
- les citrates comme l'acétyl citrate de tributyle,

- les esters de glycol comme l'ester de néopentylglycol ou de propylène glycol,
- le benzoate de glycérol,
- le camphre.

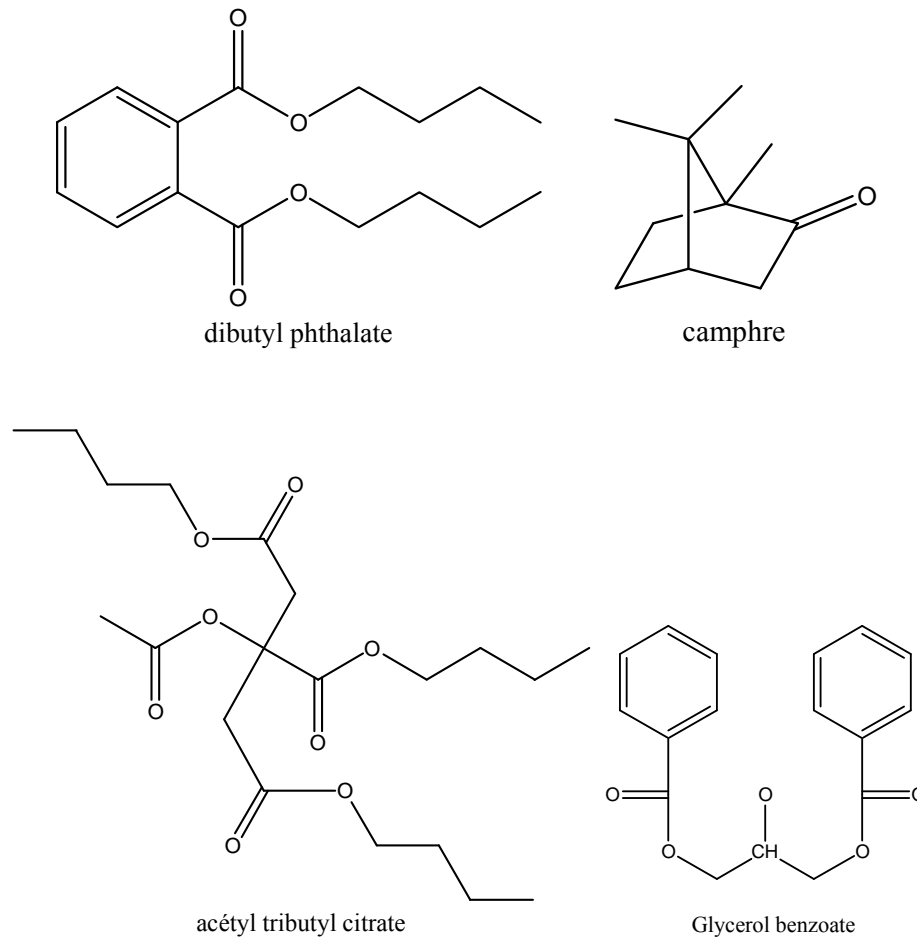


Figure 60 : Plastifiants couramment utilisés dans les vernis à ongles

Au cours des dernières années, la nature des molécules plastifiantes a évolué. Utilisé au début du XXème siècle, le camphre a été peu à peu éliminé des formulations en raison de sa nocivité et de sa volatilité qui modifie les caractéristiques du vernis dans le temps.

Il a été remplacé dans les années 80 par des phtalates, dont les propriétés physico-chimiques permettent d'atteindre un très bon effet plastifiant. Le dibutyl phtalate qui était utilisé dans la majorité des vernis à ongles a été progressivement retiré des formulations depuis sa classification en tant que produit CMR au début des années 2000³³⁷.

Par ailleurs, tout polymère pouvant être considéré comme une source de formol, tel que les résines polyuréthanes, ne peut plus être utilisé dans des vernis à ongles, encore une fois pour des raisons toxicologiques.

L'ensemble des restrictions législatives et recommandations gouvernementales a ainsi incité de nombreux fabricants à se tourner vers la recherche de nouveaux plastifiants de la nitrocellulose, moins dangereux pour la santé humaine mais présentant des propriétés adéquates. Les plastifiants de la nitrocellulose récemment brevetés sont les suivants :

- les adipates, le pentaérythrityl tetrabenzate, le 2,2,4-triméthyl-1,3-pentanediol diisobutyrate³³⁸ (TEVCO),
- le trioctyl trimelliate, le butylphthalimide, l'isopropylphthalimide, le benzyl benzoate, le dioctyl malate, le dioctyl sebacate³³⁹ (TEVCO),
- des huiles époxydées¹³⁰, des polyesters réticulés, des citrates fluorés³⁴⁰, des sulfonamides³⁴¹ (L'OREAL),
- un diester d'acide benzoïque³⁴² (FIABILA)
- les trioctanoate, triacétylricinoléate et tribenzoate de glycérol³⁴³ (Castrogiovanni *et coll.*)
- le diacétomonocaprylate, le diacétomonocaprinate, le diacétomonolaurate et le diacétomonooléate de glycérol³⁴⁴ (SHISEIDO)

Il est également possible d'utiliser les plastifiants en mélange afin de créer une synergie et optimiser les propriétés de la formulation. Par exemple, on peut citer un mélange de citrate et de toluène sulfonamide³⁴⁰, un mélange de sucrose benzoate et de sulfonamide³⁴⁵ ou enfin un mélange de sucrose acétate isobutyrate, de butyl benzylbenzoate et de tribenzoate de glycérol³⁴⁶.

Jusqu'à présent, de nombreux brevets ont été publiés à ce sujet mais peu de molécules ont connu des débouchés industriels pour des formulations commerciales.

Chez Durlin, le plastifiant employé est une molécule de synthèse, l'acétyl tributyl citrate. Cet ester de l'acide citrique rentre dans la composition de la majorité des vernis à ongles présents sur le marché. Le développement d'une nouvelle molécule, d'origine naturelle de surcroît, constituerait une innovation très intéressante pour DURLIN et permettrait de diversifier sa gamme de matières premières. De plus, le prix d'un plastifiant ayant un impact important sur le prix de revient d'une formulation, une molécule plus efficace permettrait de réduire la teneur en plastifiant et donc d'abaisser le coût imputable aux matières premières.

1.3. Identification des molécules cibles

Pour élaborer une stratégie de développement d'un nouvel agent plastifiant, nous avons adopté la même démarche que pour les solvants. Nous avons sélectionné plusieurs molécules d'origine naturelle appartenant à des familles de composés identifiés dans la littérature comme plastifiants potentiels de la nitrocellulose. Nous avons trouvé deux brevets sur les plastifiants à base de carbonates.

Un brevet de 1973 déposé par la SNPE revendique l'utilisation de carbonates linéaires à chaînes grasses dans des formulations nitrocellulosiques pour assurer la souplesse de films de vernis industriels³⁴⁷. Ces vernis étaient alors appliqués sur des machines-outils et conçus pour résister à des températures de travail élevées (160°C -200°C). Cependant, aucune étude ne s'est attachée à expliquer l'efficacité des carbonates à chaînes longues. Le second brevet mentionne, entre autres, le carbonate de propylène comme plastifiant de la nitrocellulose³⁴⁸.

Dès lors, nous nous sommes orientés vers la préparation de carbonates dont la chaîne alkyle est apportée par un alcool d'origine naturelle. Une étude d'antériorité a permis de montrer qu'aucun document ne revendique l'utilisation de carbonates comme plastifiant dans des compositions pour ongles.

Nous avons donc envisagé la préparation de deux carbonates linéaires et symétriques, le carbonate de diisoamyle et le carbonate de dilauryle, et d'un carbonate cyclique, le carbonate de glycérol. Chacune de ces molécules peut être obtenue par transcarbonatation du carbonate de diméthyle et d'un alcool d'origine naturelle:

- Le carbonate de diisoamyle à partir de l'alcool isoamylique : composant majoritaire de l'huile de fusel, résidu de la distillation du bioéthanol.
- Le carbonate de dilauryle à partir du dodécanol, issu de l'acide laurique, présent en grande quantité dans l'huile de coco.
- Le carbonate de glycérol à partir du glycérol, issu de l'hydrolyse ou de la transestérification des triglycérides.

La suite de ce chapitre présentera tout d'abord les matières premières sources des alcools utilisées, puis il s'articulera autour de la synthèse de ces carbonates selon des critères environnementaux, puis de la caractérisation de l'effet plastifiant de chacune des molécules.

2. Stratégies de développement d'agents plastifiants

2.1. Huiles végétales : source de carbone renouvelable

La production d'huiles végétales a considérablement augmenté au cours des dernières années et atteint désormais 80Mt/an contre 41Mt/an en 1989³⁴⁹. Parmi plus de 300 espèces de plantes adaptées à la production d'huile, seules une dizaine de variétés sont cultivées à grande échelle pour ce type d'utilisation. La répartition du marché est donnée sur la Figure 61.

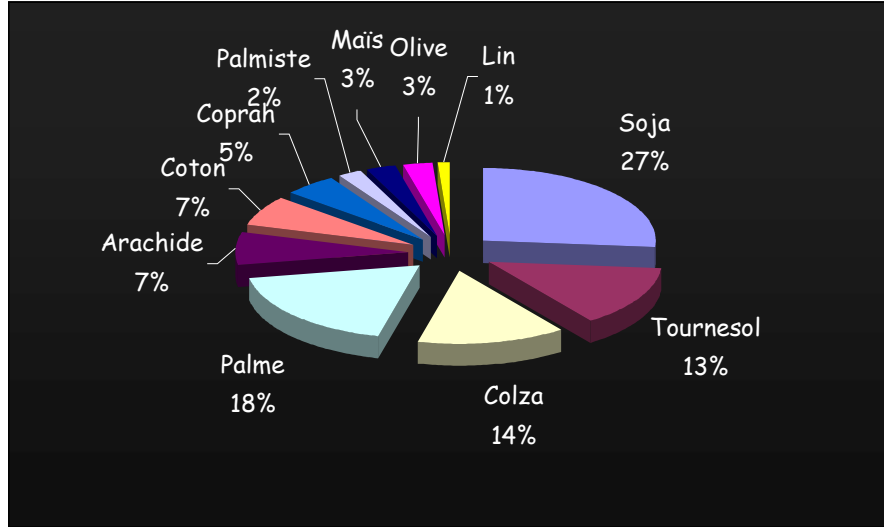


Figure 61 : Répartition de la production des principales huiles végétales³⁴⁹

Dans les plantes, l'huile est contenue dans la substance dure et ligneuse de la graine ou du noyau et se trouve enfermée dans les cellules oléifères sous forme de petites gouttes. Les huiles végétales contiennent environ 98% de triglycérides, dont l'hydrolyse conduit au glycérol et aux acides gras. Chaque huile est caractérisée par sa composition en différents acides gras, comme le présente le Tableau 50.

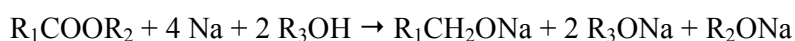
Acides gras		Palmiste	Coprah	Palme	Colza	Tournesol
Caprylique	C8:0	2-5%	6-10%	-	-	-
Caprique	C10:0	3-5%	6-10%	-	-	-
Laurique	C12:0	44-51%	39-54%	traces	-	-
Myristique	C14:0	15-17%	15-23	1-2%	0-1%	-
Palmitique	C16:0	7-10%	6-11%	43-46%	1-5%	5-7%
Stéarique	C18:0	2-3%	1-4%	4-6%	0,5-2%	4-6%
Oléique	C18:1	11-18%	4-11%	37-41%	50-65%	15-25%
Linoléique	C18:2	1-4%	1-2%	9-12%	15-30%	62-70%
Linoléique	C18:3	Traces	traces	traces	6-13%	<0,2%
Eicosénoïque	C20:1	-	-	-	1-3%	<0,5%

Tableau 50: Composition des huiles végétales³⁴⁹

La nature et les proportions de chacun des constituants d'un corps gras ont une influence sur ses propriétés physiques, sa réactivité chimique et son comportement physiologique. Pour la sélection d'un corps gras comme ingrédient de vernis à ongles, nous avons veillé à utiliser une structure et une longueur de chaîne adaptées à un milieu pour lequel la couleur revêt une importance toute particulière. En effet, les corps gras présentant une ou plusieurs insaturations peuvent s'oxyder très facilement sous l'action de la chaleur, de la lumière, ou de l'acidité induite par d'autres constituants présents dans le mélange. Pour ces raisons, nous avons choisi des alcools gras saturés comme matière première de la réaction de transcarbonatation.

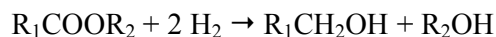
2.2. Préparation des alcools gras à partir des huiles végétales

Les corps gras, sous leur forme ester ou acide carboxylique, peuvent être réduits en alcools gras soit en présence de métaux alcalins, soit à l'aide d'un hydrure ou bien par hydrogénation. La réduction par les métaux alcalins constitue la méthode la plus ancienne pour conduire aux alcools gras par action de sodium sur les esters en présence d'un alcool. La réaction la plus efficace utilise le sodium dispersé dans le xylène³⁵⁰. Les réactifs sont introduits en quantités stœchiométriques, selon l'équation :



Il est clair qu'un tel procédé ne répond pas aux critères de la chimie verte, du fait de la délicate manipulation du sodium métallique, et de la formation de produits secondaires (sels métalliques) constituant un déchet très coûteux à retraiter.

De façon alternative, de nouveaux procédés plus propres ont été développés, tels que l'hydrogénation catalytique sous pression qui permet la réduction de corps gras avec une grande économie d'atomes et un facteur d'impact environnemental très bas.



Le mécanisme de la réduction catalytique implique la formation transitoire d'un hydrure métallique qui s'additionne sur le groupement carbonyle. La barrière d'activation élevée de la réaction impose des conditions réactionnelles relativement contraignantes, à savoir :

- une température comprise entre 150 et 400°C,
- une pression comprise entre 100 et 350 bars,
- un catalyseur sélectif vis-à-vis des doubles liaisons,
- et une proportion importante de catalyseur métallique : 2 à 5% en masse par rapport au substrat.

Ces conditions opératoires conduisent à la formation de sous-produits, notamment d'esters, par le biais d'une réaction secondaire de transestérification. Ce procédé n'est pas non plus optimal sur le plan environnemental car les catalyseurs utilisés tels que le cadmium³⁵¹ ou le chrome³⁵² sont souvent très polluants. De nouvelles voies de réduction sont en cours de développement à l'échelle laboratoire, comme l'utilisation de fluides supercritiques comme solvant^{353, 354} ou de catalyseurs métalliques peu toxiques^{355, 356}.

2.3. L'alcool laurique en tant que matière première

La disponibilité de la ressource végétale, son prix et ses caractéristiques physico-chimiques nous ont conduits à sélectionner l'alcool laurique comme une matière première de référence. Cet alcool, également appelé dodécanol, possède une chaîne grasse courte de 12 atomes de carbones sans aucune insaturation. Il est obtenu par réduction de l'acide laurique. Comme le montre le Tableau 50, les huiles de coprah (noix de coco) et de palmiste comportent une forte proportion d'acide laurique. La production mondiale d'huile de noix de coco a atteint 3.28 millions de tonnes en 2006. L'huile de palmiste, extraite du noyau de la

palme, offre une alternative économique à l'huile de coco. Sa production s'élevait à 4.20 millions de tonnes en 2006 (source : Oil World)

Les corps gras en C_{12} sont très utilisés dans les industries cosmétiques et des détergents en tant qu'agent tensioactif sous leur forme sulfonate (RSO_3^-), sulfate ($ROSO_3^-$), ou phosphate³⁵⁷. Sous leur forme amide ou ester^{358, 359}, ils possèdent des propriétés lubrifiantes recherchées.

Lorsqu'elles sont couplées avec des anhydrides phtaliques ou trimellitiques, les chaînes grasses servent de résine alkyde ou de plastifiant dans les revêtements³⁶⁰⁻³⁶².

2.4. Le Glycérol comme matière première

2.4.1. Origine du Glycérol

Le glycérol ou propane-1,2,3-triol a été isolé pour la première fois par le chimiste Suédois C.W. Scheele en 1783 en faisant bouillir de l'huile d'olive avec de l'oxyde de plomb. En 1823, le chimiste français Eugène Chevreul démontre que les corps gras sont formés d'une combinaison entre le glycérol et des acides gras. Encore désigné sous le nom de glycérine, ce polyol n'a cessé de prendre une place de plus en plus importante dans l'industrie chimique, à tel point que l'on considère aujourd'hui la demande en glycérol comme un reflet de la santé de la chimie à travers le monde. Le mot glycérol signifie « doux » en grec.

Historiquement, le glycérol était utilisé dans la fabrication des bougies et provenait à l'époque de la graisse animale. Suite à la décadence du marché des huiles de l'après-guerre, la production industrielle de glycérol libre par voie pétrochimique se développe. Le glycérol synthétique est produit à partir du propylène, via l'épichlorhydrine (procédé Dow Chemical), l'alcool allylique (Procédé Shell) ou le glycidaldéhyde. Actuellement, le glycérol est essentiellement d'origine naturelle, obtenu à partir des triglycérides (huiles végétales), selon trois méthodes résumées sur la Figure 62:

- la transestérification mise en œuvre par exemple dans le processus de fabrication de biocarburants ou biodiesels,
- l'hydrolyse, méthode industrielle de préparation des acides gras,
- la saponification, méthode d'obtention des savons.

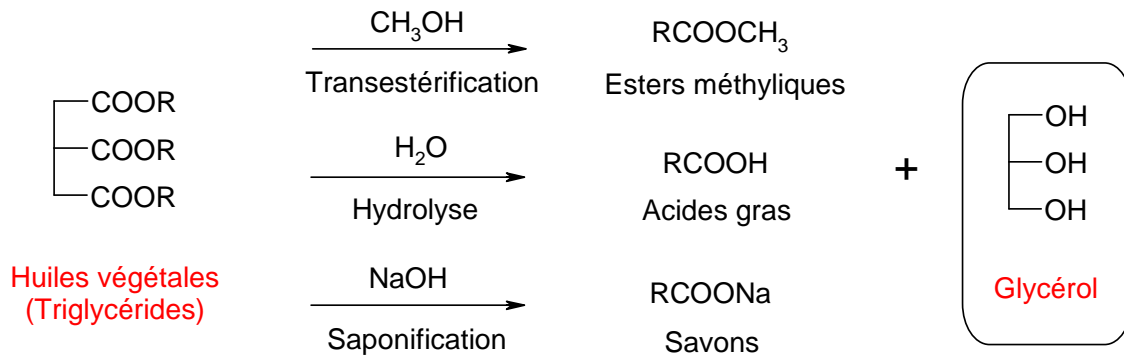


Figure 62 : Voies naturelles d'obtention du glycérol

Depuis une dizaine d'années, avec le nouvel essor des huiles végétales, la production mondiale de glycérol est assurée en majeure partie par l'hydrolyse des huiles végétales qui conduit aux acides gras et au glycérol (Tableau 51, Figure 63).

Origine du Glycérol	Pétrochimique	Végétale
1967	60%	40%
1977	50%	50%
1997	20%	80%
2007	< 5%	> 95%

Tableau 51 : Répartition de la production mondiale du Glycérol

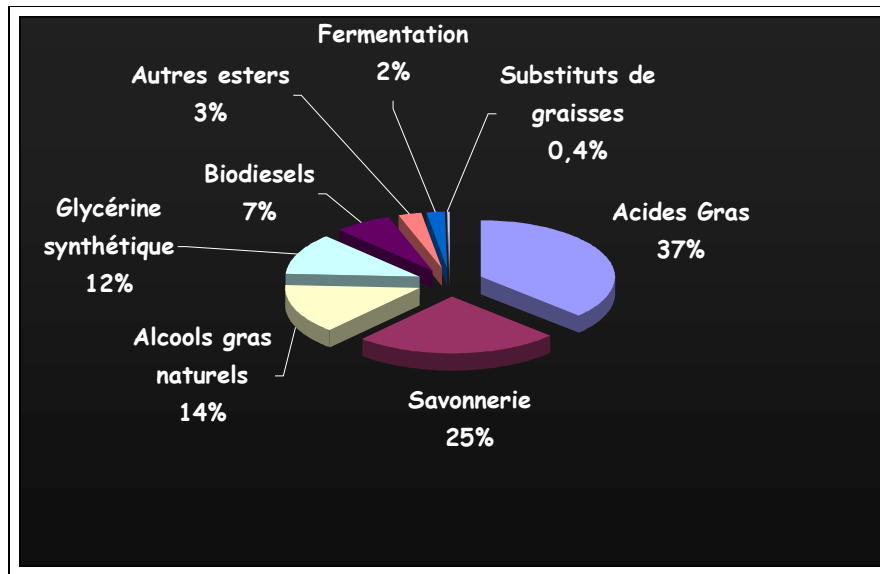


Figure 63 : Sources de production du glycérol

Depuis 1992, la production mondiale de glycérol ne cesse d'augmenter. Cette croissance est principalement liée à l'utilisation d'alcools et d'acides gras dans le secteur de la détergence et à l'évolution rapide de la filière des biocarburants, notamment sur le marché européen. En effet, la production de biodiesel génère du glycérol comme co-produit. L'ajout de 100 kg de méthanol à une tonne d'huile semi-raffinée permet d'obtenir une tonne de diester et 100 kg de glycérine végétale en tant que sous-produit. La principale conséquence de cette évolution est une diminution du prix du glycérol, qui a ainsi été divisé par deux en moins d'une décennie (Figure 64).

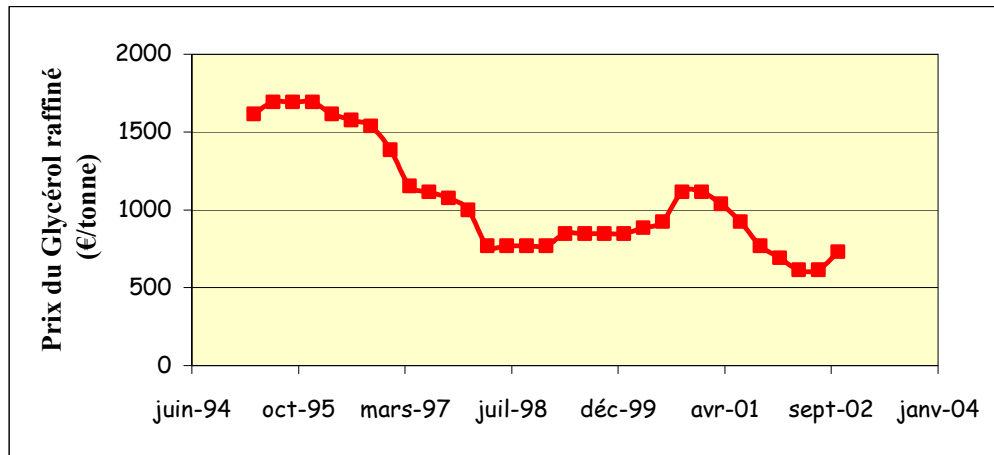


Figure 64 : Evolution du prix du glycérol raffiné (source : Ministère de l'Industrie)

Le marché français est révélateur de cette situation. En 2005, la proportion de biocarburants s'élevait à 1,5% de la consommation totale de carburants en France. L'objectif national étant d'atteindre un taux d'incorporation de 5,75% d'ici 2010, l'état devra tripler sa production de biocarburants (éthanol ou diester).

La situation française reflète une tendance planétaire. La Figure 65 établie par Procter & Gamble montre les prévisions de croissance de la production mondiale de glycérol. Celle-ci devrait encore augmenter de près de 30% en 5 ans pour atteindre un volume de 1,2 millions de tonnes en 2010. Ainsi cette évolution devrait avoir pour conséquence une poursuite de la baisse du coût de glycérol, la demande étant inférieure à l'offre.

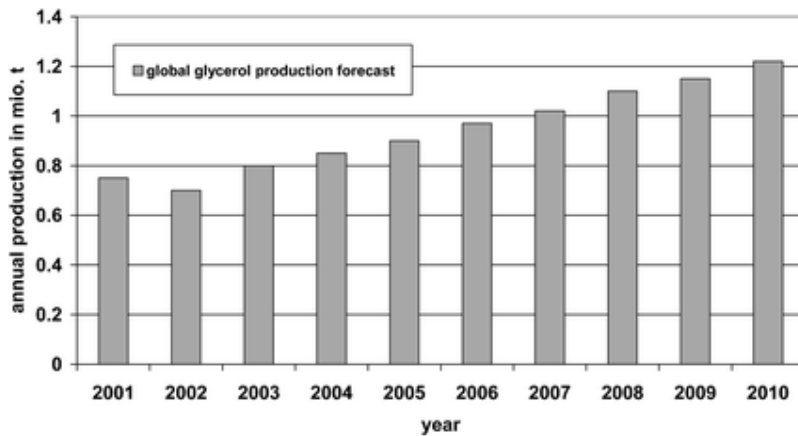


Figure 65 : Prévisions de la production mondiale de glycérol (source : Procter & Gamble)

2.4.2. Applications et débouchés

Pour conserver un prix de marché suffisant, l'augmentation de la production de biodiesel devrait s'accompagner du développement d'une chimie du glycérol³⁶³. Il existe ainsi un potentiel énorme pour développer de nouveaux procédés à partir du glycérol, tirant avantage de sa structure unique et de ses propriétés (Figure 66). Le glycérol est en effet un composé non toxique, comestible et biodégradable.

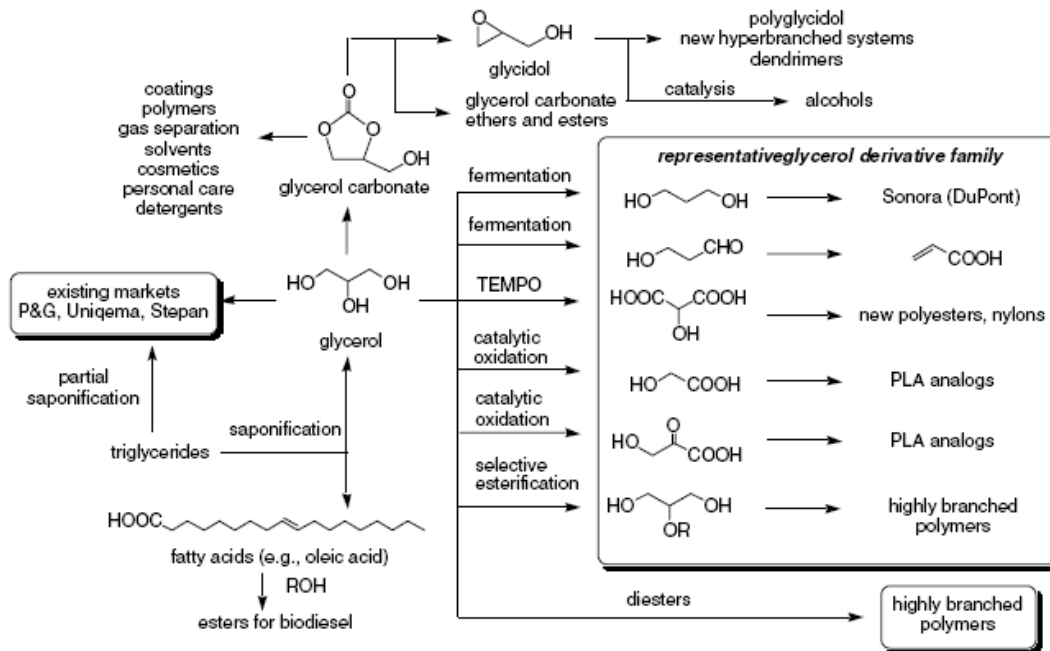


Figure 66: Voies de valorisation possibles du glycérol (source : US Renewable Energy Laboratory³⁶⁴)

Les domaines d'utilisation du glycérol sont aussi variés que les industries de l'agroalimentaire, la cosmétique, la pharmacie, le tabac, les explosifs et les résines alkydes (Tableau 52). Les propriétés émoullientes et hydratantes du glycérol sont très appréciées dans l'industrie cosmétique qui par ailleurs transforme le glycérol en produits à forte valeur ajoutée (monoglycérides, céramides).

	USA	Europe	Japon	Total
Capacité annuelle	169	315	59	543
Production	159	247	53	459
Consommation				
Produits d'hygiène	75	46	15.5	136.5
Produits pharmaceutiques	14	24	23	61
Alimentaire	42	27	-	69
Polyols Polyéthers	17	33	6	56
Tabac	22	15	5	42
Résines Alkydes	6	17	7.5	30.5
Autres	13	79	29	121

Tableau 52 : Production, Consommation et Utilisations du glycérol en 2001 (en milliers de tonnes, source : Chemical Economics Handbook³⁶⁵)

Finalement, les matières premières renouvelables sélectionnées sont accessibles à coût modéré et méritent d'être davantage valorisées. Le développement de nouveaux produits d'origine végétale, ou bioproduits, représente donc une thématique de recherche prometteuse, d'un point de vue scientifique et industriel.

3. Etude bibliographique des voies de synthèse d'un carbonate organique

3.1.1. Préparation des carbonates de dialkyle

Le procédé de carbonatation des alcools a déjà été étudié pour préparer le carbonate de méthyle et d'isoamyle dans le chapitre II consacré aux solvants. Nous avons en effet démontré que la catalyse basique en phase hétérogène était une voie synthèse très efficace pour réaliser la transestérification de carbonate de diméthyle par l'alcool isoamylique. Cependant, une adaptation des conditions opératoires est nécessaire pour former sélectivement le carbonate symétrique selon un processus de double méthoxycarbonylation.

3.1.2. Préparation du carbonate de glycérol

a) Structure chimique

La structure du carbonate de glycérol présente un groupement hydroxy libre qui participe à la formation de liaisons hydrogènes intramoléculaires (Figure 67). Cette particularité lui confère un point d'ébullition élevé (125°C sous 0.1 mmHg) ainsi que des propriétés chimiques différentes de celle des autres carbonates cycliques tels que le carbonate de propylène et le carbonate de butylène, notamment sur le plan de la miscibilité avec les solvants organiques (Tableau 53).

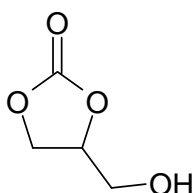


Figure 67 : Structure chimique du carbonate de glycérol ou 4-hydroxyméthyl-1,3-dioxolan-2-one

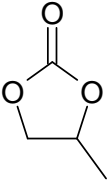
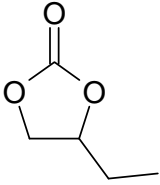
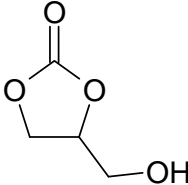
Structure			
Nom	Carbonate de propylène	Carbonate de butylène	Carbonate de glycérol
Viscosité ³⁶⁶ (cp, 25°C)	2.5	2.8	85.1
Constante diélectrique ³⁶⁷ (25°C)	65.5	56.1	109.7
Solubilité dans l'eau (w%)	25	7	100
Point éclair (°C)	135	121	> 200
Point d'ébullition ³⁶⁸ (°C)	242	244	125 à 0.1 mmHg

Tableau 53 : Comparaison des propriétés physico-chimiques des carbonates cycliques

b) *Etat de l'art*

La formation du carbonate de glycérol implique un processus intramoléculaire pour la seconde méthoxycarbonylation. Il existe peu de publications faisant référence à la synthèse du carbonate de glycérol³⁶⁹. En revanche, il existe plusieurs brevets proposant des procédés de synthèse peu attrayants.

La première publication d'un procédé de préparation du carbonate de glycérol remonte à 1935, avec le phosgène comme source de fonction carbonate³⁷⁰. En 1952, Bruson *et coll.* suivent la réaction entre le carbonate d'éthylène et le glycérol sous pression réduite et à température élevée^{371, 372}. Ils n'isolent pas le carbonate de glycérol et forment directement le glycidol. Le premier procédé véritablement industrialisable est décrit par Bell *et coll.* en 1959. Ils mélangent le carbonate d'éthylène avec le glycérol en présence de soude pour former du carbonate de glycérol et de l'éthylène glycol, avec un très bon rendement¹⁹⁵. La difficulté réside dans la purification du milieu réactionnel. Isoler le carbonate avec une pureté de 97% nécessite plusieurs étapes : neutralisation du catalyseur, élimination des sels générés, et distillation fractionnée à très faible pression. De façon similaire, Sugita *et coll.* ont catalysé la même réaction par des oxydes métalliques (Al, Mg et Ti) et isolé le carbonate de glycérol avec un rendement de 90%³⁷³.

Une voie de carbonylation oxydante de la glycérine par le monoxyde de carbone a été décrite et permet d'aboutir à un rendement de 47%³⁷⁴. Le traitement de l'épichloridrine par un carbonate inorganique de type NaHCO_3 en présence d'un catalyseur basique permet également de former le carbonate de glycérol avec un rendement de 87% et une pureté de 92%³⁷⁵.

La recherche de procédés industrialisables s'est intensifiée ces dernières années, notamment sous l'impulsion de Mouloungui *et coll.* qui ont proposé plusieurs voies de synthèses originales, par exemple par réaction des carbonates cycliques avec le glycérol en présence de supports catalytiques tels que des zéolites ou des résines échangeuses d'anions^{376, 377}. L'emploi du même type de catalyseur permet de réussir la carbonatation du glycérol en milieu CO_2 supercritique³⁷⁸. Le carbonate de glycérol peut également être obtenu selon un procédé propre par réaction entre l'urée et le glycérol en présence d'un catalyseur solide tels que des sels métalliques présentant des sites acides de Lewis³⁷⁹.

Ube Industries a développé en 2001 un procédé de production permettant d'obtenir du carbonate de glycérol avec une grande pureté, à partir du carbonate de diméthyle et de glycérol en présence de K_2CO_3 ³⁸⁰. Cependant une étape de purification par distillation sur

film mince est nécessaire pour atteindre plus de 98% de pureté, réduisant le rendement global de la réaction à 5,6%. Il convient de noter que ce procédé a débouché sur la commercialisation du produit.

Enfin, un procédé performant à l'échelle laboratoire a été décrit en 2005 par Rokicki *et coll.* Le carbonate de glycérol est obtenu en faisant réagir du diméthyl carbonate sur le glycérol en présence de carbonate de potassium comme catalyseur³⁶⁹. Les conditions employées sont douces (3h à 75°C) et permettent de former le produit désiré avec un très bon rendement (97%).

Le Tableau 54 résume l'ensemble des voies de synthèse du carbonate de glycérol décrites dans la littérature.

Procédé	Agent de carbonatation	Réactif	Catalyseur	Rendement	Pureté du produit isolé
Vator ³⁷⁰	Phosgène	Glycérol	Pyridine	ND	Non isolé
Bruson ^{371, 372}	Carbonate d'éthylène	Glycérol	-	ND	Non isolé
Bell ¹⁹⁵	Carbonate d'éthylène	Glycérol	NaOH	ND	97%
Sugita ³⁷³	Carbonate d'éthylène	Glycérol	Al ₂ O ₃	100%	Non isolé
Kawabata ³⁰⁷	Phosgène	Glycérol	Pyridine	83%	85%
Grey ³⁸¹	Diméthyl Carbonate	Glycérol	TBAB	92%	Non isolé
Teles ³⁷⁴	CO ₂ , O ₂	Glycérol	CuCl	47%	Non isolé
Kanetani ³⁷⁵	NaHCO ₃	Epichlorhydrine	Et ₃ N	87%	92%
Mouloungui ^{376, 377}	Carbonate d'éthylène	Glycérol	Amberlyst A26 (HCO ₃ ⁻)	88%	Non isolé
Vieville ³⁷⁸	CO ₂ supercritique	Glycérol	Zéolite 13X	25%	Non isolé
Claude ³⁷⁹	Urée	Glycérol	MnSO ₄	61%	Non isolé
Okutsu ³⁸²	Urée	Glycérol	MnSO ₄	66%	Non isolé
Yoo ³⁸³	Urée	Glycérol	ZnSO ₄	86%	Non isolé
Hirotsu ³⁸⁰	Carbonate d'alkylène	Glycérol	K ₂ CO ₃	ND	ND
Hirotsu ³⁸⁰	Diméthyl Carbonate	Glycérol	K ₂ CO ₃	5.6%	98.3%
Rokicki ³⁶⁹	Dimethyl Carbonate	Glycérol	K ₂ CO ₃	97%	97%

TBAB = tétra-n-butylammonium bromide

ND = non déterminé

Tableau 54 : Voies de préparation du carbonate de glycérol

Réaction ^a	Catalyseur ^b	T °C	Stœchiométrie DMC/ROH	Elimination continue de MeOH	Taux de conversion (%)	Sélectivité (%)	Rendement (%)
1	K ₂ CO ₃	90	1/2,5	non	50	51	25
2	K ₂ CO ₃	90	1/3	non	55	56	31
3	K ₂ CO ₃	90	1/5	non	64	69	44
4	K ₂ CO ₃	130	1/5	non	65	71	46
5 ^c	NaOH	130	1/5	non	48	47	22
6	K ₂ CO ₃	130	1/3	oui	67	89	60
7	K ₂ CO ₃	130	1/5	oui	76	99	75

^a Durée de la réaction : 1h. ^b Catalyseur : 1 % massique par rapport au DMC. ^c Dissolution du catalyseur à chaud

Tableau 55 : Formation du carbonate de diisoamyle en fonction du catalyseur, de la température et de la stœchiométrie

Il apparaît donc indispensable d'éliminer le méthanol formé pour déplacer les équilibres de la réaction. Cependant, le méthanol forme avec le DMC un azéotrope à 63.5°C de composition massique MeOH / DMC égale à 70/30. La distillation du méthanol entraîne ainsi une perte du réactif en défaut, le DMC. Une diminution du rendement théorique est donc inéluctable.

Pour pallier cet inconvénient, l'ajout d'un agent azéotropique peut être envisagé. L'utilisation d'un tiers solvant tel que l'heptane permet de former un azéotrope méthanol/heptane dont le point d'ébullition est plus bas que celui de l'azéotrope MeOH/DMC, et donc éviter de perdre du DMC tout en déplaçant l'équilibre de la réaction.

Cependant, l'utilisation d'un solvant annexe n'est pas favorable à une simplification du procédé et augmente les rejets. De façon générale, l'emploi d'un solvant annexe est peu compatible avec le respect des critères de la chimie verte.

En revanche, étant donné le prix relativement élevé du DMC (par rapport à l'heptane) et l'impossibilité de recycler le mélange MeOH / DMC, la technique du tiers solvant reste une solution envisageable pour améliorer la rentabilité économique de la réaction à l'échelle industrielle.

4.1.2. Effet de la nature du catalyseur

La synthèse du carbonate de méthyle et d'isoamyle décrite dans le chapitre II montre que deux types de catalyse hétérogène étaient possibles pour assurer la carbonatation de l'alcool, avec NaOH ou K₂CO₃.

Ici, pour la préparation du carbonate de diisoamyle, l'essai n°5 du Tableau 55 nous montre que NaOH n'est pas adapté pour cette réaction. Il se solubilise dans le milieu réactionnel au delà de 80°C et entraîne une perte significative de rendement. Le choix du catalyseur portera donc sur le carbonate de potassium, qui constitue le meilleur compromis efficacité/toxicité/coût.

4.1.3. Effet de la température de la réaction

Les réactions 1 à 7 ont été réalisées dans des conditions de température qui assurent la formation du produit désiré par un mécanisme de méthoxycarbonylation de type B_{AC}2. L'alcoolate réalise une substitution nucléophile sur la fonction carbonyle et entraîne l'élimination du groupement méthanoate. On observe également une légère amélioration du taux de conversion lorsque la température du milieu réactionnel augmente de 90 à 130°C (réactions 3 et 4). Dans ces conditions, on travaille non plus à reflux de DMC, mais à reflux d'un mélange d'alcool isoamylique et de DMC qui n'a pas encore réagi. Cette augmentation de la température permet d'améliorer significativement la conversion du DMC tout en conservant le même mécanisme réactionnel. Au delà de cette température, on pourrait observer un mécanisme de méthylation type B_{AL}2 qui conduirait à la formation d'un éther³²⁹.

4.1.4. Traitement du milieu réactionnel

Seules deux opérations sont nécessaires pour traiter le milieu réactionnel : une filtration du catalyseur solide suivie d'une distillation réalisée à pression atmosphérique. Dans ces conditions, le carbonate de diisoamyle est récupéré en pied de colonne (point d'ébullition: 237°C sous 1 atm). Les fractions collectées sont données dans le Tableau 56.

Fraction	Température	Composition (Pureté)	Etat
1	63.5°C	Méthanol : DMC (70 : 30)	Difficile à purifier → déchet
2	132-134°C	Alcool isoamylique (98%)	Recyclable
3	136°C	Isoamyl carbonate : Alcool isoamylique (80 : 20)	Très faible quantité → déchet
Bouilleur		Diisoamyl Carbonate (98%)	Légèrement coloré

Tableau 56 : Fractions collectées lors de la distillation du milieu réactionnel à pression atmosphérique

Une purification efficace du produit nécessiterait une distillation supplémentaire sous pression réduite afin d'obtenir un carbonate parfaitement incolore et de pureté supérieure à 98%.

4.2. Synthèse du carbonate de dilauryle

Pour la synthèse du carbonate de dilauryle, nous pouvons mettre en œuvre la méthode de transcarbonatation utilisée pour la préparation du carbonate de diisoamyle⁵³ (Figure 69). Elle a en outre déjà été décrite dans la littérature par Romano *et coll.*, où des conditions similaires aux nôtres sont employées⁵⁰. Cette molécule n'étant pas commerciale, sa synthèse a été réalisée dans l'unique but de tester son efficacité en tant que plastifiant.

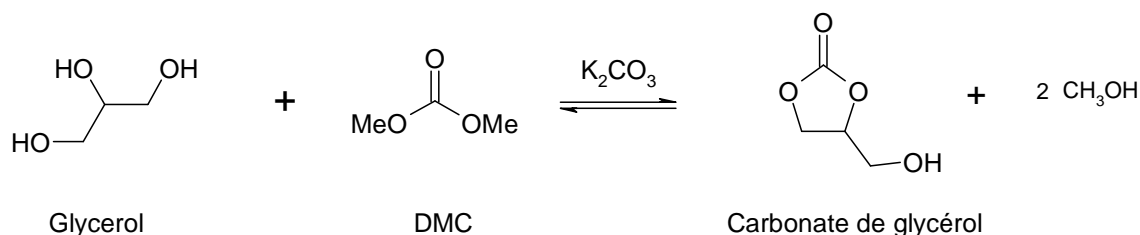


Figure 70 : Schéma réactionnel de la synthèse du carbonate de glycérol

La réaction sera catalysée par le carbonate de potassium car ce dernier s'est révélé efficace pour catalyser l'ensemble des procédés de méthoxycarbonylation.

Nous fixerons une température de consigne de 90°C, qui correspond au point d'ébullition du DMC. Cependant, la formation de méthanol en cours de réaction entraînera une diminution de la température de reflux. La température atteinte (75°C) correspond au point de bulle d'un mélange binaire MeOH/DMC dont la composition est celle du milieu réactionnel.

Ce mode opératoire répond aux exigences de la chimie verte qui restent le principal référentiel pour évaluer un procédé. Dans le cas présent, aucun solvant annexe n'est mis en œuvre, l'excès de DMC étant suffisant pour promouvoir une diffusion efficace des sites réactifs au sein du milieu réactionnel. En outre, aucun réactif ni catalyseur utilisé ne présente de risque notoire pour la santé humaine. Les seules pertes obtenues sur l'ensemble du procédé correspondent à l'azéotrope MeOH/DMC, qui ne peut être recyclé.

Pour déterminer le rendement de la réaction, nous avons utilisé une méthode de dosage du carbonate de glycérol par HPLC établie par Pelet *et coll.* au Laboratoire de Chimie Agro-Industrielle³⁸⁵. La colonne employée est ionique de type Car-H. L'éluant utilisé est de l'acide sulfurique à 4.10⁻³ N avec un débit de 0.8 ml/min. Le suivi de la réaction ne peut être réalisé par chromatographie en phase gazeuse. Il est en effet reporté dans la littérature que le carbonate de glycérol n'est pas stable à haute température³⁷⁷. Il commence en effet à se décomposer dès 160°C.

Les essais pour évaluer l'influence de la stœchiométrie, de la quantité de catalyseur et de la durée de réaction sont détaillés dans le Tableau 57.

Essai n°	K ₂ CO ₃ (% massique / DMC)	Durée de réaction (h)	Stœchiométrie Glycérol : DMC	Sélectivité (%)	Rendement (%)
1	5	4	1 : 1	100	77
2	5	4	1 : 3	100	96
3	5	3	1 : 3	100	97
4	1	2	1 : 3	100	98
5	0.1	2	1 : 3	100	99

Tableau 57 : Influence des conditions opératoires sur la formation du carbonate de glycérol

Les différents essais effectués avec un excès de DMC conduisent à un rendement de plus de 95% en carbonate de glycérol. La sélectivité de la réaction est en outre totale puisqu'on n'observe pas d'intermédiaire réactionnel issu de la mono-transestérification du DMC (Figure 71). Ces résultats permettent de vérifier que le premier équilibre constitue l'étape limitante de la réaction et que la seconde étape peut être assimilée à une réaction totale.

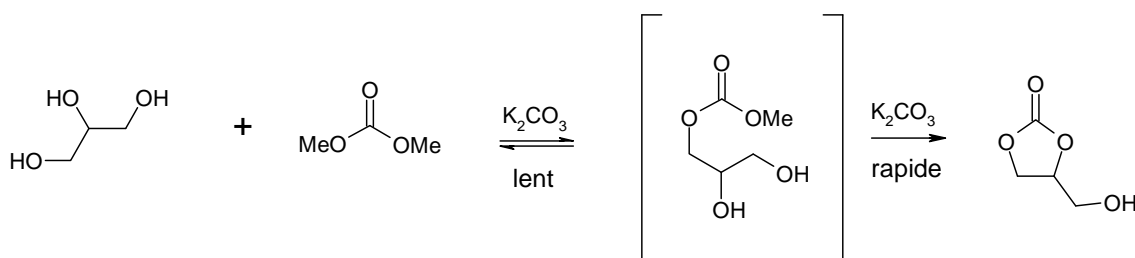


Figure 71 : Suivi réactionnel envisagé pour la carbonation du glycérol

Les résultats du Tableau 57 montrent qu'une réduction de la durée de la réaction et de la quantité de catalyseur ne pénalise pas la conversion du glycérol en carbonate de glycérol. Les conditions de l'essai n°5 seront donc privilégiées pour travailler en catalyse homogène. Il est important de noter qu'on n'observe pas de formation de polycarbonate de glycérol. En revanche, K₂CO₃ présente l'inconvénient d'être soluble dans le milieu réactionnel, ce qui rend d'autant plus difficile sa séparation en fin de réaction.

b) *Purification du milieu réactionnel*

K_2CO_3 étant soluble dans le milieu réactionnel, deux méthodes de séparation ont alors été envisagées : l'extraction solide/liquide et la filtration chimique.

La première technique consiste à ajouter un solvant polaire, pour assurer sa solubilité dans le carbonate de glycérol, et peu hydrophile, pour permettre la précipitation du K_2CO_3 . L'acétone permet de faire précipiter efficacement le catalyseur. L'utilisation d'acétone anhydre est en revanche indispensable pour éviter d'avoir à sécher le milieu réactionnel sur $MgSO_4$.

Malgré la simplicité de cette méthode à l'échelle du laboratoire, elle s'avère difficilement transposable à plus grande échelle, du fait des nombreuses étapes qu'elle engendre : ajout de solvant, filtration physique du catalyseur, évaporation, et éventuellement séchage sur tamis moléculaire.

La seconde solution envisagée est inspirée des travaux de Rokicki *et coll.*³⁶⁹. Il s'agit d'une filtration chimique réalisée par une résine échangeuse de cations : Amberlite® 120. Il s'agit d'une résine arylsulfonamide greffée avec des ions Na^+ . Lors de la filtration (ou percolation) les cations K^+ viennent se fixer sur la résine et libèrent des ions Na^+ . En toute logique, on devrait former du Na_2CO_3 , insoluble à froid et à chaud dans le carbonate de glycérol. Cependant, cette méthode n'a pas permis d'isoler le carbonate de sodium sous forme de précipité.

c) *Résultats*

Nous avons donc mis en œuvre la première méthode dans laquelle le catalyseur est précipité par ajout d'acétone anhydre au milieu réactionnel, puis séparé par filtration sur Büchner. L'excès de DMC, le méthanol formé et l'acétone sont évaporés sous pression réduite. Le rendement de la réaction, qui correspond à la pureté du carbonate de glycérol est déterminé par HPLC et atteint 99,3% (Figure 72). Le glycérol non converti représente les 0.7% d'impureté. L'intérêt de ce protocole est de s'affranchir de toute étape de distillation du glycérol.

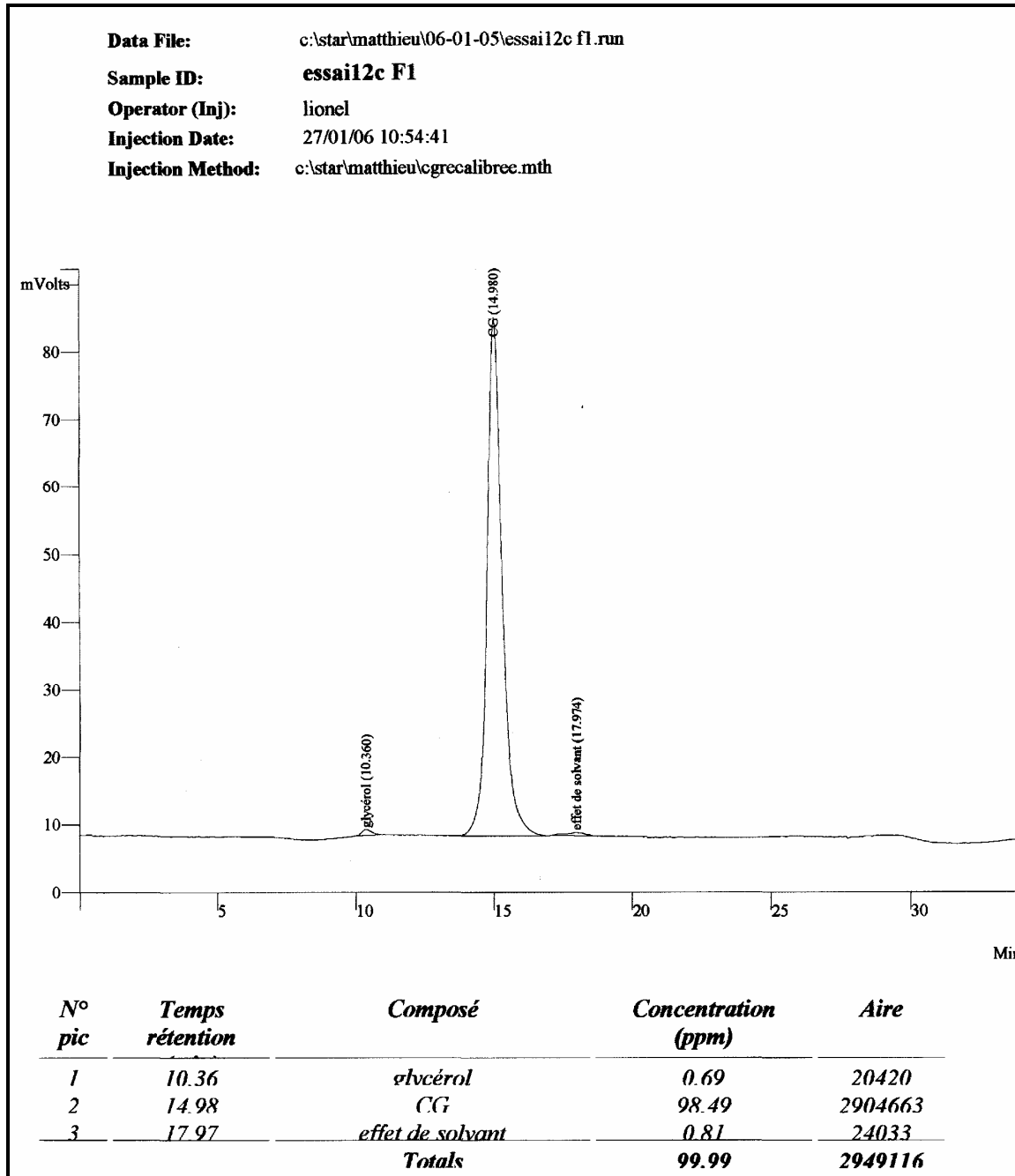


Figure 72 : Chromatogramme HPLC du carbonate de glycérol obtenu

Nous avons vu que l'utilisation de K_2CO_3 en catalyse homogène rajoute une étape de traitement comme une précipitation du catalyseur par un tiers solvant. Si cette opération supplémentaire est gérable à l'échelle du laboratoire, elle suppose un surcoût important qui pourrait être un frein à un transfert d'échelle. Nous avons donc entrepris de rechercher des conditions opératoires pour travailler en catalyse hétérogène.

4.3.1. Procédé par catalyse hétérogène

Le respect de critères de la chimie verte implique une préférence pour les catalyses hétérogènes qui facilitent le retraitement du milieu en vue d'un passage à plus grande échelle. Des essais ont montré que le carbonate de sodium (Na_2CO_3) n'est pas soluble à chaud dans un milieu composé de DMC, glycérol et carbonate de glycérol. Cette base apparaît donc être un catalyseur adapté pour optimiser la réaction en catalyse hétérogène.

Les critères de la chimie verte et les contraintes économiques ont également conduit à minimiser la teneur en carbonate de sodium pour atteindre 0.1 % molaire par rapport au DMC.

Le carbonate de diméthyle (45 g, 0,5 mol), le glycérol (15,336 g, 0,167 mol) et le catalyseur Na_2CO_3 (0.053 g, 5.10^{-4} mol) sont introduits simultanément dans un ballon tricol de 250 mL équipé d'un réfrigérant, d'une sonde de température et d'un système d'agitation mécanique. Le mélange est placé sous agitation et chauffé à reflux (75°C). La réaction se déroule selon un processus de catalyse hétérogène.

Après 2h de reflux, le taux de conversion du glycérol, mesuré par HPLC, atteint 98%. Après refroidissement du milieu réactionnel, le catalyseur est séparé par filtration sur Büchner et l'excès de diméthyl carbonate et le méthanol formé sont distillés à pression atmosphérique. Le carbonate de glycérol est obtenu sous la forme d'un liquide visqueux incolore (19,7g) avec une pureté de 98%.

Fraction	Température	Composition (Pureté)	Etat
1	63.5°C	Méthanol : DMC (70 : 30)	Difficile à purifier → déchet
2	90°C	DMC (98%)	Recyclable
Bouilleur	Non distillé	Carbonate de Glycérol (98%)	Incolore Impureté : Glycérol < 2%

Tableau 58 : Composition des fractions collectées

Après avoir procédé à une optimisation par étape de la synthèse du carbonate de glycérol, nous aboutissons à un procédé original, dont la transposition à plus grande échelle présente un intérêt certain.

En effet, la voie de synthèse développée présente plusieurs atouts comparés aux procédés industriels existants (Tableau 59). Elle permet de préparer du carbonate de glycérol très pur avec un rendement élevé, en s'affranchissant d'une délicate étape de distillation du carbonate. En outre, le procédé développé ne requiert pas d'opération de lavage pour éliminer le catalyseur.

Le procédé Ube reflète la difficulté de séparer le carbonate de glycérol et le glycérol par distillation due à la faible différence de volatilité entre les deux molécules. Dans ce cas, pour obtenir une pureté de 98% par distillation sur film mince, le rendement global en carbonate de glycérol n'atteint que 5.6%.

Fabricant	Méthode (Catalyseur)	Brevets	Pureté Obtenue	Prix de vente
Huntsman (USA)	Avec le DMC	COGNIS	91%	6800 €/T
Ube (Japon)	Diméthyl Carbonate + Glycérol (K ₂ CO ₃) Evaporation sur film mince	JP 2001172277	98% ^a	Non renseigné
Novance (France)	Urée + Glycérol (ZnSO ₄) Purification par distillation	EP 955298 US 6025504	85%	15000 €/T

^a Pureté mentionnée sur le brevet, obtenue à l'échelle labo. Rendement global de la réaction : 5.6%.

Tableau 59 : Procédés industriels de préparation de carbonate de glycérol

Ainsi, le procédé développé innove en proposant une alternative très intéressante aux différents procédés de préparation industrielle du carbonate de glycérol. Aujourd'hui, il existe une demande mondiale croissante pour cette molécule et seuls trois fournisseurs sont capables de la produire, avec un degré de pureté relativement faible. Les avantages apportés par ce nouveau procédé sont résumés dans le Tableau 60.

Avantage	Impact
Innocuité des réactifs	Sanitaire et environnemental
Catalyseur peu coûteux et non toxique	Procédés plus sûrs Aucune trace de métaux lourds
Elimination du catalyseur par filtration physique	Simplification du procédé Catalyseur recyclable
Distillation à pression atmosphérique et faible température (90°C)	Coûts d'investissement réduits

Tableau 60 : Intérêts du procédé de préparation du carbonate de glycérol

4.3.2. Evaluation du gain environnemental

Le respect des critères de la chimie verte constitue notre ligne conductrice dans l'élaboration de nouvelles voies de synthèse qui répondent aux objectifs de cette thèse. Les critères environnementaux retenus sont présentés dans le Tableau 61. Les procédés de préparation du carbonate de glycérol par catalyse hétérogène (méthodes 3 et 4) apportent une alternative efficace aux synthèses plus polluantes qui emploient des réactifs chlorés (méthodes 1 et 2).

Méth. n°	Réactifs	Catalyseur	Economie d'atomes (%)	Facteur environnemental E	Productivité massique (%)	Ecotoxicité
1 ³⁰⁷	Phosgène + Glycérol	Pyridine	62	5.0	17	Réactif très toxique Formation de HCl
2 ³⁷⁵	Epichlorhydrine + NaHCO ₃	Et ₃ N	67	3.8	21	Réactif toxique Déchets aqueux basiques
3 ³⁷⁹	Urée + Glycérol	Zn ₂ CO ₃	77	1.7	37	Faible Traces éventuelles de Zn
4	DMC + Glycérol	Na ₂ CO ₃	65	0.77	56	Aucune

Tableau 61 : Evaluation des critères de chimie verte des différentes voies de préparation du carbonate de glycérol

Le procédé que nous avons développé (méthode 4) constitue un modèle de réaction propre, puisque la production de 1000 g de produit ne génère que 770 g de déchets. Le facteur environnemental et la productivité massique, découlant de ces faibles pertes, sont exceptionnels pour ce type de réaction. L'impact sanitaire et environnemental, ainsi que les coûts de retraitement s'en trouvent alors considérablement réduits.

La réduction des déchets produits a donc une répercussion sur le coût global de la transformation, ce qui confirme la potentialité de transposition à plus grande échelle de ce procédé.

4.3.3. Proposition d'un procédé industriel

La mise au point des conditions opératoires à l'échelle laboratoire a été réalisée en se préoccupant du transfert à plus grande échelle. Nous pouvons ainsi proposer le procédé de préparation en continu du carbonate de glycérol schématisé sur la Figure 73.

En entrée, le débit du carbonate de diméthyle (DMC) correspond à un flux matière de 3 équivalents molaires par rapport à celui du glycérol. Le catalyseur Na_2CO_3 solide est introduit en quantité correspondant à 0.1% molaire du carbonate de diméthyle.

En régime permanent, la température atteint 73-78°C dans le réacteur, qui correspond à la température de reflux du mélange binaire carbonate de diméthyle – méthanol. Avec un temps de séjour de 2 heures, le taux de conversion du glycérol est supérieur à 98%.

La composition massique du mélange obtenu en sortie du réacteur est déterminée par HPLC :

- Glycérol : 0,5 %
- Carbonate de glycérol : 32,1 %
- Carbonate de diméthyle : 50,1 %
- Méthanol : 17,3 %

Un système de filtration permet de retenir les particules fines de Na_2CO_3 . Une première colonne de distillation permet d'isoler les solvants légers (diméthyl carbonate et méthanol) tandis que le carbonate de glycérol est récupéré en pied de colonne avec une pureté correspondant au taux de conversion en sortie de réacteur. Une deuxième colonne de distillation permet de séparer l'excès de DMC pour le recycler en début de procédé. Seul le mélange azéotropique méthanol : diméthyl carbonate de composition massique 70 : 30 qui est récupéré en tête de colonne n'est pas valorisable.

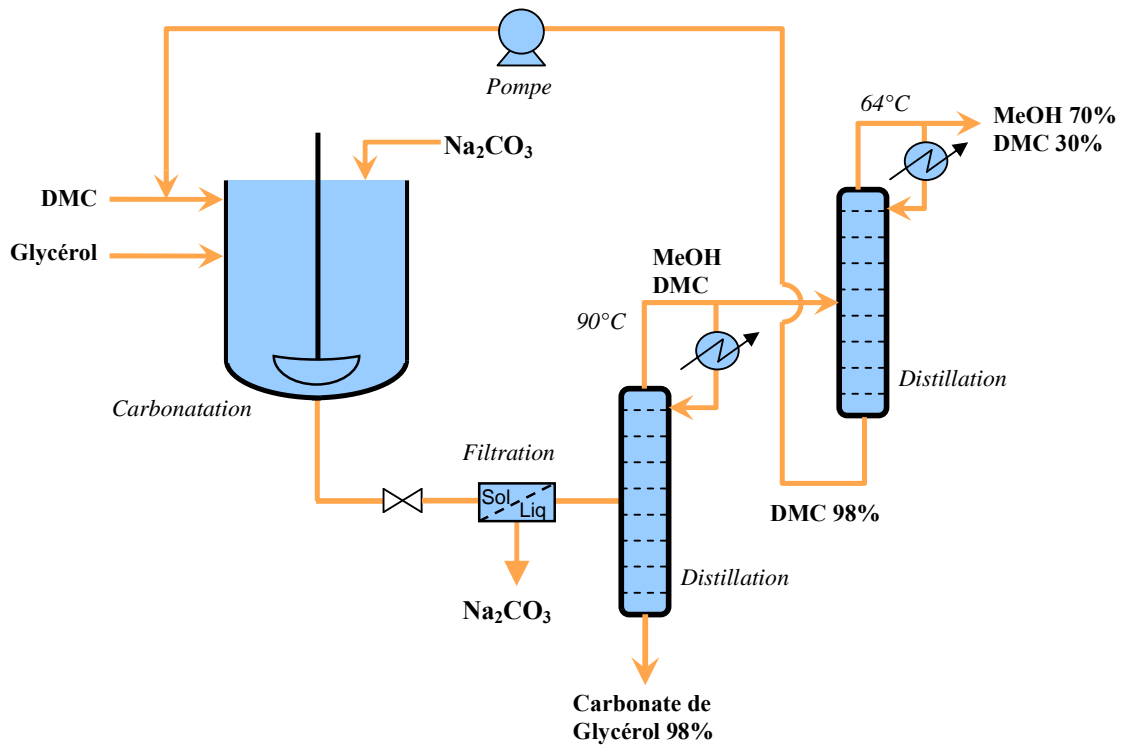


Figure 73 : Schéma du procédé de préparation du carbonate de glycérol en continu

Le Tableau 62 montre comment les conditions opératoires mises au point répondent aux préoccupations industrielles à chaque étape de la transformation.

Facteur	Conditions	Impact
Type de catalyse	Catalyse basique hétérogène	Recyclage possible
Réactifs (Stœchiométrie)	DMC : Glycérol = 3 : 1	Innocuité Disponibilité (Faible Coût)
Catalyseur (Concentration/ DMC)	Na ₂ CO ₃ (0.5 mol %)	Non toxique Très faible coût
Température de réaction	75°C (reflux)	Conditions douces Coût énergétique réduit
Temps de réaction	2h	Coût de fonctionnement réduit
Séparation du catalyseur	Filtration physique par décantation	Rapide et économique Aucun déchet de lavage
Purification	Distillation de MeOH et DMC à pression atmosphérique et basse température (90°C)	Conditions douces Coût énergétique réduit
Recyclabilité	Na ₂ CO ₃ Fraction de DMC pur	Limitation des déchets produits Gain de productivité massive
Déchets	770g par kilo de carbonate de glycérol fabriqué (Azéotrope MeOH : DMC)	E-facteur très faible : 0,7

Tableau 62 : Impact des conditions opératoires sur les critères industriels

4.3.4. Calcul du prix de revient du carbonate de glycérol

Afin d'évaluer de façon complète l'intérêt industriel de la synthèse du carbonate de glycérol, nous avons réalisé une première estimation du prix de revient de ce produit. De façon générale, on peut donc considérer que le prix de revient d'un produit chimique se décompose de la manière suivante :

$$\text{Prix}_{\text{revient}} = \text{Coût}_{\text{Matières Premières}} + \text{Coût}_{\text{Transformation}} + \text{Coût}_{\text{Frais Fixes}}$$

Pour déterminer le coût des matières premières inhérent à la fabrication du carbonate de glycérol, nous avons considéré le DMC au prix du marché en juillet 2006 (Tableau 63). Il s'agit d'un prix TTC livré à la tonne, qui tient compte de la marge bénéficiaire et de toutes les charges annexes liées au fonctionnement d'une entreprise fabriquant des produits chimiques.

	Réactifs		Produits	
	DMC ^a	Glycérol ^b	Carbonate de Glycérol	Méthanol
Masse Molaire	90	92,1	118,09	32
Moles pour fabriquer 1kg	8,47	8,47	8,47	16,94
Masse (kg)	0,994	0,780	1,000	0,542
Prix (€/kg)	3,66 €	0,40 €	3,95 €	-

^a Source Prix : Isochem. ^b Source Prix : Procter & Gamble

Tableau 63 : Evaluation du coût Matières Premières

Dans le cas de ce procédé, le DMC distillé en azéotrope avec le méthanol est considéré comme un déchet étant donné la difficulté de séparation de ces deux molécules. Ce volume de DMC représente 30% en masse de l'azéotrope. Cette partie non recyclée est intégrée dans la masse nécessaire à la transformation. Ainsi le coût matières premières s'élève à 3.95 €/kg.

Dans notre cas précis, si la même entreprise fabrique le DMC et le carbonate de glycérol, le coût des frais fixes, la marge bénéficiaire et l'investissement sont déjà intégrés dans le prix du DMC puisqu'il s'agit d'un prix de vente. On peut donc considérer que :

$$P_{\text{revient}} = 3.95 \text{ €} + C_{\text{Transformation}}$$

Le coût de transformation pour un procédé simple (réacteur + colonne de distillation + séparation du catalyseur) peut être évalué à 0.40 € par kg de produit fini (source : Responsable R&D Cognis). Ce prix inclut également les salaires du personnel. En outre, il est possible d'évaluer le coût d'exploitation d'un brevet à 0.20 €/kg. Ainsi le prix de revient du carbonate de glycérol atteint la valeur suivante :

$$P_{\text{revient}} (\text{Carbonate de Glycérol 98\%}) = 4.55 \text{ €/kg}$$

Ce prix reste inférieur de 30% à celui de Huntsman, pour un degré de pureté largement supérieur. En conclusion, le procédé que nous avons développé est également compétitif d'un point de vue économique. La prise en compte des aspects environnementaux ne pénalise pas l'intérêt économique du procédé.

4.3.5. Applications industrielles du carbonate de glycérol

Les propriétés du carbonate de glycérol (ou 4-hydroxyméthyl-1,3-dioxolan-2-one) lui confèrent des applications variées, à la fois comme intermédiaire de synthèse ou comme principe actif. La demande en carbonate de glycérol ne devrait cesser d'augmenter ces prochaines années comme le laisse présager le nombre croissant de brevets déposés chaque année relatifs aux utilisations de cette molécule (Tableau 64).

Il est utilisé comme monomère pour la préparation de polyesters, polycarbonates ou polyuréthanes³⁸⁶. Il trouve également des applications en tant que solvant de nettoyage⁸⁰¹ ou électrolyte pour batteries¹⁵⁶.

Enfin la biodégradabilité et l'innocuité du carbonate de glycérol lui permettent d'être utilisé dans des produits grand public, comme émulsifiant dans des compositions détergentes³⁸⁷⁻³⁸⁹, comme engrais dans des compositions phytosanitaires³⁹⁰ ou encore comme émulsifiant pour compositions cosmétiques³⁶⁸.

Réf.	Entreprise	Application	Teneur
368	Huntsman	Solvant pour composition cosmétique (déodorant, protection solaire, anti-acné, dissolvant)	50-95%
391	Huntsman	Agent de coalescence	> 1%
392-394	Henkel	Formulation de décoloration capillaire	10%
395	Nof	Intermédiaire de synthèse pour polymères à liaison uréthane	-
396-398	Sun Chemicals	Revêtements « energy curable »	15 -25%
399, 400	Mainstream Engineering	Antigel	
390, 401-403	Kao	Engrais non phytotoxique	10 ppm
404-406	New Jersey Institute of Technology	Electrolyte pour batteries	
407	Cognis	Additif pour coloration capillaire	50%
408	Bayer Materialscience	Solvant de dilution pour poly isocyanates	15-15%
409	Sekisui Chemical	Revêtement thermodurcissable pour écrans LCD	-

Chapitre III : Les plastifiants d'origine végétale

410	Chevron Oronite	Additif pour limiter les dépôts de combustion d'essence	-
411	BP	Formulation régulatrice de CO pour améliorer la stabilité au stockage des boissons gazeuses	-
412	Le Joint Français	Agent de gonflement pour polyuréthanes	
413	Huntsman	Additif pour ciments à base de silice	
414, 415	Procter & Gamble	Solvant de nettoyage pour vêtements	100%
387, 416	Henkel	Détergent soluble dans l'eau	2-35%
417	Ube	Membranes imprégnées pour la résolution de molécules optiquement actives	
418	Polimeri Europa	Solvant industriel	> 1%
156, 171	Sipix Imaging	Electrolyte pour batteries	-
419, 420	Cognis	Additif pour microcapsules cosmétiques, pharmaceutiques ou agroalimentaires	-
421, 422	UCB Huntsman	Fabrication de polyuréthanes	-
423	Georgia-Pacific Corporation	Traitement de résines phénoliques	
424	Cognis	Agent de dispersion pour revêtements	10-80%
61, 425	Huntsman Henkel	Composition de nettoyage à sec	-
253	DuPont De Nemours	Intermédiaire pour revêtement cathodique	-
426	UCB	Revêtement de traitement anti-UV	50%
388, 427	Henkel	Détergent pour lave vaisselle	1-60%
428	Huntsman	Lingette nettoyante	9%
429	Huntsman	Intermédiaire pour polymères réticulés super absorbants	-
430	Cognis	Intermédiaire pour épaississants biodégradables pour détergents	-
431	Cognis	Agent de gélification pour solutions silicates	5-15%
432	Conte	Agent mouillant limitant l'absorption de l'encre par le papier (surligneur)	-

Chapitre III : Les plastifiants d'origine végétale

433	-	Agent de séparation du CO ₂ de mélanges CO ₂ /N ₂	-
434	Stockhausen	Agent absorbant pour liquide aqueux	-
435	Cognis	Composition pour lingettes pour le soin de la peau	-
436-439	Lion	Intermédiaire pour un agent favorisant la pénétration d'ingrédients actifs pour les cheveux	-
440	Cognis	Inhibiteur d'activité des estérases pour application déodorant	5%
441	Cognis	Shampooing et après-shampooing	1.5%
442	Henkel	Crème hydratante	2%
441	Henkel	Surfactant pour détergent pour machine à laver	5%
386	Imperial Chemical Industries	Fabrication de mousses polyuréthanes	-

Tableau 64 : Applications brevetées du carbonate de glycérol

5. Caractérisation du pouvoir plastifiant des carbonates d'origine naturelle

Cette partie porte sur l'évaluation des propriétés plastifiantes des carbonates d'origine naturelle que nous avons synthétisés. Pour cela, nous allons essayer de corréler les résultats empiriques avec une approche fondamentale permettant d'expliquer les interactions entre les molécules.

D'un point de vue macroscopique, le pouvoir plastifiant d'une molécule peut être caractérisé par la dureté Persoz du film formé. Cette valeur est déterminée par le nombre d'oscillations qu'un pendule de Persoz mis en frottement sur un film peut effectuer avant l'arrêt total du mouvement. Un plastifiant est d'autant plus efficace qu'il amorti rapidement les oscillations du pendule de Persoz.

Le pouvoir plastifiant des carbonates peut également être mis en évidence par une diminution de la température de transition vitreuse (T_g) du film⁴⁴³. Cette étude pourra être menée avec des appareils de DSC (Differential Scanning Calorimetry ou Analyse Thermique Différentielle) et de DMA (Analyse Dynamique et Mécanique)^{444, 445}.

5.1. Approche macroscopique par analyses thermiques

5.1.1. Température de transition vitreuse

La température de transition vitreuse d'un matériau correspond à la température au-dessus de laquelle les molécules ont une faible mobilité relative ou autrement dit, possède la plus grande aptitude à la déformation. La température T_g est habituellement utilisée pour les phases totalement ou partiellement amorphes telles que les verres et les plastiques.

La nitrocellulose fait partie des polymères thermoplastiques. Ces polymères non-réticulés possèdent une température de transition vitreuse en dessous de laquelle ils deviennent rigides et cassants, et peuvent fissurer ou se briser en éclats. Au-dessus de T_g , les liaisons secondaires non-covalentes entre les chaînes de polymères deviennent faibles en comparaison de l'agitation thermique, et le polymère devient souple et capable de se déformer élastiquement sans rupture.

Ainsi, la température de transition vitreuse d'un polymère caractérise la mobilité de ses chaînes. Une forte mobilité conduit à une basse température de transition vitreuse, alors

qu'une chaîne à mobilité réduite donne un polymère à haute T_g . En fait, plus les chaînes sont mobiles, moins on a besoin de fournir d'énergie pour leur passage de l'état vitreux rigide à l'état caoutchoutique souple.

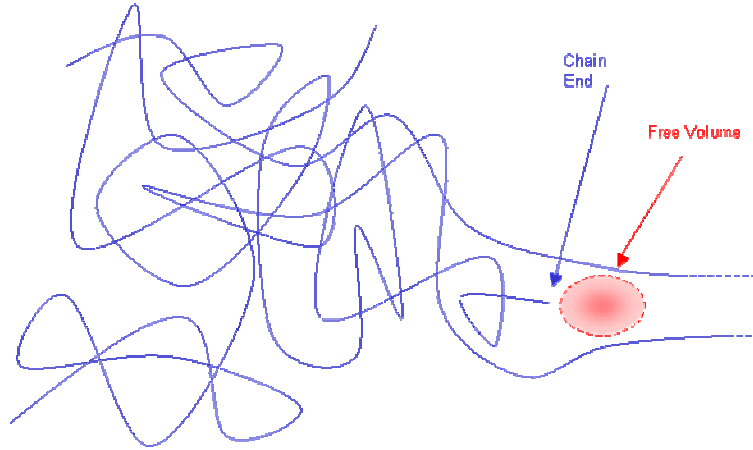


Figure 74 : Schéma d'un réseau polymérique amorphe

Pour abaisser la T_g d'un polymère, il suffit d'ajouter un plastifiant. La molécule de plastifiant se loge entre les chaînes de polymère et les éloigne les unes des autres, provoquant une augmentation du volume libre (Figure 74). Les chaînes peuvent alors glisser plus facilement les unes sur les autres, ce qui conduit à une diminution de la température de transition vitreuse du polymère étudié.

5.1.2. Présentation de l'étude

L'étude des propriétés plastifiantes d'une molécule requiert de formuler une base complète. Les mesures sont réalisées avec une formulation incolore de référence dont la composition est détaillée dans le Tableau 65. Il s'agit de la formule d'un vernis incolore classiquement utilisée par Durlin et qui est référencée sous le code 056 lorsque le plastifiant incorporé est l'acétyl tributyl citrate.

Ingrédient	Composition massique (%)
Acétate d'éthyle	44.28
Acétate de butyle	18.3
Isopropanol	14.395
Nitrocellulose	10.255
Résine polyester	7.2
Plastifiant	5.57

Tableau 65 : Incolore 056 – Composition de référence

5.1.3. *Analyses par calorimétrie différentielle à balayage (DSC)*

a) *Principe*

La calorimétrie différentielle à balayage (DSC) permet de déterminer et de quantifier les phénomènes endo- ou exothermiques qui accompagnent un changement d'état physique tel qu'une évolution structurale ou une réaction chimique.

Le principe de fonctionnement du calorimètre consiste à mesurer le flux de chaleur nécessaire au maintien du matériau à la même température que celle d'un échantillon de référence. L'enregistrement d'un signal proportionnel à la différence de flux de chaleur entre ces deux éléments permet alors de déterminer, dans le cas des polymères amorphes, la température de transition vitreuse (T_g) ainsi que la variation de chaleur spécifique qui lui est associée (ΔC_p).

Le dispositif utilisé pour l'étude est schématisé sur la Figure 75. Une capsule contenant le polymère et une capsule de référence vide sont chauffées à la même vitesse, avec une rampe de température de l'ordre de 10°C/min.

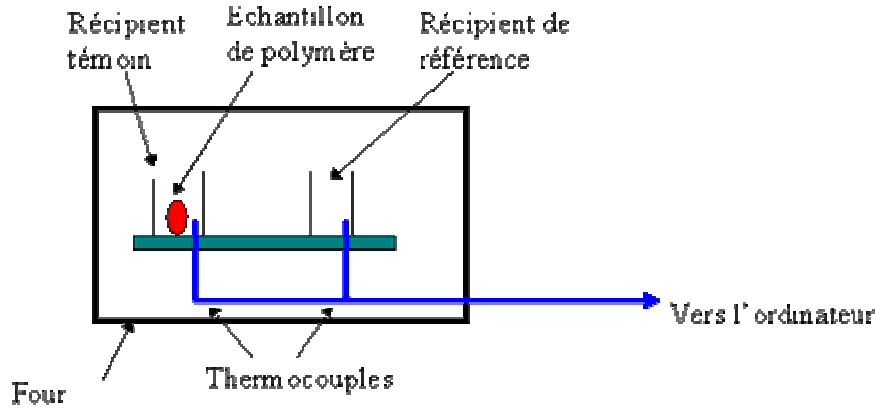


Figure 75: Représentation schématique du dispositif DSC

b) Résultats et discussion

Plusieurs essais ont été réalisés avec une formulation incolore pour étudier l'évolution de la T_g entre une composition sans plastifiant et des compositions dans laquelle les carbonates d'origine naturelle sont introduits.

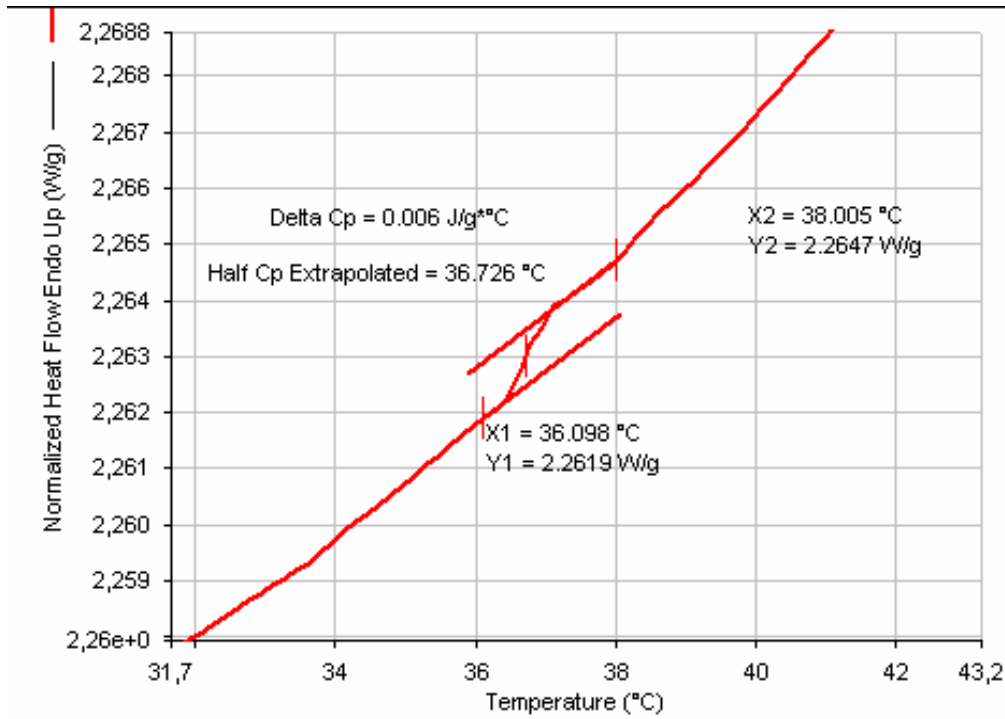


Figure 76 : Courbe DSC de l'incolore de référence sans plastifiant

Pour la formulation de référence (incolore 056 sans plastifiant), la valeur de la T_g est déterminée par la méthode des tangentes à 36.7°C.

Les courbes DSC obtenues pour les échantillons avec plastifiants montrent qu'il est difficile de mettre en évidence une diminution de la T_g , due à l'imprécision de la méthode. Ainsi, l'analyse par calorimétrie différentielle n'est pas un outil suffisamment précis pour corréler l'effet plastifiant d'une molécule avec son influence sur la T_g du polymère étudié.

C'est pourquoi, il semble préférable de mettre en œuvre une autre technique

5.1.4. Analyses dynamiques et mécaniques (DMA)

a) Principe

La mesure de la température de transition vitreuse T_g du film peut être effectuée par DMA⁴⁴⁶.

L'utilisation la plus courante de la DMA est la détermination des propriétés structurales des polymères. L'instrument mesure la rigidité et l'amortissement d'un matériau en fonction de la température. Pour cela, une contrainte mécanique de type sinusoïdale est appliquée à un échantillon. La déformation induite est mesurée en fonction du temps et de la température.

Nous cherchons à caractériser et à comparer l'effet plastifiant des carbonates d'origine naturelle. Cet effet plastifiant sera mesuré par comparaison d'un film formulé sans plastifiant avec un autre contenant un plastifiant de synthèse, l'acétyl tributyl citrate, ou un plastifiant d'origine naturelle.

b) Résultats et discussion

L'influence des plastifiants sur la relaxation et la structure de la nitrocellulose plastifiée a été étudiée essentiellement pour des applications militaires, ce qui explique sans doute le peu de littérature à ce sujet. D'après les travaux de Baker puis de Warren, la nitrocellulose est caractérisée par deux transitions^{447, 448}. L'utilisation d'un appareil de DMA moderne permet de mettre en évidence ces phénomènes de façon remarquable (Figure 77).

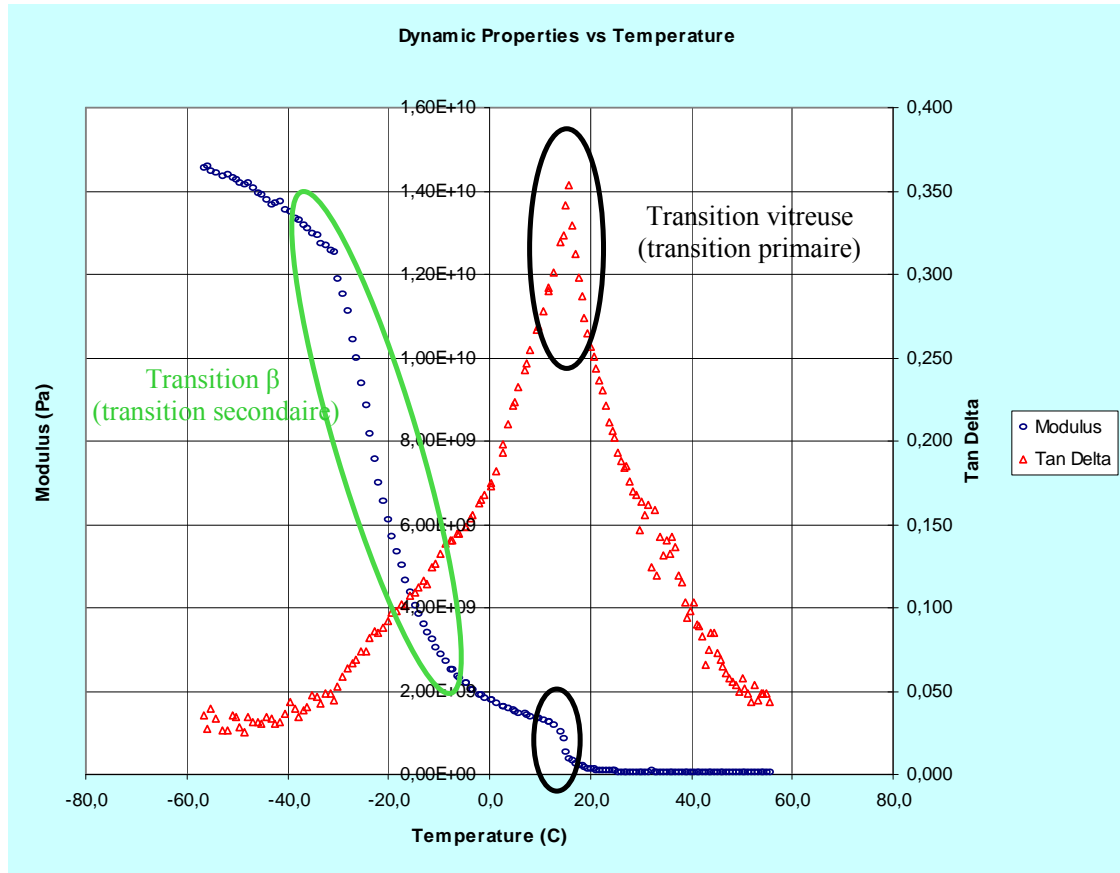


Figure 77 : Analyse DMA d'un échantillon plastifié avec du carbonate de glycérol

La première transition, à basse température (transition β) est attribuée à la mobilité des molécules de plastifiants à l'intérieur du réseau non cristallin. La seconde transition, à haute température (transition α), est associée au mouvement des chaînes du polymère qui conditionne l'effet de plastification. La transition α correspond donc à la température de transition vitreuse de la nitrocellulose. Selon Baker et Privett, une troisième transition, appelée γ , peut-être observée sur de la nitrocellulose pure à -90°C ⁴⁴⁹.

Dans la suite du travail, nous porterons notre attention sur la transition α pour déterminer l'effet plastifiant de chaque molécule. Les tracés comparatifs des courbes de $\tan \delta$ en fonction de la température, pour trois formulations sont reportés sur la Figure 78. La température à laquelle $\tan \delta$ atteint un maximum correspond à la température de transition vitreuse de la nitrocellulose. On observe distinctement la diminution de la T_g pour la nitrocellulose plastifiée par le carbonate de glycérol ou l'acétyl tributyl citrate. On constate

également qu'à concentration identique, l'effet plastifiant du carbonate de glycérol est plus important que celui du citrate.

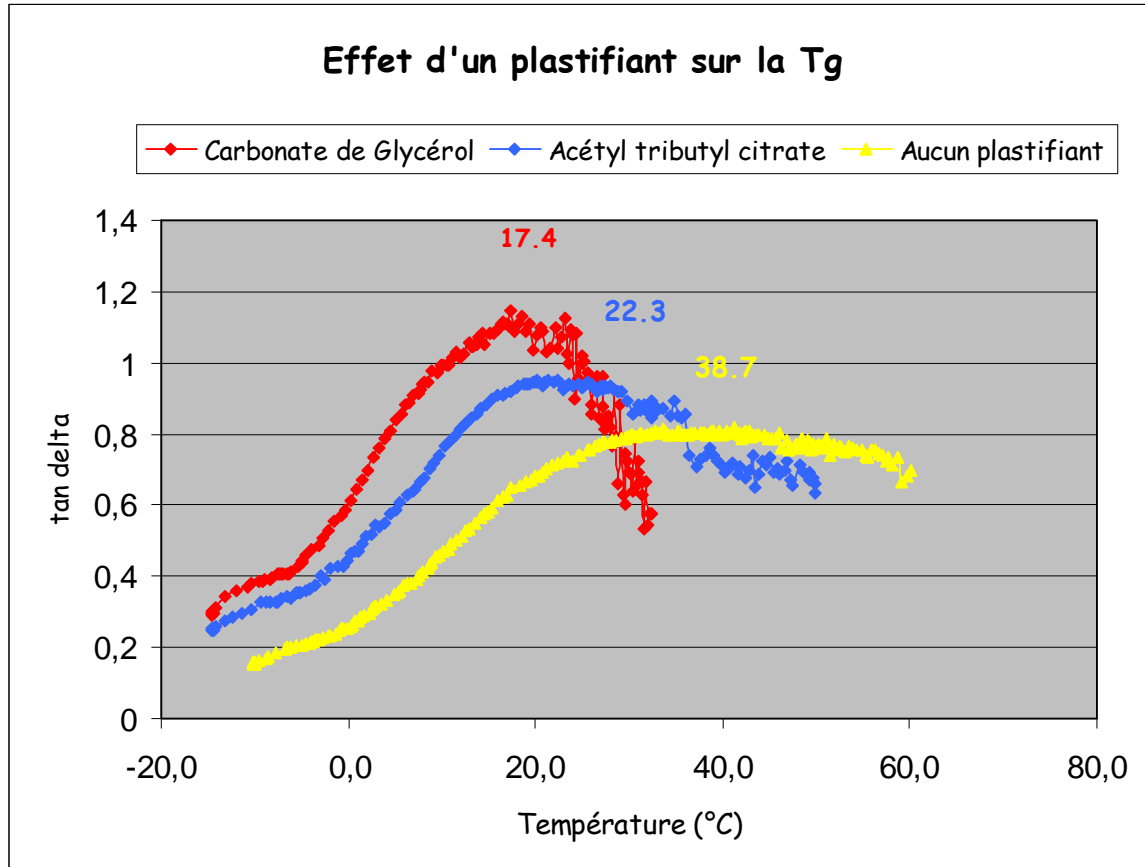


Figure 78 : Effet des plastifiants sur la température de transition vitreuse de la nitrocellulose

Les températures de transition vitreuse ont également été étudiées avec les autres carbonates d'origine naturelle synthétisés. Les résultats sont consignés dans le Tableau 66. A la concentration testée, la nitrocellulose et le dilauryl carbonate ne sont pas compatibles. Une pellicule blanchâtre se forme en effet à la surface du film.

Plastifiants	T _g mesurée par DMA
Aucun	38.7°C
Diisoamyl Carbonate	36.5°C
Dilauryl Carbonate	35.2°C
Ethylène Carbonate	30.9°C
Propylène Carbonate	26.1°C
Acétyl tributyl Citrate	22.3°C
Glycérol Carbonate	17.4°C

Tableau 66 : Température de transition vitreuse du film en fonction du plastifiant

La mesure de la température de transition vitreuse de la nitrocellulose par DMA permet de mettre en évidence les excellentes propriétés plastifiantes du carbonate de glycérol, alors que les autres carbonates d'origine naturelle ont une efficacité limitée. Ce résultat mérite d'être corrélé aux mesures de dureté réalisées à l'aide du pendule de Persoz, afin de pouvoir établir un lien avec la structure chimique des plastifiants.

5.2. La Dureté Persoz : Caractérisation macroscopique du film

5.2.1. Principe de la mesure

Les caractéristiques des molécules utilisées comme plastifiants représentent un paramètre d'étude important. En effet, leur volatilité peut avoir une influence sur la formation et l'organisation du réseau polymérique et par conséquent sur le temps de séchage du vernis. Il est en effet possible d'observer une évolution importante de la dureté même après 1h de séchage due à l'évaporation d'une partie du plastifiant. Le principal inconvénient est la formation d'un film trop mou qui conservera la trace des chocs subis après l'évaporation du solvant. Pour remédier à ce problème, un plastifiant doit atteindre un état d'équilibre, c'est-à-dire une dureté Persoz constante, le plus rapidement possible après l'application sur l'ongle.

La dureté Persoz est mesurée à l'aide d'un pendule de Persoz selon un protocole qui répond aux normes ASTM D 4366 et EN ISO 1522 (Figure 79).

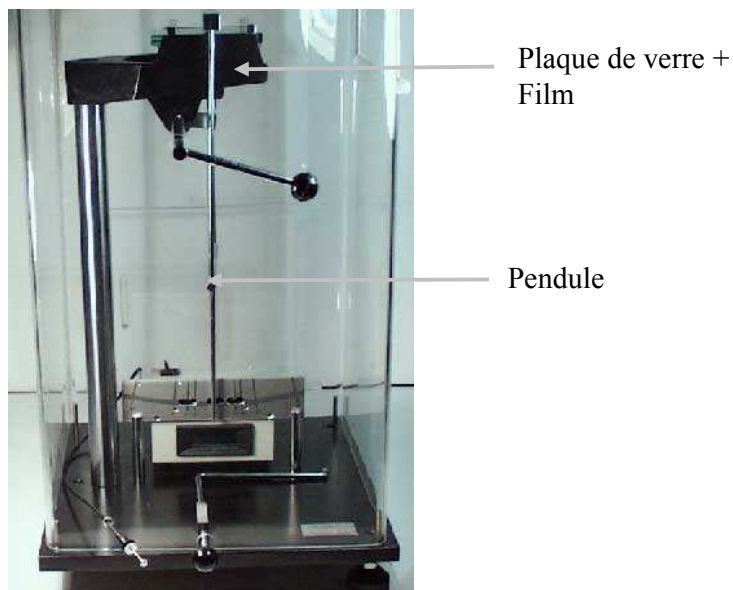


Figure 79 : Pendule Persoz

Les oscillations d'un pendule normalisé reposant, par une bille sur la surface à tester, possèdent un temps d'amortissement directement proportionnel à la dureté de cette surface. Ainsi, l'effet plastifiant d'une molécule est inversement proportionnel au nombre d'oscillations effectuées par le pendule. Le plastifiant induit en effet la formation d'un film mou qui amortira rapidement les oscillations du pendule.

5.2.2. *Protocole opératoire*

Le pendule de Persoz est utilisé pour suivre l'évolution de la dureté de 5 formulations en fonction du temps. L'étude a été réalisée à partir d'une formulation incolore mettant en jeu des solvants d'origine naturelle dont nous avons démontré l'intérêt dans le chapitre II, (Tableau 67).

Composition	Taux (%)
Acétate d'isoamyle	29,45
Ethanol	29,45
Nitrocellulose E27	17,9
Nitrocellulose E24	
Plastifiant	9,9
Résine RE31	13,3
Total	100

Tableau 67 : Composition du vernis incolore servant de référence

Les essais sont effectués entre 30 minutes et 4 heures après l'application sur la plaque de verre et le séchage dans une enceinte thermostatée à 20°C.

5.2.3. Résultats et discussion

Les résultats de l'étude de dureté Persoz sont consignés dans le Tableau 68. La Figure 80 permet de mettre en valeur la différence d'évolution de la dureté suivant la nature du plastifiant.

Temps de séchage (min)	Dureté Persoz (en nombre d'oscillations)			
	30	60	120	240
Sans plastifiant	85	161	225	295
Acétyl tributyl citrate	44	75	116	138
Diisoamyl carbonate	74	109	160	232
Dilauryl carbonate	78	106	151	196
Carbonate de glycérol	15	26	35	46

Tableau 68 : Evolution de la dureté Persoz au cours de temps

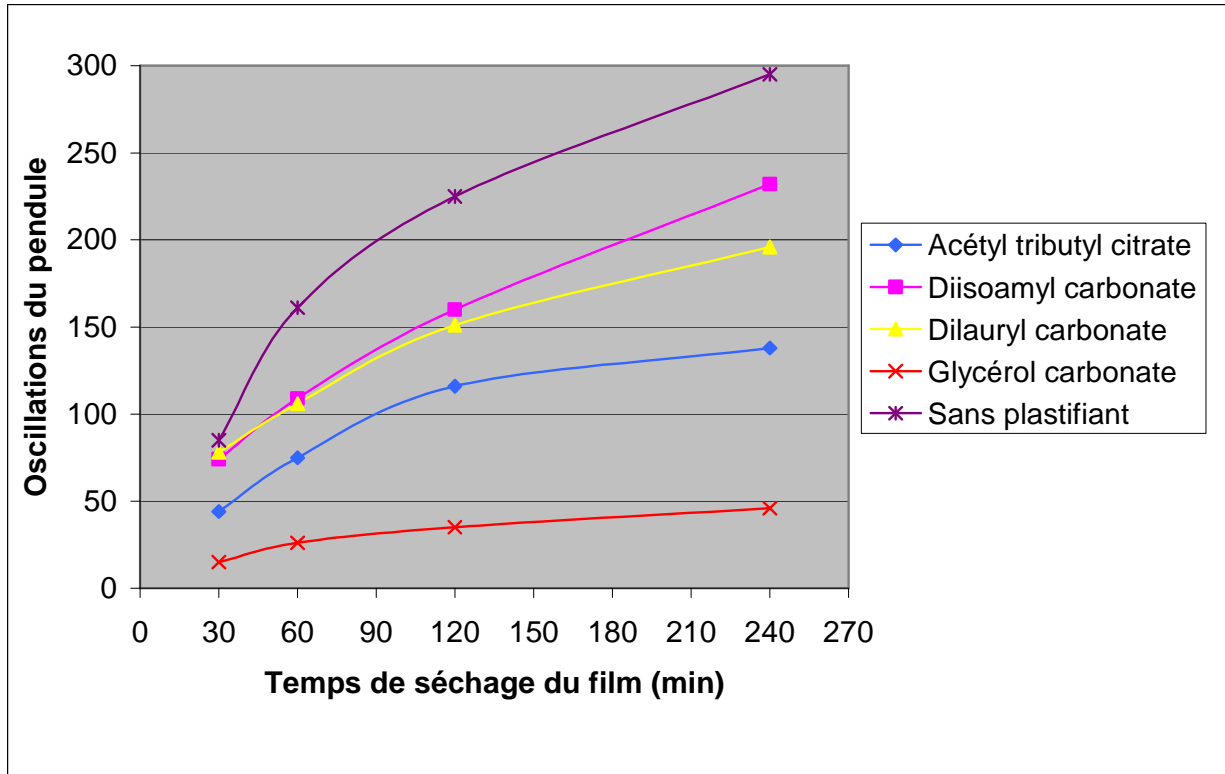


Figure 80 : Influence de la nature du plastifiant sur la dureté Persoz

Plusieurs informations se dégagent de l'interprétation graphique :

- Nous constatons que le classement des plastifiants selon leur efficacité est le même que celui obtenu avec la mesure des températures de transition vitreuse.
- L'effet plastifiant du dilauryl carbonate et du diisoamyl carbonate reste limité. De surcroît, la formation d'une pellicule blanche à la surface du film plastifié avec le carbonate à chaînes grasses démontre une incompatibilité avec la nitrocellulose à la teneur testée. On peut supposer que l'encombrement stérique du dilauryl carbonate pénalise son insertion entre les chaînes de nitrocellulose et provoque un phénomène de migration à la surface du film.
- L'effet plastifiant du carbonate de glycérol est nettement supérieur à celui du plastifiant utilisé dans les formulations conventionnelles de vernis à ongles.
- Une composition formulée avec 9.9% de carbonate de glycérol entraîne la formation d'un film très mou, en deçà des spécifications habituelles. Une forte réduction de la teneur en plastifiant est donc nécessaire. Ceci aura un impact favorable sur le prix de revient de la formulation finale.

Les techniques utilisées ont permis de mettre en évidence dans ce paragraphe l'efficacité du carbonate de glycérol en tant que plastifiant. L'étude de propriétés mécaniques du film a confirmé les résultats obtenus par analyses thermiques et dynamiques. Il apparaît maintenant nécessaire d'identifier les interactions entre la nitrocellulose et le carbonate de glycérol afin de mieux comprendre son fort pouvoir plastifiant

5.3. Corrélation entre la structure chimique des molécules et les résultats expérimentaux

5.3.1. Conformation des carbonates

Selon *Oki et coll.*, l'arrangement spatial des carbonates diffère selon leur nature. Les carbonates acycliques adoptent une conformation s-cis-s-cis ou s-cis-s-trans alors que les carbonates cycliques adoptent préférentiellement une structure s-trans-s-trans, c'est-à-dire avec 4 atomes coplanaires (Figure 81). Ainsi, la libre rotation des liaisons C-O des carbonates acycliques permet aux molécules de prendre la conformation dans laquelle leur énergie est minimale.

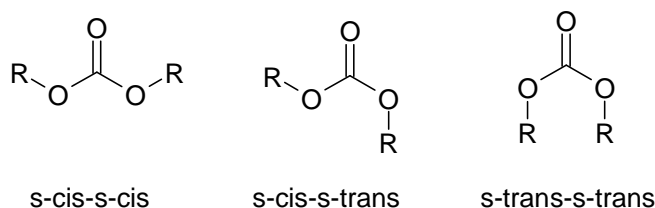


Figure 81 : Conformation des carbonates

Exter et coll. ont démontré que tous les carbonates organiques linéaires adoptent une conformation s-cis-s-cis⁴⁵⁰, ce qui a été confirmé plus tard par des analyses aux rayons X⁴⁵¹.

Molécule	Carbonate de Propylène	Carbonate de Butylène	Carbonate de Glycérol
Viscosité (cp, 25°C)	2.5	2.8	85.1
Constante diélectrique (25°C)	65.5	56.1	109.7
Solubilité dans l'eau (% massique)	25	7	100
Point d'ébullition	135	121	> 200

Tableau 69 : Propriétés physico-chimiques de trois carbonates cycliques

Il ressort de la comparaison des conformations que la conformation s-trans-s-trans est à l'origine de la forte polarité des carbonates cycliques présentés dans le Tableau 69. Leur constante diélectrique, caractéristique de la polarité des molécules, est très élevée. Ainsi, le carbonate de glycérol possède une grande affinité avec l'eau.

Dans le cadre de la formulation de vernis à ongles, la forte polarité du carbonate de glycérol devrait favoriser le développement de la bentone, qui confèrera de bonnes propriétés thixotropes au vernis.

5.3.2. Organisation du réseau polymérique

La comparaison de l'effet plastifiant du carbonate de propylène et du carbonate de glycérol met en évidence le rôle important du groupement OH libre dans la plastification de la nitrocellulose. Le Tableau 66 montre en effet une forte différence de la T_g de la nitrocellulose, en fonction du carbonate additionné.

On peut supposer que la formation de liaisons hydrogène entre la fonction hydroxyle et les groupements NO_2 de la nitrocellulose génère un arrangement ordonné et stable des molécules de carbonate au sein du réseau polymérique. Cette caractéristique permet de maintenir un volume libre important et bien réparti entre les chaînes de nitrocellulose, assurant ainsi un fort pouvoir plastifiant (Figure 82).

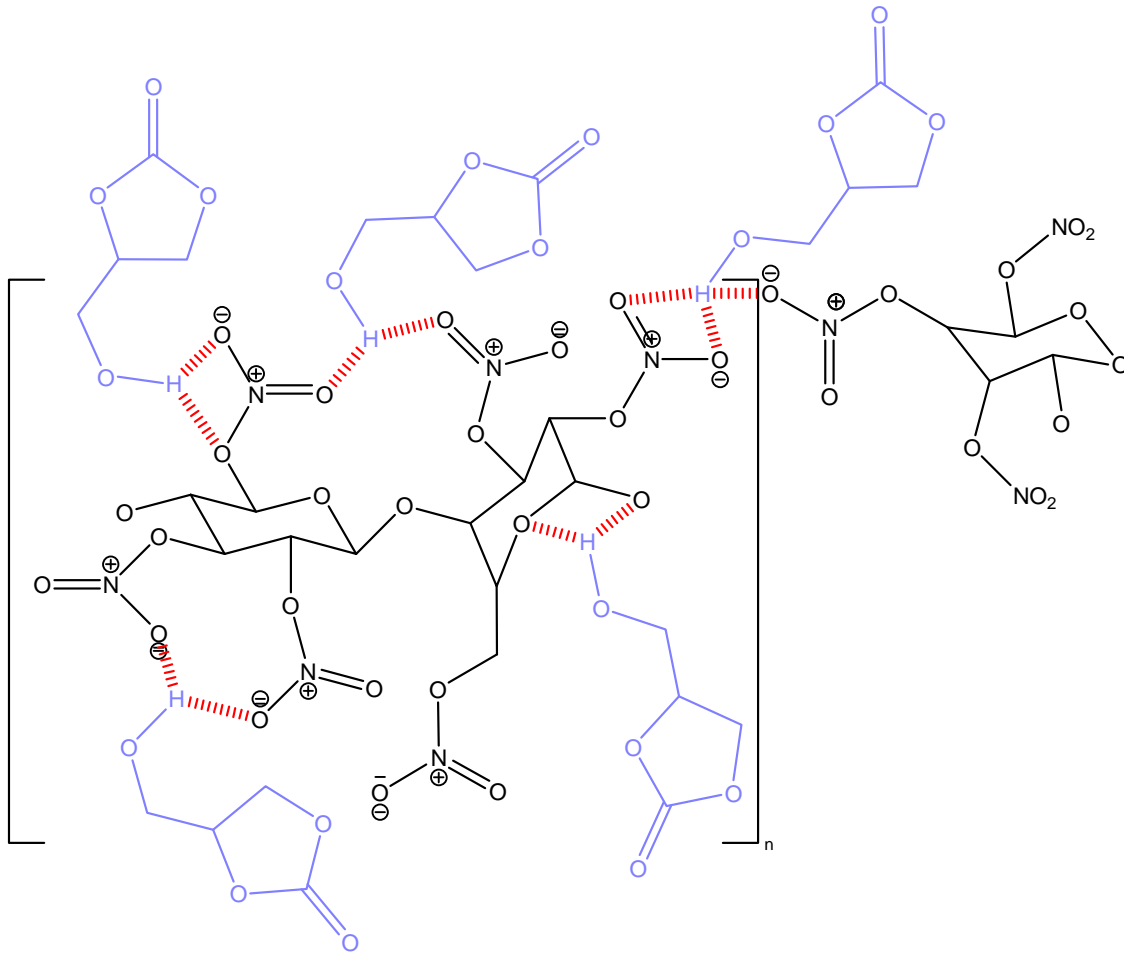


Figure 82 : Arrangement des molécules de carbonate de glycérol au sein des chaînes de nitrocellulose

6. Conclusion

La recherche de plastifiants d'origine végétale pour la substitution des plastifiants d'origine pétrochimique représente un réel enjeu pour plusieurs raisons :

- le respect des réglementations en vigueur en Europe (Directive Cosmétique, REACH) qui visent à remplacer toute molécule dangereuse. Les vernis à ongles sont concernés avec les phtalates et les résines polyuréthanes.
- l'élargissement de la gamme de matières premières disponibles pour Durlin.
- l'utilisation de molécules d'origine renouvelable qui s'inscrit dans une politique de développement durable

- l'innovation permet de conserver un statut d'acteur incontournable de ce secteur d'activité.

Dans ce contexte, plusieurs carbonates ont été fabriqués par transcarbonatation du carbonate de diméthyle avec trois alcools d'origine naturelle :

- le carbonate de diisoamyle,
- le carbonate de dilauryle,
- le carbonate de glycérol.

Une étude approfondie de cette réaction a permis de mettre au point une voie de synthèse du carbonate de glycérol selon un mode de production économique et respectueux de l'environnement. Ainsi, le procédé de production en continu permet de fabriquer du carbonate de glycérol de haute pureté (>98%) à partir du carbonate de diméthyle et du glycérol. La réaction est catalysée de manière hétérogène par Na_2CO_3 , ce qui favorise une séparation aisée des produits.

L'innovation de cette synthèse par rapport aux procédés industriels existants repose sur la conversion élevée du glycérol introduit et sur une sélectivité totale, ce qui permet de s'affranchir d'une difficile opération de distillation du carbonate de glycérol.

L'évaluation de la réaction par les indicateurs de la chimie verte démontre l'intérêt environnemental de la réaction. Elle constitue un modèle de réaction propre, puisque la production de 1000 g de carbonate de glycérol génère seulement 770g de déchets, qui correspondent à l'azéotrope diméthyl carbonate / méthanol qui ne peut être valorisé. Cette réduction importante de la quantité de déchets produits a également une répercussion positive sur le coût global de la transformation. En outre, aucun élément écotoxique n'est mise en œuvre et la consommation d'énergie est minimale.

Au final, ce procédé permet de fabriquer du carbonate de glycérol de pureté supérieure à 98% avec un prix de revient que nous avons estimé à 4.55 €/kg.

Le pouvoir plastifiant des trois carbonates synthétisés a été étudié et comparé au plastifiant traditionnellement utilisé dans l'industrie des vernis à ongles, l'acétyl tributyl citrate.

Lorsqu'un plastifiant est mélangé à un polymère, la molécule se loge entre les chaînes de polymère et induit une augmentation du volume libre. La première conséquence observable macroscopiquement est la diminution de la température de transition vitreuse T_g qui a pu être

étudiée par DMA. Il a été démontré que le carbonate de glycérol permet de diminuer de façon considérable la T_g de la nitrocellulose.

Ces résultats ont été corrélés avec l'étude de la dureté Persoz d'un film de vernis formulé avec différents plastifiants. Il a été montré que le pouvoir plastifiant du carbonate de glycérol est 4 fois plus élevé que celui du plastifiant pétrochimique conventionnel. Cette efficacité peut être attribuée à la formation de liaisons hydrogène entre le groupement OH libre du carbonate et les groupements NO_2 de la nitrocellulose, liaisons qui assurent la cohésion et la stabilité du réseau polymérique.

Au cours de ce chapitre, nous avons décrit un procédé industrialisable pour la préparation d'une molécule d'origine naturelle. La forte production du glycérol en tant que co-produit de la fabrication du biodiesel rend cette matière première disponible et peu onéreuse. Finalement, le développement du carbonate de glycérol représente un excellent exemple d'application des principes de la chimie verte (Figure 83).

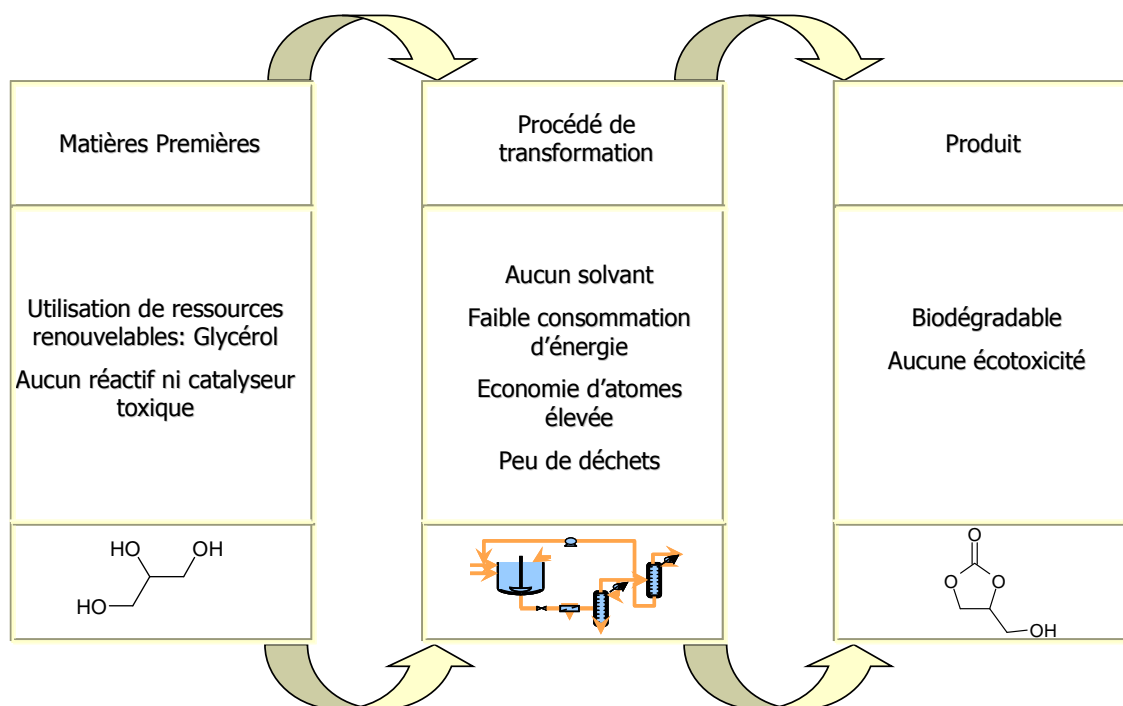


Figure 83: Intérêt de la synthèse du carbonate de glycérol

Le carbonate de glycérol est une molécule non-toxique, biodégradable et performante en tant que plastifiant de vernis à ongles puisqu'elle permet de réduire la teneur d'une formulation en plastifiant. De façon plus générale, la structure chimique du carbonate de glycérol lui confère des propriétés physico-chimiques idéales pour la formulation, en tant que lubrifiant, plastifiant, solvant ou tensioactif. Les perspectives de valorisation du glycérol à travers le carbonate de glycérol sont nombreuses et la demande pour cette molécule d'origine naturelle devrait croître fortement avec l'adoption de la directive REACH.

***Chapitre IV - Formulation de Vernis à
Ongles***



1. Réduction des émissions de COV

1.1. Rappel de la réglementation

En terme d'émissions atmosphériques, les vernis à ongles sont soumis à la même législation que l'industrie des peintures, vernis, encres d'imprimerie, colles et adhésifs. Les valeurs limites des émissions de COV dans le secteur de la fabrication des vernis, définies par la directive européenne 1999/13/CE, sont rassemblées dans le Tableau 70. On distingue deux types de sources d'émissions : les émissions canalisées et les émissions diffuses.

- Les *émissions canalisées* concernent le rejet dans l'atmosphère par toute canalisation ou conduite, dans laquelle l'air contenant les vapeurs est capté puis envoyé vers l'extérieur, généralement par un ventilateur. VLEc est alors la valeur limite de la concentration des COV dans les effluents canalisés, exprimée en mg de carbone par m³,
- Les *émissions diffuses* correspondent à :
 - o des émissions fugitives dues aux fuites sur des équipements fixes (vannes, raccords, pompes),
 - o des émissions durant certaines phases du procédé de fabrication (chargement des solvants)
 - o des pertes liées aux citernes de stockage de solvants,
 - o des déversements accidentels.

VLEd est alors la valeur limite d'émissions diffuses, exprimée en pourcentage de la quantité de solvant annuelle utilisée dans l'installation. La conformité d'une installation de fabrication de vernis repose sur le respect de l'option 1 ou 2. Le respect d'un plafond égal à la valeur limite des émissions diffuses (VLEd) appliquée à la totalité des émissions (option 2) est une solution plus contraignante mais qui permet la dispense de la considération de la valeur limite sur les émissions canalisées VLEc.

Seuil d'assujettissement	Option 1		Option 2
	VLEc canalisées (mg /m ³ eq. C)	VLEd diffuses (%)	Emissions totales VLEc + VLEd (%)
< 100 T/an et > 2 kg COV/h émis	110	Fixée par arrêté préfectoral	-
100 T/an < Consommation < 1000 T/an	110	5	5
Consommation > 1000 T/an	110	3	3

Tableau 70 : Réglementation en vigueur depuis octobre 2005.

Les entreprises qui ont choisis de respecter cette option 2 ont dû mettre en place un schéma de maîtrise des émissions de COV (SME) depuis le 30 octobre 2005 ainsi qu'un plan de Gestion des Solvants (PGS) mentionnant les mesures visant à réduire les émissions de solvants. Ce plan est mis en œuvre uniquement pour les entreprises qui consomment plus d'une tonne de solvant par an. 90% des entreprises ont opté pour des méthodes curatives, en neutralisant les COV avant leur rejet dans l'atmosphère. Ces traitements peuvent être réalisés par :

- *Incinération thermique* (méthode la plus simple et la plus employée, mais nécessitant une importante consommation de gaz),
- *Extractions d'air importantes*,
- *Récupération* par adsorption sur charbon actif puis désorption par entraînement à la vapeur,
- *Incinération avec récupération de chaleur* par un système brûleur – chaudière (très économique car fonctionnement autogène),
- *Biodégradation* par des microorganismes.

Seule une minorité d'entreprises a opté pour une méthode alternative, celle de la reformulation des produits, en substituant les solvants utilisés par des molécules faiblement volatiles ou en modifiant les procédés existants pour réduire les émissions. Dans une stratégie de développement durable, DURLIN a préféré s'orienter vers la solution de substitution en développant de nouveaux solvants de vernis à ongles.

Pour évaluer la réduction des émissions de COV due à la substitution des solvants conventionnels par le mélange acétate d'isoamyle/éthanol, il est nécessaire d'identifier au préalable les sources de ces émissions. Ces dernières sont représentées sur le schéma du procédé de fabrication des vernis à ongles, Figure 84.

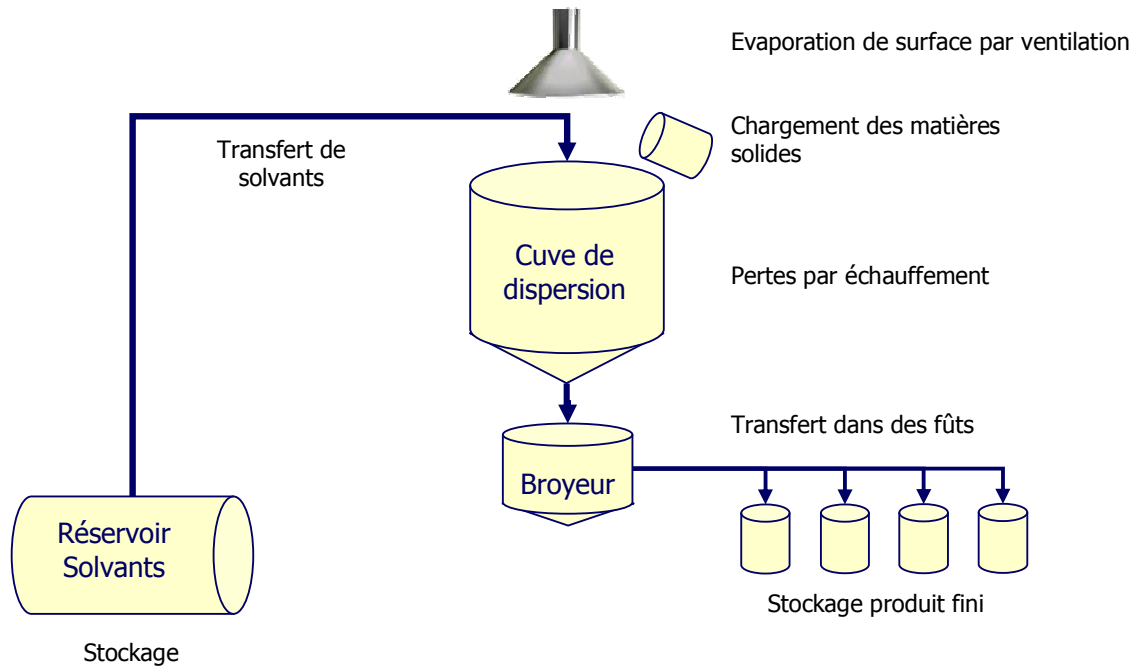


Figure 84 : Représentation schématique du procédé de fabrication des vernis à ongles et des sources potentielles d'émissions de COV

Les sources d'émissions principales correspondent aux phases suivantes :

- Stockage des solvants dans des réservoirs enterrés,
- Transfert des solvants dans des conduites jusqu'aux cuves de dispersion,
- Chargement des matières premières solides,
- Evaporation de surface sous ventilation pendant la dispersion des différents ingrédients,
- Pertes dues à l'échauffement du milieu dispersé à haute vitesse,
- Transfert de la formulation dans des fûts,
- Stockage du produit fini dans des fûts.

Les méthodes utilisées pour évaluer les quantités de COV émis dans l'atmosphère à chaque phase du procédé sont décrites dans le paragraphe suivant.

1.2. Méthodes d'évaluation des émissions de COV

Le rapport édité en 2002 par l'ADEME en collaboration avec la FIPEC (Fédération des industries des peintures, encres d'imprimerie, colles et adhésifs) et intitulé «Les émissions de COV dans le secteur de la production des peintures, vernis, encres d'imprimerie, colles et adhésifs» détaille la réglementation sur les émissions de COV et décrit plusieurs méthodes d'estimation des émissions lors des étapes de fabrication et de conditionnement de ces différents produits.

Les émissions atmosphériques lors des opérations de fabrication peuvent être évaluées à l'aide :

- de facteurs d'émissions (basés sur les données connues d'une entreprise d'un même secteur d'activité),
- de modèles estimatifs spécifiques,
- de calculs de bilan matière,
- ou de la mesure des émissions dans des conditions de fabrication réelles.

Parmi ces différentes méthodes, nous avons choisi d'utiliser des modèles mathématiques spécifiques pour estimer les émissions induites par chaque étape du procédé de fabrication d'un vernis à ongles. En effet, ce type d'évaluation présente l'avantage de ne pas impliquer d'essais en conditions réelles sur le site de production et donc de s'affranchir des coûts des essais correspondants.

Décrivons maintenant les calculs que nous avons utilisés pour quantifier les émissions de COV selon leur origine.

1.2.1. *Evaporation de surface*

Le calcul des émissions de COV dues à l'évaporation de surface pendant la formulation d'un vernis dans une cuve ouverte est basé sur le modèle de Clements :

$$E_i = \frac{M_i \cdot K_i \cdot A \cdot P_i \cdot 3600 \cdot h}{R \cdot T} \cdot N \quad \text{Équation 0-1}$$

Les définitions des paramètres sont rassemblées dans le Tableau 71.

Symbole	Description	Unité
E_i	Emission de l'espèce i	kg.an ⁻¹
M_i	Masse molaire de l'espèce i	g.mol ⁻¹
K_i	Coefficient de transfert de masse de l'espèce i de la phase liquide à la phase gazeuse	cm.s ⁻¹
A	Surface libre de la cuve	m ²
P_i	Pression de vapeur de l'espèce i	g.cm ⁻³
h	Durée de l'opération de fabrication	h ⁻¹
R	Constante des gaz parfaits	J.K ⁻¹ .mol ⁻¹
T	Température ambiante	K
N	Nombre d'opérations de fabrication identiques	-

Tableau 71 : Description des symboles de l'Équation 0-1

Le coefficient de transfert de l'espèce i à la phase gazeuse K_i peut être calculé par l'équation :

$$K_i = 0,0250 \cdot V^{0,78} \cdot \left(\frac{18}{M_i} \right)^{1/3} \quad \text{Équation 0-2}$$

La définition des paramètres est donnée dans le Tableau 72.

Symbole	Description	Unité
V	Vitesse de l'air	m.s ⁻¹
M_i	Masse molaire	g.mol ⁻¹

Tableau 72 : Description des symboles de l'Équation 0-2

Les émissions de chaque solvant dépendent intrinsèquement de trois paramètres : la pression de vapeur P_i , la masse molaire M_i , le coefficient de transfert de la phase liquide à la phase gazeuse K_i . Les autres coefficients de l'équation sont indépendants des solvants utilisés.

Le calcul des émissions est effectué pour chaque solvant potentiel à l'aide d'un programme Excel. La somme des émissions pondérées par le pourcentage de chaque constituant d'une

formulation nous permet d'obtenir la quantité totale des émissions de COV due à l'évaporation de surface de la formulation.

1.2.2. *Emissions des cuves agitées ventilées*

Dans le cas où les cuves agitées sont ventilées afin de maintenir la concentration des vapeurs de solvants en dessous de la limite inférieure d'explosion, il convient d'utiliser un modèle adapté. Ainsi, l'EPA (Environmental Protection Agency) préconise de déterminer les transferts de masse de la surface d'un liquide vers l'atmosphère en conditions turbulentes. L'équation relative au calcul des émissions reste similaire à celui des cuves non ventilées, mais le coefficient global de transfert de la phase organique vers l'air, K_i , exprimé en $m.s^{-1}$, est donné par :

$$K_i = k_i \cdot K_{eq} \qquad \text{Équation 0-3}$$

Ce calcul fait appel à un coefficient de transfert de masse, k_i , dont l'expression est donnée par l'équation :

$$k_i = 4,83 \cdot 10^{-3} \cdot (U_{10})^{0,78} \cdot (Sc_G)^{-0,67} \cdot (d_e)^{-0,11} \qquad \text{Équation 0-4}$$

Les termes sont explicités dans le Tableau 73.

Symbole	Description	Valeur	Unité
U_{10}	Vitesse de l'air au-dessus du liquide		$m.s^{-1}$
Sc_G	Nombre de Schmidt de l'air	$\mu_a / (\rho_a \cdot D_i)$	-
d_e	Diamètre effectif de la cuve libre	$2(A / \pi)^{0.5}$	m
A	Surface libre de la cuve		m^2
μ_a	Viscosité de l'air (25°C)	$1,81 \cdot 10^{-4}$	$g.cm^{-1}.s^{-1}$
ρ_a	Densité de l'air (25°C)	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$g.cm^{-3}$
D_i	Coefficient de diffusion du composant i dans l'air		$cm^2.s^{-1}$

Tableau 73 : Description des symboles de l'Équation 0-4

Le second terme correspond au coefficient de partition (constante d'équilibre sans dimension) entre la phase gazeuse et la phase liquide organique :

$$K_{eq} = \frac{p_i \cdot \rho_a \cdot M_{liq}}{\rho_{org} \cdot M_{air} \cdot P_0}$$

Équation 0-5

Symbole	Description	Valeur	Unité
P_0	Pression atmosphérique	101,3	kPa
p_i	Pression partielle de vapeur du composant i		kPa
ρ_a	Masse volumique de l'air	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$g.cm^{-3}$
ρ_{org}	Masse volumique de la phase organique	0,9 – 1,5	$g.cm^{-3}$
M_{air}	Masse molaire de l'air	29	$g.mol^{-1}$
M_{liq}	Masse molaire moyenne de la phase liquide		$cm^2.s^{-1}$

Tableau 74 : Description des symboles de l'Équation 0-5
Équation 0-5

1.2.3. Emissions lors du chargement des matières premières

Les émissions de COV provenant de l'addition de matières premières dans des équipements de mélange, de broyage et de cuves de mise à la teinte peuvent être estimées selon le mode de chargement. Celui-ci joue un rôle important dans la concentration en vapeur et la formation éventuelle de gouttelettes et d'aérosols. En effet, si le chargement est fait sans

précaution particulière, il se produit des turbulences et des éclaboussures. Ceci entraîne l'accroissement de la surface de contact des matières premières avec l'air, favorable à l'émission de COV. Si la turbulence est forte, ce phénomène s'accroît avec la formation éventuelle de gouttelettes. Au contraire, si l'introduction des solvants se fait par une arrivée immergée sous la surface du liquide, la formation de turbulences et d'aérosols est réduite.

Dans l'hypothèse où le volume chargé est égal au volume d'air déplacé, la quantité de COV émise annuellement lors des opérations de chargement est donnée par :

$$E_{COV} = \frac{S \cdot P_V \cdot M \cdot V_{an}}{R \cdot T} \quad \text{Équation 0-6}$$

Symbole	Description	Valeur	Unité
V_{an}	Volume chargé annuellement		m ³ /an
P_V	Pression de vapeur au dessus du liquide à T	Loi d'Antoine	kPa
T	Température		K
S	Facteur de saturation	0,6 à 145 selon le mode de chargement	-
M	Masse molaire du solvant		g.mol ⁻¹
R	Constante des gaz parfaits		J.K ⁻¹ .mol ⁻¹

Tableau 75 : Description des symboles de l'Équation 0-6

1.2.4. Pertes par échauffement sous atmosphère inerte

Les émissions de COV correspondant à des pertes par échauffement se produisent au cours des opérations utilisant des disperseurs à grande vitesse ou des broyeurs à micro-éléments dans une cuve fermée. Si aucune ventilation ou extraction forcée de vapeurs n'a lieu lors du fonctionnement, l'agitation mécanique engendre une augmentation de température au sein du milieu réactionnel.

Les émissions se calculent de la manière suivante :

$$E_{COV} = F_{moy} \cdot \Delta n \cdot M_v \cdot Cycles \quad \text{Équation 0-7}$$

où F_{moy} est la fraction molaire moyenne des vapeurs de solvants dans les gaz sortant de l'enceinte entre T1 et T2, températures de début et de fin de cycle.

$$F_{moy} = \frac{\left(\frac{\sum (p_i)_{T1}}{101.3 - \sum (p_i)_{T1}} \right) + \left(\frac{\sum (p_i)_{T2}}{101.3 - \sum (p_i)_{T2}} \right)}{2} \quad \text{Équation 0-8}$$

$$\Delta n = 10^3 \cdot \frac{V}{R} \cdot \left(\frac{Pa_1}{T_1} - \frac{Pa_2}{T_2} \right) \quad \text{Équation 0-9}$$

Symbole	Description	Valeur	Unité
Δn	Nombre de moles de vapeur de gaz déplacé lors de l'échauffement		Mol/cycle
V	Volume de l'espace libre dans la cuve		m ³
Pa_1	Pression partielle initiale du gaz inerte dans la cuve	$Pa_1 = 101.3 - \sum (p_i)_{T1}$	kPa
Pa_2	Pression partielle finale du gaz inerte dans la cuve	$Pa_2 = 101.3 - \sum (p_i)_{T2}$	kPa
p_i	Pression partielle de chaque composé i		kPa
T_1	Température initiale		K
T_2	Température finale		K

Tableau 76 : Description des symboles de l'Équation 0-7, l'Équation 0-8 et l'Équation 0-9

1.3. Evaluation de la réduction des émissions de COV

A l'aide des calculs réalisés sous Excel (Tableau 77 et Tableau 78), les quantités de COV émis au cours de la production de vernis à ongles ont été évaluées pour une formulation de référence et une formulation contenant les solvants de substitution :

- la première est une formulation de référence réalisée avec les acétates d'éthyle et de butyle comme solvants, et de l'isopropanol comme agent mouillant de la nitrocellulose.
- la seconde formulation comporte le mélange acétate d'isoamyle et éthanol comme solvant d'origine naturelle. La teneur globale en solvants est identique à la

première formulation. Cependant, les proportions de chaque solvant ont été optimisées pour obtenir un vernis à ongles aux propriétés adéquates.

Emission de COV dans le cas d'une opération de mélange (Modèle d'émission pour l'évaporation de surface)					
Paramètres dépendant de l'installation					
Durée d'exposition (h)	Nombre d'opérations pendant une année	Température moyenne de la cuve (°C)	Vitesse de l'air à la surface de la cuve (m/s)	Surface libre de la cuve (m ²)	
3	300	20	0,05	10,179	
Paramètres dépendant de la formulation					
Substance	Concentration (% dans le vernis)	Masse molaire (g/mol)	Fraction molaire du liquide	Pression de vapeur de la substance à 20°C (kPa)	E (kg/an)
Acétate d'isoamyle	61,5	130,2	0,584	0,53	68,15
Ethanol	15,5	46,1	0,416	5,81	266,15
TOTAL	77		1,000		334,3
Quantité de COV émise lors du mélange de ce vernis (en kg/an)		334,3			

Tableau 77 : Exemple de calcul des émissions de COV par évaporation de surface pour une formulation avec des solvants d'origine naturelle

Emission de COV dans le cas d'une opération de mélange (Modèle d'émission pour l'évaporation de surface)					
Paramètres dépendant de l'installation					
Durée d'exposition (h)	Nombre d'opérations pendant une année	Température moyenne de la cuve (°C)	Vitesse de l'air à la surface de la cuve (m/s)	Surface libre de la cuve (m ²)	
3	300	20	0,05	10,179	
Paramètres dépendant de la formulation (seule la concentration de chaque composé peut être modifiée)					
Substance	Concentration (% dans le vernis)	Masse molaire (g/mol)	Fraction molaire du liquide	Pression de vapeur de la substance à 20°C (kPa)	E (kg/an)
Acétate d'éthyle	44,28	88,1	0,559	9,826	931,33
Acétate de butyle	18,3	116,2	0,175	1,102	39,36
Isopropanol	14,395	60,1	0,266	4,3	150,51
TOTAL	76,975		1,000		1121,2
Quantité de COV émise lors du mélange de ce vernis (en kg/an)		1121,2			

Tableau 78 : Exemple de calcul des émissions de COV par évaporation de surface pour une formulation conventionnelle avec des solvants d'origine pétrochimique

Les calculs des émissions de COV ont été effectués dans l'hypothèse d'une production annuelle de 6000 tonnes de vernis (Tableau 79). Pour notre simulation, les pertes par échauffement lors du broyage sont négligées car les broyeurs sont équipés d'une double enveloppe permettant la circulation d'un fluide frigorigène.

Il est important de noter que ce bilan de solvants rejetés dans l'atmosphère n'est pas exhaustif puisque plusieurs sources d'émissions ne sont pas prises en compte dans ces calculs.

Nous pouvons citer par exemple :

- les opérations de nettoyage,
- les fuites au niveau des équipements (tuyauteries, valves, pompes, raccords),
- et les déversements accidentels.

Etape du procédé de fabrication	Emissions par la formulation pétrochimique (kg/an)	Emissions par la formulation naturelle (kg/an)
Stockage des solvants (Cuve enterrée)	< 100	< 100
Chargement des matières premières	1440	380
Dispersion sous atmosphère ventilée	26261	8785
Broyage (Pertes par échauffement)	< 100	< 100
Transfert dans les conduites Remplissage des fûts	2088	551
Stockage du produit fini	< 100	< 100
Total des émissions de COV (kg/an)	30089	10016

Tableau 79 : Comparaison des émissions de COV lors des étapes de production

Les résultats du Tableau 79 indiquent que la majorité des rejets a lieu pendant la phase de dispersion. En effet, afin de respecter les VLE et VME dans les enceintes de travail, il est nécessaire d'assurer une extraction d'air au dessus des cuves de dispersion. Or, la puissance

de ventilation est souvent surdimensionnée et provoque une évaporation forcée qui conduit à des pertes importantes de solvant.

Nous constatons également une différence notable d'émissions entre les deux formulations étudiées. **L'utilisation de solvants d'origine végétale permet de diviser par 3 les rejets atmosphériques lors de la fabrication d'un vernis.** La substitution des acétates pétrochimiques par l'acétate d'isoamyle et l'éthanol est une solution adaptée à la réduction des émissions de COV. **Dans ce cas, la reformulation du vernis constitue une avancée significative dans le cadre du respect de l'environnement et permet à Durlin d'afficher son engagement dans une politique de développement durable.**

Dans le même contexte de substitution des solvants et des plastifiants d'origine pétrochimique par des composés d'origine naturelle, nous avons envisagé de remplacer la résine polyester conventionnelle par une résine d'origine naturelle.

2. Substitution de la résine polyester

2.1. Etude d'une résine alkyde

La résine polymérique reste un des constituants principal du film après l'évaporation des solvants. Elle entre en jeu dans la formation du film et lui confère de bonnes propriétés de dureté, de flexibilité et résistance à l'abrasion, de brillance, et surtout d'adhésion.

Les résines naturelles telles que les gommes dammar, les résines colophanes, l'huile de benjoin ne sont plus utilisées en raison de leur manque d'innocuité et de leur faible efficacité. Les résines employées de nos jours sont des résines aryl sulfonamide, des copolymères acryliques ou bien des polyesters. Compte tenu de leur forte viscosité et afin de faciliter leur mise en œuvre, les résines sont généralement mouillées dans un solvant, notamment dans l'acétate de butyle dans les vernis cosmétiques.

Dans le but de développer une formulation de vernis avec le maximum d'ingrédients d'origine naturelle, nous avons envisagé d'utiliser une résine de type alkyde c'est-à-dire issue d'une réaction d'un polyol, avec un anhydride et un acide gras d'huile végétale.

Nous avons sélectionné une résine alkyde à chaîne courte (12 atomes de carbone) fabriquée par l'entreprise Reichhold. Des résines alkydes à chaîne longue (\geq à 16 atomes de carbone) sont déjà utilisées pour d'autres applications telles que les peintures décoratives.

Cette résine, dénommée RE 33, est obtenue par poly-estérification du glycérol avec des acides gras d'huile de coco et de l'anhydride phtalique (Figure 85). Le profil en acide gras de l'huile de coco est :

- 86,5% d'acides gras saturés, dont 44.6% d'acide laurique, 16.8% d'acide myristique et 8.2% d'acide palmitique.
- 5,8% d'acides gras mono insaturés (majoritairement l'acide oléique),
- 1,8% d'acides gras poly insaturés.

De par sa composition, l'huile de coco est l'une des plus résistantes à l'oxydation, caractéristique recherchée pour la résine, notamment pour limiter son jaunissement au cours du temps.

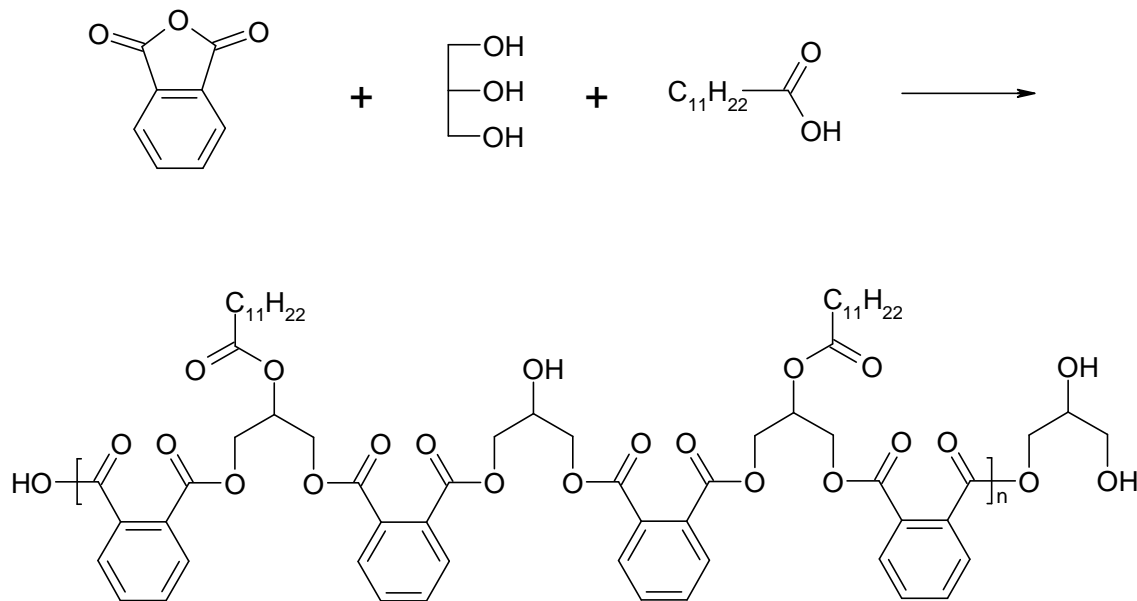


Figure 85 : Synthèse d'une résine alkyde par poly-estérification du glycérol

2.2. Formulation et caractérisation

Quatre formulations de vernis incolore ont été réalisées afin de comparer le pouvoir plastifiant et le comportement de la résine alkyde (RE33) avec ceux de la résine polyester conventionnelle (RE31), copolymère d'anhydride phtalique, d'anhydride trimellitique et de néopentylglycol. Trois concentrations différentes de résines alkyde RE 33 ont été considérées

(Tableau 80), avec une teneur globale « résine + carbonate de glycérol (agent plastifiant) » identique pour toutes les formulations.

Echantillon	RE31	RE33a	RE33b	RE33c
NC E33 (%)	9,435	9,435	9,435	9,435
EtOH (%)	12,69	12,69	12,69	12,69
Acétate d'isoamyle (%)	42,775	42,775	42,775	42,775
Carbonate Glycérol (%)	1,5	1,5	3,5	5,5
Résine (%)	17,0	17,0	15,0	13,0

Tableau 80 : Composition des vernis incolores pour la caractérisation de la résine RE33

Pour chaque formulation, la dureté du film a été caractérisée au cours du temps avec l'appareil de mesure de dureté Persoz. Le Tableau 81 et la Figure 86 montrent l'évolution de la dureté d'un film de vernis en fonction de la nature de résine utilisée.

Dureté Persoz (nombre d'oscillations)				
Temps après application du vernis	Polyester RE31	Alkyde RE33a	Alkyde RE33b	Alkyde RE33c
30'	51	129	48	31
1h	68	131	92	33
2h	96	149	113	51
18h	151	155	59	35

Tableau 81 : Evaluation de la dureté Persoz du film en fonction de la nature de la résine

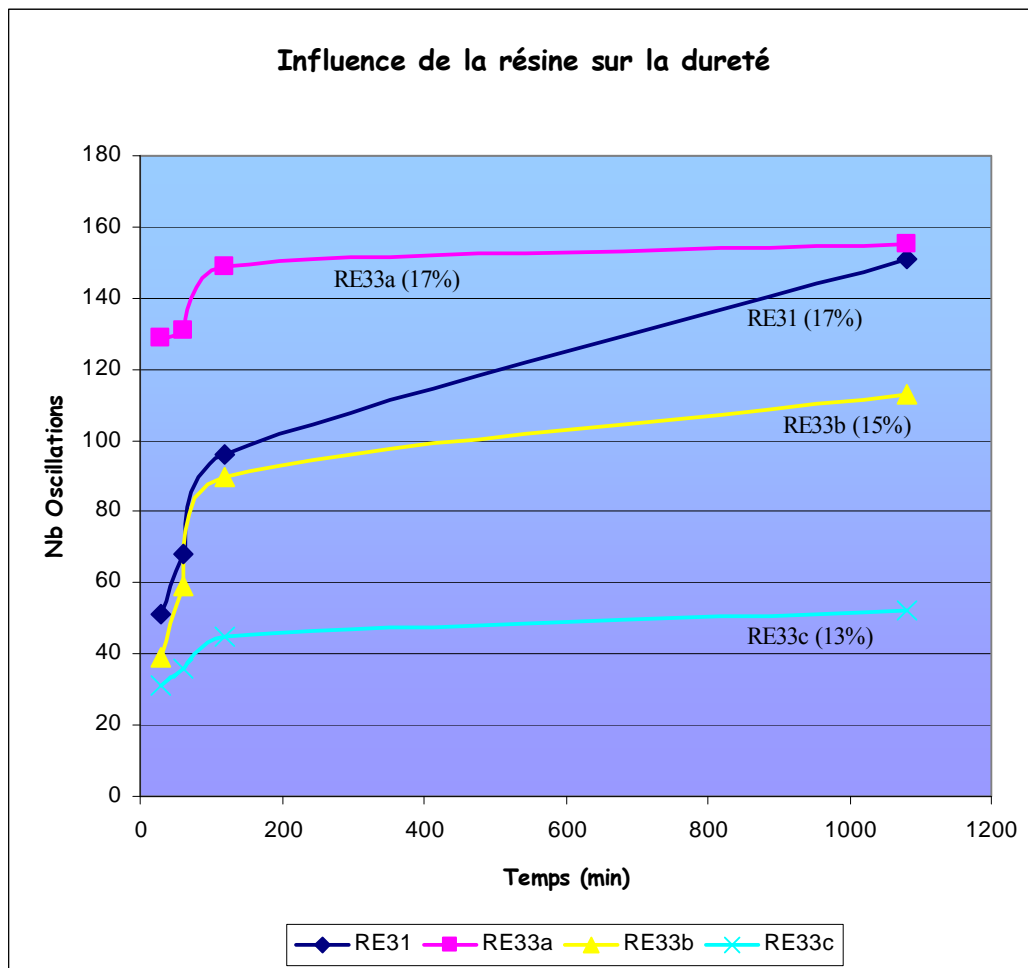


Figure 86 : Evolution de la dureté Persoz au cours du temps

A concentration égale à celle de la résine polyester, la résine alkyde permet d'atteindre un régime permanent (caractéristique du non réarrangement interne du film) beaucoup plus rapidement, ce qui tend à prouver que la libération du solvant est plus rapide qu'avec la résine

polyester. Cela constitue un intérêt certain pour le vernis car celui-ci devrait être moins sujet aux chocs et à l'usure dans les premières heures suivant l'application sur l'ongle.

D'autres caractéristiques du vernis ont été évaluées, comme la viscosité de la formulation, le temps de séchage et la brillance du film obtenu.

Formulation	RE 31	RE 33
Résine	Polyester	Alkyde
Viscosité	200 mPa.s	200 mPa.s
Temps de séchage (à cœur)	14 min	12 min
Brillance	93 %	94 %

Tableau 82 : Comparaison des caractéristiques techniques de deux formulations

D'après les résultats du Tableau 82, les caractéristiques de la formulation à base de résine alkyde sont tout aussi intéressantes que celles de la formulation à base de résine polyester :

- les viscosités sont adaptées à une application aisée du vernis sur l'ongle.
- la formulation avec la résine alkyde permet une réduction du temps de séchage. Le fait que les solvants soient moins retenus au cœur du film permet d'une part un gain au niveau du temps de séchage, et d'autre part, une atteinte du régime permanent de la dureté beaucoup plus rapide, caractéristique très intéressante pour limiter les empreintes de chocs après application.
- enfin, la résine alkyde permet de former un film de brillance légèrement supérieure à celui obtenu avec la résine polyester.

Nous venons ainsi de montrer qu'il est possible de substituer la résine polyester RE 31 par la résine alkyde d'origine naturelle RE 33, sans pénaliser les propriétés du vernis à ongles. Finalement, les études menées pour substituer les solvants, les plastifiants, la résine ont conduit à la mise au point d'une nouvelle formulation de vernis à ongles d'origine naturelle.

3. Formulation d'un vernis à ongles écologique

Pour développer un vernis à ongles d'origine naturelle, nous avons respecté les critères fixés dans le cahier des charges établis par ECOCERT. Cet organisme attribue des labels de qualité désormais reconnus à travers l'Europe. Pour obtenir la mention "Cosmétique

Ecologique", il faut que 95% des ingrédients soient d'origine naturelle et que les 5% restant fassent partie d'une liste positive d'ingrédients synthétiques établie par Ecocert.

Nous sommes en mesure de proposer un vernis à ongles dont la composition, donnée dans le Tableau 83, fait intervenir exclusivement des ingrédients d'origine végétale ou minérale, conformément au référentiel établi par Ecocert®.

Composants	Obtention	Composition (%)
Acétate d'isoamyle	Fermentation de betterave + Estérification	50.7
Ethanol	Fermentation de betterave, blé ou canne	12.47
Nitrocellulose	Coton + Nitration	16.2
Carbonate de Glycérol	Glycérol + Carbonatation	2.5
Résine alkyde	Huile végétale + Estérification	12.8
Stearalkonium hectorite	Argile + Huile Végétale	1.6
Acide citrique	Fermentation de sucres	0.03
Pigments organiques naturels	Extraits de plantes + Greffage sur support minéral	1.5
Pigments minéraux	Oxydes minéraux	0.2
Nacres	Mica et oxydes minéraux	2

Tableau 83 : Composition d'un vernis à ongles écologique

Cette première formulation de vernis à ongles écologique est très encourageante même si une étape d'optimisation reste à réaliser. En effet, il est nécessaire d'ajuster la teneur de chaque ingrédient pour aboutir à une formulation dont les caractéristiques techniques sont idéales. Celles-ci ont été comparées à celles d'une formulation d'origine pétrochimique de référence de type TFFF. Les résultats sont donnés dans le Tableau 84. Ainsi, le vernis d'origine naturelle présente un temps de séchage plus élevé, compte tenu des propriétés physico-chimiques des biosolvants utilisés. Néanmoins, cet écart peut être réduit en ajustant le ratio éthanol : acétate d'isoamyle. Les autres propriétés recherchées sont similaires, voire meilleures (pour la brillance) que celles d'une formulation conventionnelle à base d'ingrédients d'origine pétrochimique. La reprise thixotrope de la formulation est fortement

améliorée dans la composition naturelle par le carbonate de glycérol. Un fort cisaillement (qui correspond à l'agitation du flacon avant application du vernis sur l'ongle) permet une diminution de la viscosité et facilite ainsi l'application sur l'ongle. La remontée de la viscosité du vernis après son utilisation (caractérisée par l'indice thixotrope) est essentielle pour éviter la sédimentation des charges et pigments.

Enfin, le passage à une formulation d'origine naturelle génère l'augmentation du point éclair de la composition. Cela améliore la sécurité et la stabilité des produits, notamment durant les phases de stockage et de transport des vernis à ongles.

Caractéristique du vernis	Formule conventionnelle TFFF	Formule d'origine naturelle
Temps de séchage au toucher (min)	2'45	8'02
Temps de séchage à cœur (min)	3'30	9'02
Brillance (%)	88	90
Viscosité RVT , 20°C (mPa.s)		
5 tr/min	2500	2500
50tr/min	830	1000
5tr/min	1550	2100
Reprise thixotrope (Rapport de viscosité entre 5 et 50 tr/min)	1.6	2.1
Point Eclair (°C)	4	13

Tableau 84 : Comparaison des caractéristiques entre une formulation conventionnelle et une formulation naturelle

Il est évident que remplacer simultanément tous les constituants d'une formulation est un challenge difficile à relever. Un travail d'optimisation devra être réalisé chez Durlin à l'issue de la thèse pour atteindre un parfait équilibre entre temps de séchage, facilité d'application, brillance et tenue sur l'ongle. Les premiers résultats obtenus sont prometteurs pour l'obtention d'un vernis à ongles respectueux de l'environnement, économiquement viable et certifiable par Ecocert avec la mention "Cosmétique Ecologique".

4. Formulation d'un dissolvant

Deux types de formulation sont actuellement disponibles sur le marché :

- *les dissolvants à base d'acétone*. Ce sont des dissolvants de grande efficacité mais qui entraînent un fort dessèchement de la peau. L'ajout d'agents hydratants, tels que l'eau ou le glycérol, permet d'atténuer cette sensation.
- *les dissolvants sans acétone*, remplacée principalement par l'acétate d'éthyle. Ce type de formulation est légèrement moins efficace mais également moins desséchante (Tableau 85).

Le coût d'un dissolvant doit rester relativement faible pour le consommateur car c'est un produit à très courte durée de vie. Notons que le prix de revient des matières premières pour le dissolvant traditionnel 933 du Tableau 85 s'élève à 1.06€/kg. Dès lors, nous devons tenir compte de cette contrainte économique pour développer un dissolvant formulé exclusivement avec des matières premières d'origine naturelle.

Composés	Teneur massique (%)
Acétate d'éthyle	60.5
Acétate de butyle	23
Ethanol	10
Huile de paraffine	1.1
Huile de germe de blé	0.4
Eau	5
Parfum	-

Tableau 85 : Composition d'un dissolvant conventionnel 933

Notre stratégie de développement consistera à identifier, en premier lieu, un ou plusieurs solvants de vernis qui constitueront le cœur de la formule. Ensuite, des agents hydratants et émollients seront incorporés dans la formule afin d'atténuer l'effet desséchant lié à l'évaporation des solvants.

4.1. Etude du pouvoir dissolvant de solvants d'origine naturelle

Plusieurs solvants d'origine végétale ou répondant aux critères de solvant écologique ont été testés séparément pour évaluer leur efficacité en tant que dissolvant de vernis à ongles.

Ici, contrairement à la formulation d'un vernis à ongles, la vitesse d'évaporation des solvants ne constitue pas un critère essentiel. La palette des solvants utilisables est ainsi beaucoup plus large.

Le pouvoir dissolvant est évalué à l'aide d'un test visuel. Il consiste à déposer 1 ml de solvant sur un film de vernis coloré, préalablement déposé sur une plaque de verre 24 heures auparavant. Après 30 secondes, la goutte est essuyée avec du papier absorbant sans frotter. Une note sur une échelle allant de 0 à 10 est attribuée en fonction de la quantité de vernis enlevé. Une note de 10/10 correspond à l'efficacité de l'acétone (Tableau 86).

Solvant	Note	COV
Acétone	10	Oui
Diméthyl Carbonate	3	Oui
Isoamyl Acétate	7	Oui
Méthyl Oléate	0	Non
Méthyl C ₁₂ -C ₁₄	0	Non
Hydrofluoro Ether (CF-61 [®])	0 (évaporation trop rapide)	Europe : Oui USA : Non
Ethanol	5	Oui
Ethyl Isovalérate	6	Oui
Ethyl Valérate	8	Oui
Isoamyl Carbonate	3	Oui
Diisoamyl Carbonate	1	Non
Diméthyl Glutarate	5	Oui
Diéthyl Oxalate	6	Non
Ethyl Lactate	5	Non
Diéthyl Adipate	5	Non

Tableau 86 : Résultats du test de dissolution de vernis à ongles par des solvants d'origine naturelle

Les résultats de ce test démontrent qu'aucun solvant n'atteint le pouvoir dissolvant de l'acétone. Seuls les esters tels que l'acétate d'isoamyle ou le valérate d'éthyle paraissent suffisamment efficaces pour constituer le cœur d'une formule de dissolvant. Cependant, en raison de l'efficacité limitée des solvants non classés COV, il semble difficile de concevoir une formulation de dissolvant à teneur réduite en COV.

4.2. Formulation d'un dissolvant d'origine naturelle

Pour des raisons économiques, nous avons sélectionné l'acétate d'isoamyle comme solvant principal de la formulation de dissolvant. Son prix de revient est en effet moins élevé que celui du valérate d'éthyle.

Il nous a paru judicieux de mettre à profit le pouvoir plastifiant du carbonate de glycérol pour favoriser la pénétration et la diffusion de solvant au sein du film de vernis à ongles. En effet, le rôle d'un plastifiant est de se loger entre les chaînes de nitrocellulose et d'augmenter le volume libre, processus qui intervient également dans les phénomènes de solubilisation.

Dans la formule, nous avons également incorporé des agents émoullissants d'origine naturelle tels que l'eau et le glycérol. En effet, ils apportent une hydratation de l'ongle et de la peau alentours, évitant un dessèchement trop important.

Cependant, l'eau et le glycérol ne sont pas miscibles dans l'acétate d'isoamyle. Afin d'obtenir une composition parfaitement homogène, une quantité suffisante d'éthanol a été incorporée pour jouer le rôle d'agent comptabilisant. L'optimisation de la quantité d'éthanol a conduit à proposer la formulation du dissolvant donnée dans le Tableau 87. Il convient de préciser que l'acétate d'huile de fusel utilisé, fourni par la société Ecoprem, contient environ 85% massique d'acétate d'isoamyle et 15% d'acétate d'éthyle.

Dissolvant Ecologique		
Composition	Concentration massique	Prix (€/kg)
Acétate d'huile de fusel	73,95	0,9
Ethanol	18,60	0,8
Carbonate de Glycérol	3,72	6,8
Glycérol	1,86	0,5
Eau	1,6	0,4
Total	100	1,08

Tableau 87 : Dissolvant formulé avec des matières premières d'origine végétale

4.3. Evaluation des caractéristiques du dissolvant par un panel

Les trois caractéristiques essentielles d'un dissolvant : efficacité, odeur et dessèchement ont été évaluées par un panel de dix personnes pour un dissolvant conventionnel à base d'acétone (réputé très efficace) et pour la formulation d'origine naturelle (Tableau 87). Le coût des matières premières a également été estimé pour ces deux dissolvants.

Chaque panéliste, préalablement formé à l'évaluation de la qualité d'un dissolvant, devait attribuer une note de 0 à 5 pour les trois caractéristiques techniques et organoleptiques. La note de 0 correspond à une perception médiocre, alors que la note 5 signifie que ses caractéristiques sont excellentes. La moyenne des notes attribuées à chaque formulation de dissolvant est présentée dans le Tableau 88.

	Moyenne des 10 notes	
	Dissolvant Acétone (Réf.)	Dissolvant écologique
Odeur	2,06	3,47
Efficacité	3,67	2,89
Dessèchement	2,67	3,89
Coût	4,00	4,00
Surface de réponse	15,0	21,2

Tableau 88 : Panel d'évaluation du dissolvant écologique

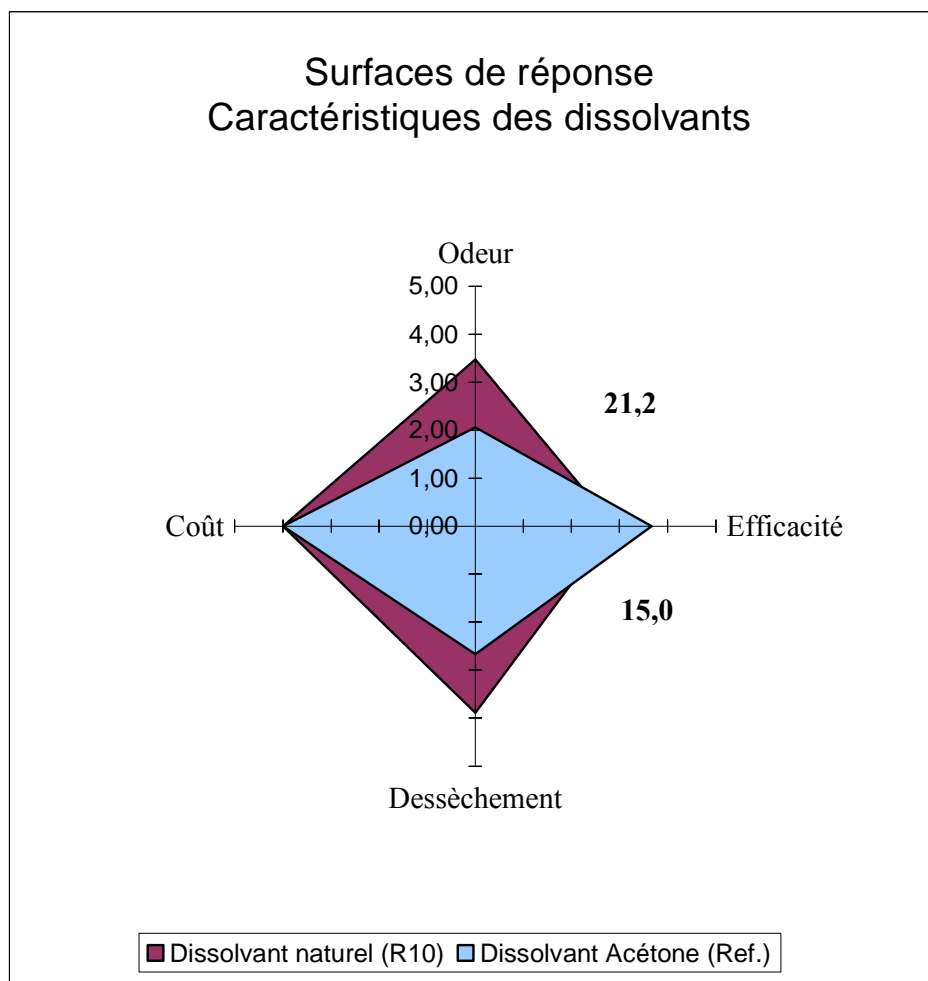


Figure 87 : Surface de réponse des critères d'évaluation des dissolvants

Les résultats obtenus (Tableau 88, Figure 87) permettent de comparer deux formules de dissolvant d'un point de vue de l'utilisateur. En considérant les surfaces de réponse, le

dissolvant d'origine naturelle obtient les faveurs du panel de consommateurs. Néanmoins, il convient de noter que les critères ne sont pas pondérés, alors que l'efficacité reste la fonction principale d'un dissolvant.

Compte tenu de ces résultats, le dissolvant formulé à partir de produits d'origine naturelle apparaît très intéressant pour concurrencer les dissolvants classiques. Même si son efficacité est légèrement plus faible que celle d'un dissolvant à l'acétone (connu pour son pouvoir solvant élevé), elle est compensée par des qualités qui collent parfaitement avec l'image que l'on attend d'un dissolvant d'origine naturelle : une odeur beaucoup plus douce et bien plus attractive, ainsi qu'un dessèchement nettement moins marqué.

5. Conclusion

A travers l'étude des sources d'émissions de COV par l'industrie des vernis à ongles, nous sommes parvenus à identifier les phases critiques d'émissions lors des différentes étapes de production.

A l'aide de modèles mathématiques, nous avons pu évaluer l'influence de la substitution des solvants pétrochimiques par des solvants d'origine naturelle sur les émissions de COV. Ces outils mathématiques offrent l'avantage de s'affranchir d'une production à l'échelle pilote pour évaluer l'impact environnemental de nouveaux solvants.

L'utilisation d'un mélange de 80% d'acétate d'isoamyle et 20% d'éthanol dans la formulation de vernis à ongles permet de réduire de 66% les émissions de COV lors des étapes de production et de conditionnement, en comparaison avec une formulation conventionnelle contenant un mélange d'isopropanol (19%), d'acétate de butyle (24%) et d'acétate d'éthyle (57%).

Cette réduction des émissions de COV dans l'atmosphère, limite d'autant la pollution atmosphérique et la production de gaz à effet de serre. Ainsi, le gain environnemental obtenu par la substitution des produits pétrochimiques est considérable.

Pour compléter l'étude de substitution des principaux ingrédients de vernis à ongles par des composés d'origine végétale, nous nous sommes intéressés au remplacement de la

résine polyester RE 31 par une résine d'origine végétale. Cette dernière, commercialisée par Reichhold, est préparée par poly-estérification du glycérol avec des acides gras d'huile de coco et de l'anhydride phtalique. Les essais en formulation ont permis de démontrer l'efficacité d'une telle résine alkyde, notamment concernant la réduction du temps de séchage et la meilleure brillance du film.

En définitive, la sélection de plusieurs matières premières d'origine végétale a débouché sur la formulation d'un vernis à ongles (Tableau 89) et un dissolvant (Tableau 90) dont la totalité des ingrédients est d'origine naturelle. De par leur composition, ces deux produits remplissent le cahier des charges établi par Ecocert pour obtenir le label "Cosmétique Ecologique".

Fonction	Composants	Origine
Solvants	Acétate d'isoamyle	Fermentation de betterave + Estérification
	Ethanol	Fermentation de betterave ou canne
Agent Filmogène	Nitrocellulose	Coton + Nitration
Plastifiant	Carbonate de Glycérol	Glycérol + Carbonatation
Résine	Résine alkyde	Huile végétale + Estérification
Agent thixotrope	Stearalkonium hectorite	Argile + Huile Végétale
Correcteur d'acidité	Acide citrique	Fermentation de sucres
Charges & Couleurs	Pigments organiques naturels	Extraits de plantes + Greffage sur support minéral
	Pigments minéraux	Oxydes minéraux
	Nacres	Mica et oxydes minéraux

Tableau 89 : Composition d'un vernis à ongles écologique

Composant	Concentration (% massique)
Acétate d'isoamyle	53,95
Acétate d'éthyle	20,00
Ethanol	18,60
Carbonate de Glycérol	3,72
Eau	1,86
Glycérol	1,86
Total	100

Tableau 90 : Dissolvant Ecologique

Conclusion Générale

Dans un secteur aussi concurrentiel et réactif que la cosmétique, l'innovation constitue une clé indispensable pour assurer la pérennité et la croissance d'une entreprise. Par ailleurs, l'industrie cosmétique s'engage de plus en plus dans une politique de développement durable afin d'améliorer son image de marque et de réduire de manière soutenable l'impact de ses produits sur l'environnement. Dans ces conditions, la collaboration de Durlin avec le Laboratoire de Chimie Agro-Industrielle a constitué une opportunité pour mettre en place des travaux orientés vers le développement de matières premières végétales pour la formulation d'une nouvelle gamme de vernis à ongles.

En premier lieu, l'état de l'art sur les constituants pour vernis à ongles a permis de répertorier les ingrédients existants et d'identifier des solvants d'origine végétale aux propriétés adaptées à la formulation de vernis à ongles :

- l'acétate d'isoamyle,
- l'isovalérate d'éthyle,
- l'éther d'éthyle et d'isoamyle,
- le carbonate de méthyle et d'isoamyle.

L'huile de fusel, co-produit de la distillation du bioéthanol, s'est révélée être une source, disponible et à faible coût, d'alcool isoamylique. Cette matière première constitue le point de départ de la démarche d'éco-conception mise en œuvre, qui prend en compte les aspects environnementaux tout au long du cycle de vie du produit. Nous sommes ainsi parvenus à synthétiser ces biosolvants en respectant les critères de la chimie verte tels que :

- l'utilisation de matières premières d'origine renouvelable,
- la mise au point de voies de synthèse privilégiant la catalyse hétérogène, afin de faciliter le traitement du milieu réactionnel,
- l'innocuité des réactifs et des produits,
- l'intensification des procédés permettant de réaliser des économies de réactifs, d'énergie, et de réduire les déchets générés.

La détermination de deux indicateurs verts, l'économie d'atomes et le facteur d'impact environnemental, nous a permis d'évaluer le bénéfice généré par les conditions mises en œuvre pour chaque réaction.

Avec la synthèse de l'acétate d'isoamyle, ces indicateurs ont montré l'intérêt d'utiliser l'anhydride acétique comme réactif pour l'estérification de l'alcool isoamylique. La catalyse hétérogène par résine échangeuse d'ions acide permet de faire réagir à son tour l'acide acétique formé en cours de réaction. Le rendement obtenu atteint alors 98% avec une économie d'atomes de 94% et un facteur d'impact environnemental de 0,07.

La voie de synthèse développée pour l'oxydation de l'alcool isoamylique utilise le peroxyde d'hydrogène comme oxydant en présence d'une quantité catalytique d'acide tungstique et d'Aliquat 336 comme catalyseur de transfert de phase. Outre un rendement élevé de 82% en acide isovalérique et une sélectivité totale, cette réaction présente un faible impact environnemental (6,7). L'acide isovalérique ainsi obtenu a été estérifié par l'éthanol selon le procédé mis au point pour la synthèse de l'acétate d'isoamyle.

Le carbonate mixte de méthyle et d'isoamyle a été préparé par méthylocarbonylation de l'alcool isoamylique en présence d'un excès de carbonate de diméthyle, avec un rendement de 74% et une économie d'atomes de 82%. La mise en œuvre d'une catalyse hétérogène par K_2CO_3 permet une séparation aisée et une production limitée de déchets (E-facteur de 1,4).

Pour la préparation du dernier solvant potentiel des vernis à ongles, seule la réaction de Williamson en présence d'un catalyseur de transfert de phase (PEG 300) a conduit à la formation de l'éther d'éthyle et d'isoamyle avec un rendement de 94%. En revanche, ces conditions ne respectent pas tous les critères de la chimie verte. L'utilisation d'une base en quantité stœchiométrique conduit à une faible économie d'atomes (38%) et à un E-facteur élevé de 10.

L'étude des paramètres techniques (pouvoir solvant, temps de séchage) et du comportement en formulation des différentes molécules synthétisées nous a permis de sélectionner, parmi celles-ci, un solvant de substitution, l'*acétate d'isoamyle*, pour les raisons suivantes :

- ses propriétés physico-chimiques sont proches des solvants pétrochimiques (acétates d'éthyle et de butyle),
- son temps de séchage est court, comparativement aux autres solvants d'origine naturelle,
- son odeur fruitée, rappelant la banane, correspond parfaitement à l'idée de nature que l'on souhaite véhiculer grâce à ce nouveau vernis à ongles,

- son procédé de préparation présente toutes les qualités requises (impact environnemental, coût matières premières, coût de transformation) pour être transposé à l'échelle industrielle.

La même démarche d'éco-conception a permis la préparation de nouveaux plastifiants pour vernis à ongles. Dans ce contexte, plusieurs carbonates ont été fabriqués par transcarbonatation du carbonate de diméthyle avec trois alcools d'origine naturelle :

- le carbonate de diisoamyle,
- le carbonate de dilauryle,
- le carbonate de glycérol.

Une voie de synthèse efficace de préparation du carbonate de glycérol a été mise au point, par catalyse hétérogène (Na_2CO_3). Le procédé de production en continu permet de fabriquer du carbonate de glycérol de haute pureté (98%) à partir du carbonate de diméthyle et du glycérol. L'évaluation environnementale du procédé est excellente à la vue du E-facteur de 0,77.

L'innovation de cette synthèse par rapport aux procédés industriels existants repose sur la conversion élevée du glycérol introduit et sur une sélectivité totale, permettant de s'affranchir d'une délicate opération de distillation du carbonate de glycérol.

Le pouvoir plastifiant des trois carbonates synthétisés a été étudié et comparé au plastifiant traditionnellement utilisé dans l'industrie des vernis à ongles, l'acétyl tributyl citrate. L'étude des propriétés mécaniques d'un film de vernis par Analyse Mécanique et Dynamique a démontré que le carbonate de glycérol permet de diminuer de façon considérable la température de transition vitreuse de la nitrocellulose. Outre son innocuité et sa biodégradabilité, le **carbonate de glycérol** possède un fort pouvoir plastifiant vis-à-vis de la nitrocellulose puisqu'il permet de réduire par quatre la teneur d'une formulation en plastifiant.

Une nouvelle résine alkyde d'origine naturelle issue de la polyestérification entre le glycérol, les acides gras de l'huile de coco et l'anhydride phtalique a été testée pour remplacer la résine polyester d'origine pétrochimique. Au final, en incorporant des pigments végétaux et minéraux, la formulation de vernis obtenue remplit les critères d'obtention du label *Cosmétique Ecologique*.

A l'aide de modèles mathématiques développés par l'US EPA (Agence Américaine de Protection de l'Environnement) et repris par l'ADEME, nous avons pu réaliser l'étude des sources d'émissions de COV lors des différentes phases de la production d'un vernis à ongles. La substitution des solvants pétrochimiques par un mélange de solvants d'origine naturelle (acétate d'isoamyle et éthanol) conduit à une réduction de plus de 60% des émissions de COV. Il s'agit là d'une avancée considérable en matière de développement durable. Durlin montre ainsi sa volonté de réduire de façon significative l'impact de son activité sur la pollution atmosphérique et le réchauffement climatique.

Le développement durable dans lequel s'est engagé Durlin suggère de nouvelles pistes de recherche pour améliorer encore la qualité de ses produits et réduire l'impact environnemental de son activité :

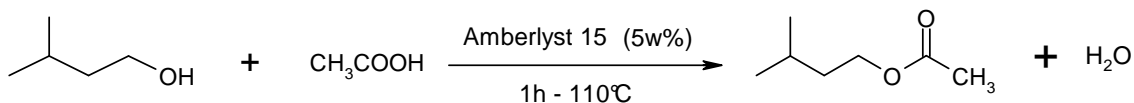
- le développement d'une résine alkyde ou polyester d'origine naturelle nécessite de trouver une molécule de substitution à l'anhydride phtalique.
- les pigments naturels actuels n'offrent pas une stabilité et un rendu couleur aussi bons que les pigments synthétiques. La prospection de pigments végétaux stables ou la mise au point de techniques de protection (par enrobage ou encapsulation) constitue une perspective de travail pour répondre à la forte demande industrielle pour ce type d'ingrédients.
- un polymère, ou des agents gélifiants, aux propriétés thixotropes seraient une alternative idéale à l'unique agent thixotrope utilisé dans les vernis à ongles, la bentone.
- l'application de la technologie de pastillage mériterait d'être étudiée. Cette technique consisterait à déposer des gouttes de vernis sur un support papier et à réaliser le séchage en usine pour conduire à la formation de pastilles de film. Pour appliquer le vernis à ongles, l'utilisateur n'aurait plus qu'à décoller la pastille et à la coller, par pression, sur l'ongle. Grâce à cette technique, aucun solvant ne serait libéré en dehors de l'atmosphère contrôlée de l'usine, protégeant ainsi l'utilisateur d'une exposition aux solvants volatils.
- enfin, la suppression totale des solvants volatils dans un vernis à ongles représenterait un aboutissement pour asseoir cette industrie dans le développement durable. La solution pourrait reposer sur le développement de polymères filmogènes et réticulables, afin de permettre un séchage sans évaporation de solvant.

Partie Expérimentale

1. Préparation des solvants

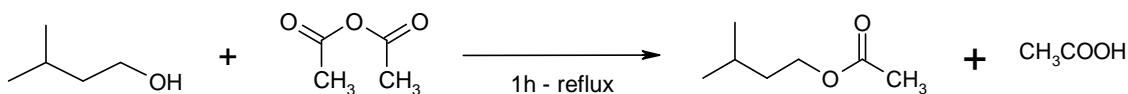
1.1. Synthèse de l'acétate d'isoamyle

1.1.1. Estérification par l'acide acétique



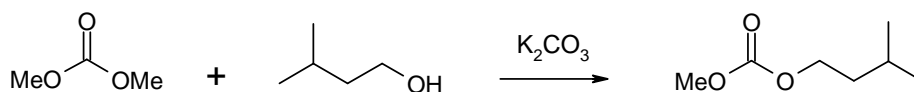
Dans un ballon tricol de 250 ml surmonté d'un système d'élimination d'eau en continu de type Dean-Starck et équipé d'une agitation mécanique et d'un thermomètre, on introduit l'alcool isoamylique (40 g, 454 mmol), l'acide acétique glacial (32.72 g, 544.8 mmol, 1.2 eq) et 2g de résine échangeuse de cations H⁺ Amberlyst 15. Le milieu réactionnel est placé sous agitation pendant 1h avec une température de consigne de 120°C. Une filtration par gravité permet de séparer le catalyseur et une distillation à pression atmosphérique (T = 141-142°C) fournit l'acétate d'isoamyle (69.8 g, 97%) sous la forme d'un liquide incolore.

1.1.2. Estérification par l'anhydride acétique



Dans un ballon tricol de 250 ml surmonté d'un réfrigérant à boules et équipé d'une agitation mécanique et d'un thermomètre, on introduit l'alcool isoamylique (40 g, 454 mmol), l'anhydride acétique (46.34 g, 454 mmol) et 2 g de résine échangeuse de cations Amberlyst 15. Le chauffage du milieu réactionnel à reflux (130°C) pendant 1h permet une conversion totale (99.8%) de l'alcool isoamylique. Une distillation à pression atmosphérique permet de séparer l'acétate d'isoamyle de l'acide acétique formé.

1.2. Synthèse du méthyl isoamyl carbonate

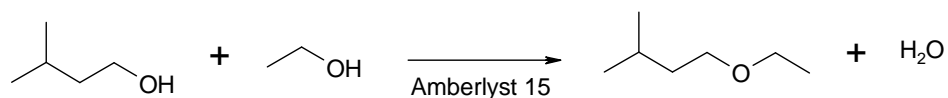


Dans un ballon tricol de 250 ml surmonté d'un réfrigérant à boules et équipé d'une agitation mécanique et d'un thermomètre, on introduit l'alcool isoamylique (20g, 196.1 mmol), le carbonate de diméthyle (18.04g, 392.2 mmol) et de 10g de catalyseur K_2CO_3 . Le milieu réactionnel est agité pendant 4h à reflux (90°C). L'isoamyl carbonate est récupéré par distillation à pression atmosphérique ($T = 157-158^\circ C$) sous la forme d'un liquide incolore.

L'analyse RMN¹H permet de caractériser le méthyl isoamyl carbonate :

¹H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) : δ (ppm) = 4.11-4.12 (t, 2H, OCH_2), 3.78 (s, 3H, OCH_3), 1.69-1.71 (dd, H, CH), 1.55 (t, 2H, OCH_2CH_2), 0.90-0.92 (d, 6H, CH_3).

1.3. Synthèse de l'éthyl isoamyl éther



1.3.1. Catalyse par résine échangeuse d'ions

L'alcool isoamylique (5 g, 57 mmol), l'éthanol (2.61 g, 57 mmol) et la résine Amberlyst® 15 (500 mg) sont introduits simultanément dans un ballon tricol de 50 ml équipé d'un réfrigérant et d'un thermomètre. La résine a été préalablement lavée à l'éthanol puis mise à sécher pendant 12h à l'étuve à 103°C. Le mélange est placé sous agitation magnétique pendant 3h à reflux (80-82°C).

Le milieu réactionnel est ensuite analysé par chromatographie en phase gazeuse, avec une colonne polaire.

Les résultats nous montrent que la réaction n'a pas démarré, on observe uniquement deux pics, correspondant aux deux alcools de départ.

1.3.2. Catalyse acide par H_2SO_4

L'alcool isoamylique (10 g, 113 mmol), l'éthanol (10.5 g, 227 mmol) et l'acide sulfurique 98% (1.00 g) sont introduits simultanément dans un ballon tricol de 50 ml équipé d'un réfrigérant et d'un thermomètre. Le mélange est placé sous agitation magnétique pendant 3h à reflux (80-82°C).

Le milieu réactionnel est ensuite analysé par chromatographie en phase gazeuse, avec une colonne polaire.

Les résultats nous montrent que la réaction n'a pas démarré, on observe uniquement deux pics, correspondant aux deux alcools de départ.

1.3.3. Réaction de Williamson catalysée par PEG 300

L'alcool isoamylique (25 g, 0.284 mol), l'hydroxyde de potassium en poudre (17.5 g, 0.312 mol, 1.1 eq) et le PEG 300 (2.5 g) sont introduits simultanément dans un réacteur quadricol de 250 ml équipé d'un réfrigérant et d'un thermomètre et d'une agitation mécanique. Le mélange est agité vigoureusement à température ambiante pendant 15 min. La réaction de formation de l'alcoolate est fortement exothermique. A l'aide d'une ampoule à brome on introduit ensuite l'iodoéthane (44.2g, 0.284 mol) goutte à goutte et le mélange est laissé sous agitation pendant 4h. La disparition complète de l'iodoéthane est suivie par chromatographie en phase gazeuse. Le taux de conversion de l'alcool isoamylique atteint alors 94%.

L'iodure de potassium formé et l'excès d'hydroxyde de potassium sont séparés du milieu réactionnel par filtration sur Büchner (taille 2). Une distillation à pression atmosphérique permet de récupérer l'isoamyl éthyl éther (b.p. = 103-104°C) sous la forme d'un liquide incolore à l'odeur fruitée/rance.

1.3.4. Réaction de Williamson catalysée par Aliquat 336

L'alcool isoamylique (5 g, 57 mmol), l'hydroxyde de potassium en poudre (4.77 g, 85 mmol, 1.5 eq) et le sel de tétra alkylammonium (1g) sont introduits simultanément dans un ballon tricol de 50 ml équipé d'un réfrigérant et d'un thermomètre. L'iodoéthane (8.84 g, 57 mmol) est ajouté goutte à goutte à l'aide d'une ampoule à brome et le mélange est porté à 40°C. Au bout de 2h, l'analyse chromatographique du milieu réactionnel montre que le taux de conversion de l'alcool isoamylique est de 68%, et que l'iodoéthane n'est pas entièrement consommé.

1.3.5. Catalyse par résine échangeuse d'ions sous pression

L'alcool isoamylique (60 g), l'éthanol (62.4 g, 2 équivalents) et la résine Amberlyst® 15 (8 g) préalablement lavée à l'éthanol et séchée à l'étuve sont introduits simultanément dans une autoclave équipée d'un manomètre. La température est régulée grâce à une sonde de température plongeant dans une encoche du réacteur. Le chauffage du milieu réactionnel à

120°C permet d'obtenir une pression de 3 bars, et le mélange est ainsi laissé sous agitation magnétique pendant 4h. L'analyse chromatographique du milieu réactionnel ne montre aucune trace d'éther d'isoamyle et d'éthyle.

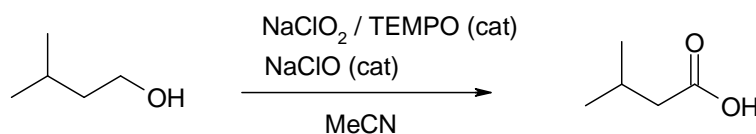
1.3.6. Caractérisation

L'analyse RMN du produit distillé à 103-104°C permet de caractériser l'éther d'isoamyle et d'éthyle.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) : δ (ppm) 3.47-3.43 (t, 2H, CH_2O), 3.38-3.43 (t, 2H, CH_2O), 1.65-1.69 (m, 1H, CH), 1.43-1.46 (m, 2H, CH_2), 1.15-1.19 (t, 3H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$), 0.86-0.90 (d, 6H, CH_3).

1.4. Synthèse de l'acide isovalérique

1.4.1. Catalyse par Tempo



Dans un ballon tricol de 500ml équipé d'une agitation mécanique et de deux ampoules de coulée ouvertes de 100ml, on introduit le 3-méthyl-1-butanol (3.52 g, 40mmol), TEMPO (2,2,6,6-tetraméthyl-1-piperidinyloxy free radical) (0.437 g, 2.8mmol) et 200ml d'acétonitrile. (Aucun milieu tampon pour éviter une chloration n'est ajouté car l'alcool isoamylique ne semble pas pouvoir être attaqué par le chlore). Une solution de chlorite de sodium est préparée en dissolvant 80% NaClO_2 (9.04 g, 80 mmol) dans 40 ml d'eau. Une solution d'hypochlorite de sodium est préparée en diluant de l'eau de javel ménagère (5.28% NaOCl , 1.6 g, 2 mol%) dans 20ml d'eau. Le milieu réactionnel est agité et porté à 35°C, puis environ 20% de la solution de NaClO_2 est ajoutée dans le ballon par une ampoule de coulée, suivi d'environ 20% de la solution d'eau de javel par l'autre ampoule de coulée.

Le mélange de l'eau de javel diluée et la solution de chlorite de sodium est à proscrire car l'instabilité du mélange pourrait conduire à une explosion.

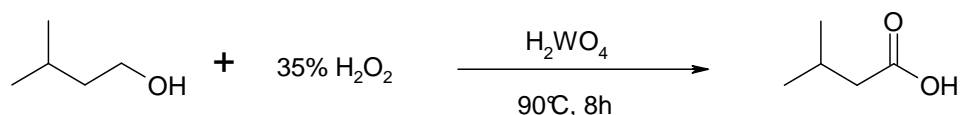
Le restant des 2 solutions de sodium est introduit simultanément par les 2 ampoules de coulées pendant 2h. Le milieu réactionnel est agité à 35°C jusqu'à que la réaction soit complète (5h).

Après refroidissement du milieu réactionnel à température ambiante, le pH du milieu est ajusté à 8 avec une solution de soude 2N. La réaction est ensuite stoppée par ajout d'une solution de sulfite de sodium Na_2SO_3 (12.2g dans 200ml d'eau) sous agitation. Cette réaction étant fortement exothermique, il est nécessaire d'utiliser un bain eau-glace pour maintenir le milieu à une température inférieure à 20°C . Na_2SO_3 est ajouté jusqu'à disparition de la couleur dans chacune des deux phases. Le mélange est laissé sous agitation pendant 15 min.

Un volume de méthyl t-butyl éther (MTBE) égal au volume de la phase aqueuse est ajouté, toujours sous agitation. La phase organique est séparée et conservée. Le même volume de MTBE est ajouté et le mélange est acidifié par une solution d'HCl 2.0N jusqu'à pH 2-3, sous agitation vigoureuse. La phase organique est séparée et la phase aqueuse est encore extraite avec $2 \times 100\text{ml}$ de MTBE. L'ensemble des phases organiques est lavé avec $2 \times 100\text{ml}$ de solution de NaCl saturé.

Le milieu réactionnel est analysé en CPG en l'état. Les solvants sont distillés à l'évaporateur rotatif. Le traitement de ce milieu réactionnel par lavage basique puis acide permet d'extraire l'acide carboxylique correspondant. Cependant l'analyse faite avant évaporation des solvants montre que l'on récupère uniquement une partie de l'acide isovalérique formé, qui correspond à un taux de conversion de l'alcool de 31%.

1.4.2. Oxydation à l'eau oxygénée

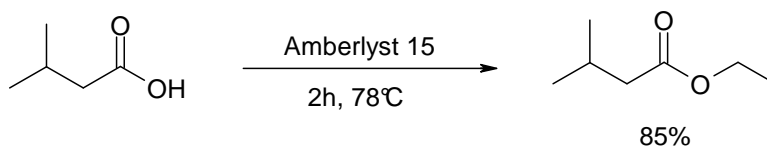


Dans un ballon tricol de 250 ml équipé d'une agitation mécanique, d'un réfrigérant et d'un thermomètre, on introduit l'acide tungstique (0.566 g, 2.2 mmol, 2 mol%) sous la forme d'une poudre jaune, 15 ml d'eau et 15 ml d'eau oxygénée à 35% en solution dans l'eau. Ce mélange est porté à 55°C jusqu'à l'obtention d'une solution homogène. Ensuite le 3-méthyl-1-butanol (10 g, 113 mmol) et l'eau oxygénée 35% (33.07 g, 340 mmol, 3 eq) sont ajoutés simultanément. Le milieu réactionnel est chauffé à 90°C pendant 24h.

Le milieu réactionnel est refroidi à température ambiante jusqu'à la formation de 2 phases distinctes. La phase organique est séparée par décantation. L'acide dissous dans la phase gazeuse est extrait par l'hexane. Les 2 phases organiques sont rassemblées, puis séchées

sur MgSO_4 et le solvant est évaporé sous pression réduite (40 mmHg, 85°C). On récupère l'acide isovalérique (9.2 g, 79.5%) sous la forme d'un liquide incolore visqueux.

1.5. Synthèse de l'isovalérate d'éthyle

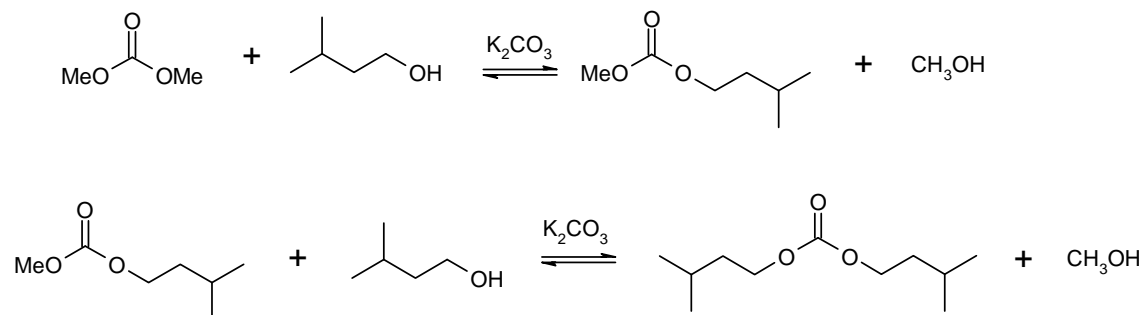


Dans un ballon tricol de 250ml surmonté d'un réfrigérant à boules et équipé d'une agitation mécanique et d'un thermomètre, on introduit l'acide isovalérique (acide 3-méthyl-1-butanoïque) (20g, 196.1mmol), l'éthanol (18.04 g, 392.2 mmol, 2 eq) et 10 g de résine échangeuse Amberlyst® 15. Le milieu réactionnel est agité pendant 4h à reflux (85°C). L'isovalérate d'éthyle est récupéré par distillation à pression atmosphérique ($T = 131\text{-}133^\circ\text{C}$) sous la forme d'un liquide incolore.

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) : δ (ppm) = 4.12-4.14 (q, 2H, OCH_2), 2.2 (d, 2H, CH_2CO), 2.10-2.11 (t, 1H, CH), 1.26 (t, 3H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$), 0.95-0.97 (d, 6H, CH_3CH).

2. Préparation des plastifiants

2.1. Synthèse du carbonate de diisoamyle



Dans un réacteur quadricol de 250 ml surmonté d'une longue colonne de distillation et équipé d'une agitation mécanique et d'un thermomètre, on introduit le carbonate de diméthyle (10 g, 0.111 mol), l'alcool isoamylique (49 g, 0.555 mol), et le catalyseur K_2CO_3 (5 g). Le mélange est chauffé pendant 4h avec une température de consigne élevée (140°C) de façon à atteindre un fort reflux dans le réacteur. On récupère en tête de colonne de distillation ($T=63\text{-}$

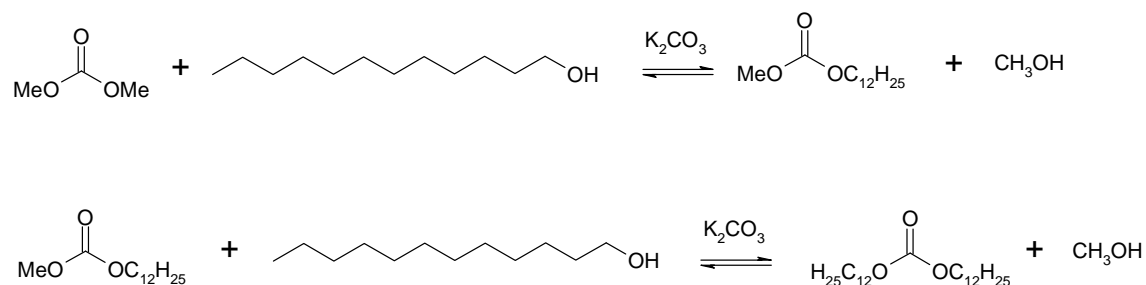
64°C) un mélange correspondant à l'azéotrope DMC – méthanol de composition massique 30 - 70. La cinétique de réaction peut-être suivie par CPG et la réaction est stoppée lorsque tout le DMC introduit a réagi. Le carbonate de diisoamyle est obtenu avec une sélectivité de 99% par rapport au carbonate intermédiaire.

Une distillation sous pression réduite (92-94°C, 3.8 mmHg) permet d'isoler le carbonate de diisoamyle (17.44 g, rendement global 76%) sous la forme d'un liquide incolore et inodore.

L'analyse RMN¹H permet de caractériser le carbonate de diisoamyle :

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) : δ (ppm) = 4.11-4.12 (t, 2H, OCH₂), 1.69-1.71 (dd, H, CH), 1.55 (t, 2H, OCH₂CH₂), 0.90-0.92 (d, 6H, CH₃).

2.2. Synthèse du didodécyl carbonate



Dans un réacteur tricol de 250 ml surmonté d'un réfrigérant à boules et équipé d'une agitation mécanique et d'un thermomètre, on introduit le carbonate de diméthyle (15 g, 0.167 mol), le dodécanol (93.17 g, 0.5 mol), et le catalyseur K₂CO₃ (5 g). Le mélange est mis à chauffer pendant 5h à reflux de DMC. Ces conditions permettent de former le carbonate symétrique avec une sélectivité de 85% par rapport au carbonate mixte.

Le point d'ébullition du carbonate de dilauryle atteignant 460°C à pression atmosphérique, la purification est réalisée par distillation sous pression réduite (180°C, 0.1 mbar) pour distiller uniquement le dodécanol et récupérer un mélange de composition (carbonate de dilauryle : carbonate de méthyle et de lauryle 94 : 6). Le carbonate de dilauryle (33.3 g, 48%) est obtenu sous la forme d'un liquide incolore visqueux.

L'analyse RMN permet de caractériser le carbonate de dilauryle :

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) : δ (ppm) = 4.12 (t, 2H, OCH₂), 1.55 (t, 4H, OCH₂CH₂), 1.26-1.32 (m, 18H, CH₂), 0.87-0.90 (t, 3H, CH₃).

3. Matériel Analytique

3.1. Chromatographie gazeuse

Toutes les synthèses ont été suivies par chromatographie en phase gazeuse. L'appareillage utilisé est un ChromPack 9002 munie d'une colonne polaire CP WAX 25m* 0.32mm*1.2µm. Le détecteur utilisé est un détecteur à ionisation de flamme (FID)

Les injections ont été réalisées on column et l'ensemble des échantillons a été préalablement dilué à 1 pour 1000 dans l'acétone.

3.2. Chromatographie liquide

L'étude analytique de la synthèse du carbonate de glycérol a été réalisée par HPLC dans les conditions suivantes :

Matériel

- Pompe : Spectra System P 1500 Spectra-Physics Analytical
- Système d'injection : Spectra System AS 3000 Spectra-Physics Analytical
- Colonne apolaire Car-H
- Détecteur : réfractomètre Varian Prostar Model 350 RI detector

Conditions analytiques

- Eluant : H₂SO₄ à 0,004 N
- Débit : 0,80 ml/min
- Température de la colonne : 35°C
- Volume d'injection : 20 µL

4. Appareillage de caractérisation physico-chimique

4.1. Enregistreur de temps de séchage

L'appareil utilisé pour la mesure est enregistreur de temps de séchage ERICHSEN BK3 muni d'un moteur 3 vitesses : 30min, 1h et 2h.

Ce type d'appareillage permet de distinguer deux types de temps de séchage:

- Temps de séchage au toucher, qui correspond au séchage du film en surface. A ce stade, le film reste cependant sensible aux chocs et aux pressions.

- Temps de séchage à cœur, qui correspond au séchage à l'intérieur du film et à l'évaporation complète des molécules de solvants emprisonnées dans le film. Le film acquiert alors des caractéristiques mécaniques proches de celles d'un état stationnaire.

Protocole de mesure

A l'aide de l'applicateur, un film humide $75\mu\text{m}$ d'épaisseur est déposé sur une plaque verre. Dans une enceinte thermostatée à 20°C , l'aiguille de l'appareil de mesure vient creuser un sillon dans le film (Figure 88). Cette marque disparaît dès le séchage complet du film, ce qui permet de mesurer le temps de séchage à cœur. Un temps de séchage intermédiaire, le temps de séchage au toucher, est repérable par un rétrécissement de la largeur du sillon.

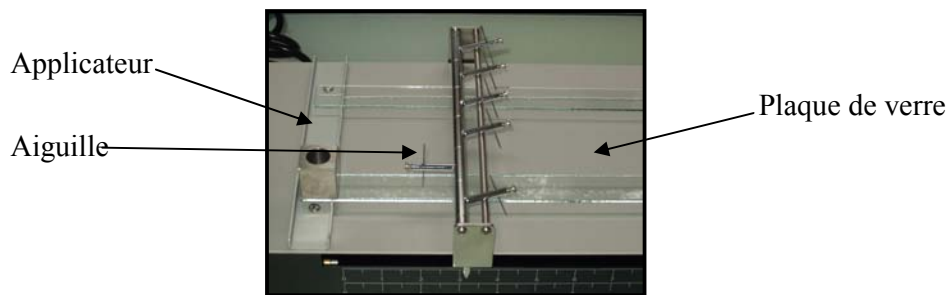


Figure 88 : Enregistreur de temps de séchage

4.2. Dureté Persoz

La dureté Persoz est mesurée sur un pendule de Persoz selon le protocole établi par la société Durlin, et qui répond aux normes ASTM D 4366 et EN ISO 1522. L'appareil utilisé est un ERICHSEN Pendulum Damping Tester model 299/300. Le pouvoir plastifiant d'une molécule est caractérisé par une diminution de la dureté. Les oscillations d'un pendule normalisé, reposant par une bille sur la surface à tester, possèdent un temps d'amortissement directement proportionnel à la dureté de cette surface.

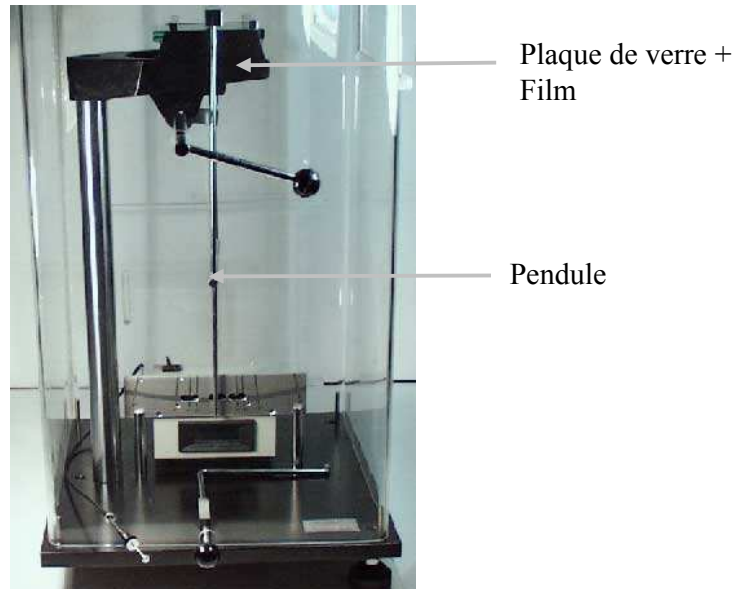


Figure 89 : Pendule Persoz

Protocole de mesure

Un film humide de 300 μm est appliqué sur une plaque de verre. Les mesures sont effectuées à intervalles réguliers (30 min, 1h, 2h, 4h, 24h) après séchage du vernis à ongles dans une enceinte thermostatée à 20°C.

4.3. Mesure de la température de transition vitreuse

La mesure de la température de transition vitreuse T_g du film peut être effectuée par DMA ou DMTA (Dynamical and Mechanical Temperature Analysis ou Analyse dynamique et mécanique en température) (Figure 90).

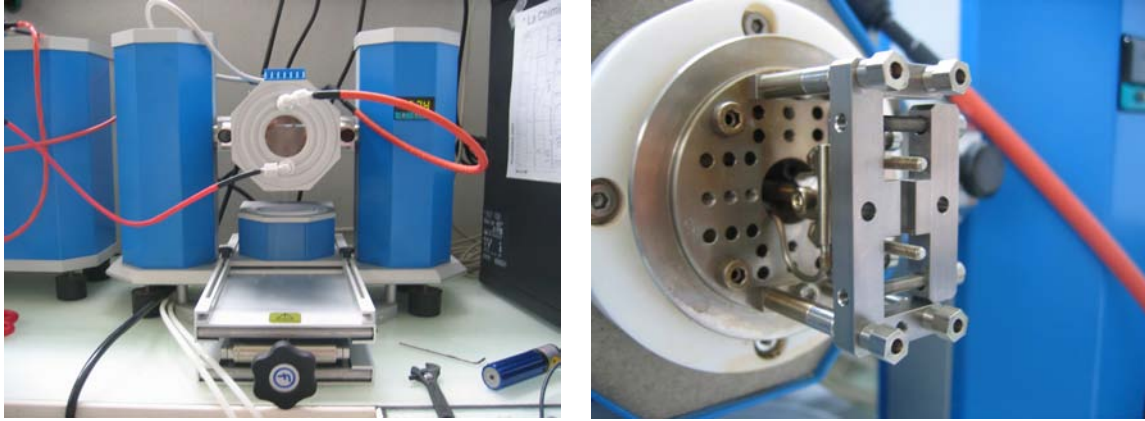


Figure 90: Appareil DMA et son module de tension

Protocole de mesure

L'échantillon est préparé par coulage de la formulation dans une matrice en téflon puis mis à sécher sur une plaque thermostatée à 30°C pendant 24 heures, dans des conditions à l'humidité ambiante. On obtient alors un film dans lequel on découpe des éprouvettes, d'une épaisseur d'environ 200 μm , une largeur d'environ 10 mm et une longueur utile d'environ 7 mm.

Une précontrainte de -0.5 N est imposée à l'échantillon avant le début de la mesure afin de mettre le film en tension pour permettre une meilleure précision. L'échantillon est sollicité en traction et en petites déformations à la fréquence de 1 Hz, en lui imposant un déplacement sinusoïdal de 8 μm . Il est soumis à un balayage en température de 3°C/min sur une plage de -50°C à 60°C.

Bibliographie



1. Nurit, I.; Miard, S.; Forestier, B.; Deswartvaegher, A., Cellulose compositions for fast drying nail polish, **2004**, FR 2842729, (Bergerac NC, Fr.).
2. Peterson, N. *Evaluation of VOC Definition Based on Vapor Pressure*, Joint Services Environmental Management Conference & Exposition, **2005**.
3. EPA, Definition of Volatile Organic Compounds (VOC). **2004**, (<http://www.epa.gov/ttn/atw/voc/vocpg.html>).
4. Atkinson, R., Gas-phase tropospheric chemistry of organic compounds: a review. *Atmospheric Environment, Part A: General Topics*, **1990**, 24A, (1), 1-41.
5. Carter, W. P. L., Development of ozone reactivity scales for volatile organic compounds. *Air & Waste*, **1994**, 44, (7), 881-899.
6. Carter, W. P. L. *Development of ozone reactivity scales for volatile organic compounds*; Statewide Air Pollut. Res. Cent., Univ. California, Riverside, CA, USA.: 1991; p 130 pp.
7. Carter, W. P. L., A detailed mechanism for the gas-phase atmospheric reactions of organic compounds. *Atmospheric Environment, Part A: General Topics*, **1990**, 24A, (3), 481-518.
8. Carter, W. P. L., Quantification of Ozone Impacts of Volatile Organic Compounds. **2003**, (<http://pah.cert.ucr.edu/~carter/>).
9. Clean Air Act, United States Environmental Protection Agency, 1990.
10. Air Resources Board, California Air Pollution Control Laws, 2006. <http://www.arb.ca.gov/bluebook/bluebook.htm>
11. Reach, Législation REACH. **2006**, (http://mineco.fgov.be/organization_market/Reach/pdf/press_release_st10870_fr.pdf).
12. California Proposition 65,
13. Clark, J. H., Green chemistry: today (and tomorrow). *Green Chemistry*, **2006**, 8, (1), 17-21.
14. (OECD), O. f. E. C.-o. a. D. *Workshop on sustainable Chemistry*, **1998**.
15. Sheldon, R. A., Green solvents for sustainable organic synthesis: state of the art. *Green Chemistry*, **2005**, 7, (5), 267-278.
16. Anastas, P.; Warner, J., *Green Chemistry: Theory and Practice*, **1998**; p 160 pp.
17. Trost, B. M., The atom economy: a search for synthetic efficiency. *Science (Washington, DC, United States)*, **1991**, 254, (5037), 1471-1477.
18. Trost, B. M., Atom economy - a challenge for organic synthesis: homogeneous catalysis leads the way. *Angewandte Chemie, International Edition in English*, **1995**, 34, (3), 259-281.
19. Trost, B. M., On Inventing Reactions for Atom Economy. *Accounts of Chemical Research*, **2002**, 35, (9), 695-705.
20. Trost, B., Inventing reactions for atom economy. *Abstracts of Papers, 224th ACS National Meeting, Boston, MA, United States, August 18-22, 2002*, **2002**, ORGN-265.
21. Sheldon, R. A., Organic synthesis - past, present and future. *Chemistry & Industry (London, United Kingdom)*, **1992**, (23), 903-906.

22. Sheldon, R. A., Consider the environmental quotient. *Chemtech*, **1994**, 24, (3), 38-47.
23. Sheldon, R. A., Catalysis and pollution prevention. *Chemistry & Industry (London)*, **1997**, (1), 12-15.
24. Constable, D. J. C.; Curzons, A. D.; Freitas dos Santos, L. M.; Geen, G. R.; Kitteringham, J.; Smith, P.; Hannah, R. E.; McGuire, M. A.; Webb, R. L.; Yu, M.; Hayler, J. D.; Richardson, J. E., Green chemistry measures for process research and development. *Green Chemistry*, **2001**, 3, (1), 7-9.
25. Curzons, A. D.; Mortimer, D. N.; Constable, D. J. C.; Cunningham, V. L., So you think your process is green, how do you know? - Using principles of sustainability to determine what is green - a corporate perspective. *Green Chemistry*, **2001**, 3, (1), 1-6.
26. Andraos, J., Unification of Reaction Metrics for Green Chemistry: Applications to Reaction Analysis. *Organic Process Research & Development*, **2005**, 9, (2), 149-163.
27. Andraos, J., Unification of reaction metrics for green chemistry: Applications to reaction analysis. [Erratum to document cited in CA142:221884]. *Organic Process Research & Development*, **2005**, 9, (4), 519.
28. Eissen, M.; Mazur, R.; Quebbemann, H.-G.; Pennemann, K.-H., Atom economy and yield of synthesis sequences. *Helvetica Chimica Acta*, **2004**, 87, (2), 524-535.
29. Eissen, M.; Metzger, J. O., Environmental performance metrics for daily use in synthetic chemistry. *Chemistry--A European Journal*, **2002**, 8, (16), 3580-3585.
30. Andraos, J., Unification of Reaction Metrics for Green Chemistry II: Evaluation of Named Organic Reactions and to Reaction Discovery. *Organic Process Research & Development*, **2005**, 9, (4), 404-431.
31. Ecocert, *Référentiel définissant les produits cosmétiques écologiques et biologiques*, L'Isle-Jourdain, **2003**.
32. Chiva, V.; Coutou, M.; Gallo, R.; Jehanno, C.; Laforest, F., Aqueous nail polish compositions with reduced drying time, **1998**, FR 2755009, (Bergerac NC S. A., Fr.).
33. Goldschmidt, G., An analytical approach for reducing workplace health hazards through substitution. *Am Ind Hyg Assoc J FIELD Full Journal Title: American Industrial Hygiene Association journal*, **1993**, 54, (1), 36-43.
34. HSE, *7 Steps to Successful Substitution of Hazardous Substances*, HSE Books ed.; United Kingdom Health and Safety Executive, Suffolk, UK, **1994**.
35. Mikami, K., *Green Reaction Media in organic Synthesis*, **2005**; p 187.
36. Toda, F., *Organic Solid State Reactions (Topics in Current Chemistry)* Springer, Heidelberg, **2005**.
37. Curran, D. P., Fluorous methods for synthesis and separation of organic molecules. *Pure Applied Chemistry*, **2000**, 72, (9), 1649-1653.
38. Rabai, J.; Szlavik, Z.; Horvath, I. T., Chemistry in fluorous biphasic systems. *Handbook of Green Chemistry and Technology*, **2002**, 502-523.
39. Dupont, J., On the solid, liquid and solution structural organization of imidazolium ionic liquids. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, **2004**, 15, (3), 341-350.
40. Jain, N.; Kumar, A.; Chauhan, S.; Chauhan, S. M. S., Chemical and biochemical transformations in ionic liquids. *Tetrahedron*, **2005**, 61, (5), 1015-1060.
41. Dupont, J.; Spencer, J., On the noninnocent nature of 1,3-dialkylimidazolium ionic liquids. *Angewandte Chemie, International Edition*, **2004**, 43, (40), 5296-5297.

42. Garcia, M. T.; Gathergood, N.; Scammells, P. J., Biodegradable ionic liquids. Part II. Effect of the anion and toxicology. *Green Chemistry*, **2005**, 7, (1), 9-14.
43. Swatloski, R. P.; Holbrey, J. D.; Rogers, R. D., Ionic liquids are not always green: hydrolysis of 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate. *Green Chemistry*, **2003**, 5, (4), 361-363.
44. Jastorff, B.; Stoermann, R.; Ranke, J.; Moelter, K.; Stock, F.; Oberheitmann, B.; Hoffmann, W.; Hoffmann, J.; Nuechter, M.; Ondruschka, B.; Filser, J., How hazardous are ionic liquids? Structure-activity relationships and biological testing as important elements for sustainability evaluation. *Green Chemistry*, **2003**, 5, (2), 136-142.
45. Pretti, C.; Chiappe, C.; Pieraccini, D.; Gregori, M.; Abramo, F.; Monni, G.; Intorre, L., Acute toxicity of ionic liquids to the zebrafish (*Danio rerio*). *Green Chemistry*, **2006**, 8, (3), 238-240.
46. McKim, J. M., Jr.; Wilga, P. C.; Breslin, W. J.; Plotzke, K. P.; Gallavan, R. H.; Meeks, R. G., Potential Estrogenic and Antiestrogenic Activity of the Cyclic Siloxane Octamethylcyclotetrasiloxane (D4) and the Linear Siloxane Hexamethyldisiloxane (HMDS) in Immature Rats Using the Uterotrophic Assay. *Toxicol. Sci.*, **2001**, 63, (1), 37-46.
47. Bara, I.; Terren, N.; Michelet, J., Cosmetic composition containing volatile and cyclic silicone oils, **1996**, EP 706789, (Oreal S. A., Fr.).
48. Ein-Eli, Y.; Laura, R., Asymmetric organic alkyl methyl carbonates for nonaqueous power sources, **1999**, WO 9934472, (Covalent Associates, Inc., USA).
49. Gan, H.; Palazzo, M.; Takeuchi, E. S., Transesterification process and catalysts for synthesizing unsymmetric organic carbonate esters, **1998**, EP 885874, (Wilson Greatbatch Ltd., USA).
50. Koch, P.; Romano, U., Higher alcohol carbonates and their use as synthetic lubricants, **1983**, EP 89709, (Agip Petroli S.p.A., Italy; Anic S.p.A.).
51. Mizia, F.; Rivetti, F., Alkyl carbonates as solvents for degreasing and washing of metal surfaces, **2001**, EP 1083247, (Enichem S.p.A., Italy).
52. Spencer, M. S., A mixture of ethers useful as a gasoline additive, **1984**, GB 2123411, (Imperial Chemical Industries PLC, UK).
53. Dierker, M., Oleochemical carbonates - an overview. *Lipid Technology*, **2004**, 16, (6), 130-134.
54. Deweerdt, J. C. M., Dialkyl carbonates, **1974**, FR Patent 2192091, (Societe Nationale des Poudres et Explosifs).
55. Trela, B. A.; Bogdanffy, M. S., Carboxylesterase-dependent cytotoxicity of dibasic esters (DBE) in rat nasal explants. *Toxicology and Applied Pharmacology*, **1991**, 107, (2), 285-301.
56. Trela, B. A.; Bogdanffy, M. S., Cytotoxicity of dibasic esters (DBE) metabolites in rat nasal explants. *Toxicology and Applied Pharmacology*, **1991**, 110, (2), 259-267.
57. Bogdanffy, M. S.; Kee, C. R.; Hinchman, C. A.; Trela, B. A., Metabolism of dibasic esters by rat nasal mucosal carboxylesterase. *Drug Metabolism and Disposition*, **1991**, 19, (1), 124-129.
58. Keenan, C. M.; Kelly, D. P.; Bogdanffy, M. S., Degeneration and recovery of rat olfactory epithelium following inhalation of dibasic esters. *Fundamental and Applied Toxicology*, **1990**, 15, (2), 381-393.
59. Stull Jeffrey, O.; Thomas Richard, W.; James Lawrence, E., A comparative analysis of glove permeation resistance to paint stripping formulations. *AIHA journal : a journal for the science of occupational and environmental health and safety*, **2002**, 63, (1), 62-71.
60. Ganesh, K., DBE-Eco friendly solvent for coatings industry. *Paintindia*, **1998**, 48, (12), 49-50.

61. Machac, J. R., Jr.; Marquis, E. T.; Woodrum, S. A.; Darragas, K., Coating remover compositions, **2003**, WO 2003062325, (Huntsman Petrochemical Corporation, USA).
62. Pokorny, R. J., Aqueous composition containing dibasic ester and thickening agent for removing coatings, **1990**, US 4927556, (Minnesota Mining and Manufacturing Co., USA).
63. Anon, Dibasic esters as industrial solvents and intermediate materials. *Kagaku Kogyo*, **2003**, 54, (4), 315-318.
64. Howey, J. A.; Delgado, E., Fabrics impregnated with a cleaning composition for cleaning printing machines, **2005**, US 2005250659, (BBA Nonwovens Simpsonville, Inc., USA).
65. Morris, J. B.; Clay, R. J.; Trela, B. A.; Bogdanffy, M. S., Deposition of dibasic esters in the upper respiratory tract of the male and female Sprague-Dawley rat. *Toxicology and Applied Pharmacology*, **1991**, 108, (3), 538-546.
66. Glenn, S. C.; Cole, A. H.; Smith, K. L., Dibasic esters as solvents in antioxidant compositions for surface-treating textiles, **2001**, WO 2001023508, (Cognis Corporation, USA).
67. Bleyl, U.; Fleischmann, H., Paint remover, **1997**, EP 755987, (Cfm Gmbh Chemo-Technische Produkte, Germany).
68. Jackson, H. L., Paint remover free of chlorinated solvents, **1987**, RD 275071.
69. Hawes, C. L.; Shireman, D. E., Color changing paint remover composition, **2006**, US 2006229220, (USA).
70. Watkin, H., Nail varnish remover, **2005**, GB 2403480, (HMT Nail Care Limited, UK).
71. Altnau, G., Dissolving and film forming: DBE and DBE-IB as non-VOC solvent alternatives in coating systems and paint strippers. *European Coatings Journal*, **2002**, (11), 33-34, 36, 39.
72. Toto, M.; Neishi, T., Process for manufacturing ethyl lactate, **2005**, JP 2005154290, (Ccy K. K., Japan).
73. Liu, R.; Xiao, X.; Zhang, F., Catalytic synthesis of isoamyl isovalerate by solid super acid SO₄²⁻/TiO₂. *Huaxue Yanjiu Yu Yingyong*, **2002**, 14, (2), 197-198, 204.
74. Tretjak, S.; Burtin, E.; Teissier, R., Continuous esterification process for the preparation of ethyl lactate from lactic acid and ethanol, **2004**, FR 2848209, (Atofina, Fr.).
75. Berglund, K. A., Nail polish lacquer remover, **2002**, US 2002183215, (Board of Trustees of Michigan State University, USA).
76. Umemoto, M., Safe removers and solvents for nail polishes, **2000**, JP 2000119142, (Japan).
77. Wallingford, V. H.; Homeyer, A. H.; Jones, D. M., Alkyl carbonates in synthetic chemistry. I. Condensation with organic esters. Synthesis of malonic esters. *Journal of the American Chemical Society*, **1941**, 63, 2056-2059.
78. Bayless, R. E., Nail polish remover, **1994**, WO 9416671, (Dotolo Research Corp., USA).
79. Dotolo, V. A.; Schwartz, J. R.; Kraus-Marchak, J., Nail polish remover composition, **1993**, WO 9318734, (Dotolo Enterprises, Inc., USA).
80. Pasztor Laczko, Z.; Vargha, L.; Szentesi, F., Nail lacquer remover comprising ethyl lactate, **1990**, HU 52692, (Hung.).
81. Schaefer, B. S., Towellettes impregnated with a paint and nail polish remover formulation, **2005**, US 6960266, (Quick Clean Products, Inc., USA).

82. Garmier, W., Biodegradable penetrating lubricant, **2003**, US 2003069146, (Renewable Lubricants, Inc., USA).
83. Denton, R. M., Environmental surface disinfectant, **2004**, US 2004253139, (USA).
84. Denton, R. M., Environmentally-safe insecticides, **2004**, US 2004253287, (USA).
85. Denton, R. M., Alkyl lactates as environmentally safe fungicides, **2005**, US 2005020678, (USA).
86. Uno, K.; Tanaka, M.; Shimoda, T., Preparation of dialkyl carbonates, **2000**, JP 2000191594, (Nihon GE Plastics, Ltd., Japan).
87. Van de Pol, J. J. J. M.; Hackmann, M. M.; Krugers, J. P. H. M., Tribologically active component-containing anticorrosive lubricant lacquer and its applications, **2005**, WO 2005010107, (Nederlandse Organisatie voor Toegepast- Natuurwetenschappelijk Onderzoek TNO, Neth.).
88. Hillion, G.; Proriol, D., Synthesis of a high-grade lubricant from sunflower oil methyl esters. *Oleagineux, Corps Gras, Lipides*, **2003**, 10, (5-6), 370-372.
89. Yunus, R.; Fakhru'l-Razi, A.; Ooi, T. L.; Iyuke, S. E.; Idris, A., Development of optimum synthesis method for transesterification of palm oil methyl esters and trimethylolpropane to environmentally acceptable palm oil-based lubricant. *Journal of Oil Palm Research*, **2003**, 15, (2), 35-41.
90. Kalam, M. A.; Masjuki, H. H., Effect of palm oil methyl ester and its emulsions on lubricant degradation and engine component wear. *Lubrication Science*, **2003**, 16, (1), 57-65.
91. Pavlovicova, A.; Cvengros, J., Lubricants based on vegetable oils. *Petroleum and Coal*, **1999**, 41, (2), 99-102.
92. Isbell, T. A.; Abbott, T. P.; Asadauskas, S.; Lohr, J. E., Jr., Biodegradable oleic estolide ester base stocks and lubricants, **1999**, WO 9925794, (United States Dept. of Agriculture, USA; Lambent Technologies, Inc.).
93. Migdal, C. A.; Rowland, R. G., Hydroxycarboxylic acid esters and hydroxypolycarboxylic acid esters as antiwear additives for fuels and lubricants, **2005**, US 2005198894, (Crompton Corp., USA).
94. Gross, S. F.; Barabash, M. J.; Hessel, J. F., A terpene-free graffiti remover, paint stripper, degreaser composition, **2001**, WO 2001021719, (Cognis Corporation, USA).
95. Tavares, B. A., Nail polish remover comprising fatty acid esters, **2004**, US 2004142830, (React-Nti, LLC, USA).
96. Alfos, C., Vernis à Ongles. *Innovations en Cosmétique* http://www.iterg.com/article.php3?id_article=160, 2005.
97. Koda, Y.; Tsukagoshi, K., Alcohol-based nail polish compositions, **2003**, JP 2003342129, (Codan Co., Ltd., Japan).
98. Hofmann, W. H., Nail polish remover, **1991**, US 5077038, (Vi-Jon Laboratories, Inc., USA).
99. Corre, M.-F. *Naturel, Cosmétiques et Consommateur*, Le naturel en cosmétique: Réalité scientifique ou opportunité commerciale?, **2006**; COSMED: Montpellier.
100. Dodds, D. R.; Lopez, J. L.; Zepp, C. M.; Brandt, S., Process for preparing optically active glycidate esters, **2003**, US 6521445, (Sepracor, Inc., USA).
101. Bukowska, A.; Bukowski, W.; Mossety-Leszczak, B., Synthesis of glycidyl esters. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, **1999**, 74, (12), 1145-1148.

102. Van Noort, L. W.; Smits, J. J. T.; Stichter, H., Process for glycidation of carboxylic acids, **2001**, WO 2001030881, (Shell Internationale Research Maatschappij BV, Neth.).
103. Schou, S. A., From finkel and fusel to the pure fusel oil. *Archiv for Pharmaci og Chemi*, **1969**, 76, (26), 1177-1198.
104. Krishna, S. H.; Divakar, S.; Prapulla, S. G.; Karanth, N. G., Enzymic esterification process for the preparation of amyl carboxylate esters from amyl alcohols, **2002**, Application: IN IN 98-DE2152 189038, (Council of Scientific and Industrial Research, India).
105. Brau, H. M., Review of the origin and composition of fusel oil. *Puerto Rico, Univ., Agr. Exptl. Sta. Tech. Paper*, **1957**, 17, 30 pp.
106. Chan, T. H., Use of saturated salt solution in the refining of fusel oil. *Taiwan Sugar*, **1956**, 3, (No. 6), 13-17.
107. Ehrlich, F., Conditions Governing the Formation of Fusel Oil and their Relation to the Production of Albuminoids in the Yeast. *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, **1907**, 40, 1027-1047.
108. Ehelich, F.; Pistschimuka, P., Conversion of Amines into Alcohols by Yeast and Mold Fungi. *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, **1912**, 45, 1006-1012.
109. Neubauer, O.; Fromherz, K., The Decomposition of Amino Acids in Yeast Fermentation. *Z. physiol. Chem.*, **1911**, 70, 326-350.
110. Patil, A. G.; Koolwal, S. M.; Butala, H. D., Fusel oil: composition, removal and potential utilization. *International Sugar Journal*, **2002**, 104, (1238), 51-54, 56-58.
111. Bukala, M.; Burczyk, B.; Witek, S., By-products of the pulp and paper industry. *Przegląd Papierniczy*, **1959**, 15, 97-101.
112. Bukala, M.; Burczyk, B.; Witek, S., Technical-grade higher aliphatic alcohols from crude fusel oil of sulfite-liquor origin. I. Purification of crude fusel oil from [fermented] sulfite liquor. *Chem. Stosowana*, **1959**, 3, 497-510.
113. Bukala, M.; Burczyk, B.; Witek, S., Technical grade higher aliphatic alcohols from crude fusel oil of sulfite liquor origin. III. Isolation of higher aliphatic alcohols with the use of azeotropic agents for ethanol dehydration. *Chem. Stosowana*, **1960**, 4, 283-304.
114. Bukala, M.; Burczyk, B.; Witek, S., Technical grade higher aliphatic alcohols from crude fusel oil of sulfite liquor origin. IV. Separation of anhydrous aliphatic alcohols by the benzenol method. *Chem. Stosowana*, **1961**, 5, 105-121.
115. Artyukhov, V. G.; Osipenko, A. A.; Kiselev, N. P.; Egorov, A. S.; Bereznikova, D. S.; Kolando, V. V.; Khvoshchin, B. I.; Karavaev, M. Y.; Tolmachev, A. N., Separation of alcohols from a fusel oil, **1973**, Application: SU SU 71-1705742 382678, (Ukrainian Scientific-Research Institute of the Alcohol and Liqueur-Vodka Industry).
116. Sasmaz, D.; Yegin, S. Y.; Iskender, H., Evaluation of fusel oil. Laboratory-scale simple distillation of fusel oil from molasses and investigation of its fractions by gas chromatography. *Doga: Turk Muhendislik ve Cevre Bilimleri Dergisi*, **1991**, 15, (4), 415-421.
117. Thorpe, A., Oxidation of alcohols. *Chemistry Review (Deddington, United Kingdom)*, **2001**, 10, (4), 12-13.
118. Williams, J. L. R.; Reynolds, D. D.; Dunham, K. R.; Tinker, J. F., Disproportionation of unsymmetrical carbonates. *Journal of Organic Chemistry*, **1959**, 24, 64-68.

119. Zhan, B. Z.; White, M. A.; Sham, T. K.; Pincock, J. A.; Doucet, R. J.; Rao, K. V. R.; Robertson, K. N.; Cameron, T. S., Zeolite-Confined Nano-RuO₂: A Green, Selective, and Efficient Catalyst for Aerobic Alcohol Oxidation. *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, (8), 2195-2199.
120. Khedr, M. A.; Zanati, E. M., Engineering aspects of fusel oil esterification. Part I. Reaction optimum conditions. *Transactions of the Egyptian Society of Chemical Engineers*, **1990**, 16, (2), 89-101.
121. Ogata, Y.; Matsubara, Y., Composition of fusel oil obtained by distillation of fermented Ipomoea batatas. I. Aliphatic alcohols. 1. *Nippon Kagaku Kaishi (1921-47)*, **1953**, Ind. Chem. Sect. 56, 684-685.
122. Kucuk, Z.; Ceylan, K., Potential utilization of fusel oil: a kinetic approach for production of fusel oil esters through chemical reaction. *Turkish Journal of Chemistry*, **1998**, 22, (3), 289-300.
123. Dejonge, M. E., Anti-fouling paint, **1890**, US 441290.
124. Ousheff, D. I., Solvent thinner suitable for paints and lacquers, etc, **1938**, US 2117990.
125. Abbott, A. P.; Bell, T. J.; Handa, S.; Stoddart, B., O-Acetylation of cellulose and monosaccharides using a zinc based ionic liquid. *Green Chemistry*, **2005**, 7, (10), 705-707.
126. Ballivet-Tkatchenko, D.; Chambrey, S.; Keiski, R.; Ligabue, R.; Plasseraud, L.; Richard, P.; Turunen, H., Direct synthesis of dimethyl carbonate with supercritical carbon dioxide: Characterization of a key organotin oxide intermediate. *Catalysis Today*, **2006**, 115, (1-4), 80-87.
127. Martin, R. C., Alcohols as lacquer solvents. *Metal Cleaning and Finishing*, **1933**, 5, 27-30.
128. Priestman, F., Composition for Removing Paint or Varnish, **1902**, US 705139.
129. Ruppman, C. J., Renovating old oil paintings, **1928**, DE 525642.
130. Mellul, M.; De La Porterie, V., Cosmetic composition containing epoxidized oil as plasticizers, **1995**, EP 645134, (Oreal S. A., Fr.).
131. Gravell, J. H., Rust-preventive coating for metals, **1922**, US 1428085.
132. Cavalie, H. R.; Gandoz, M. M., Cellulose lacquer, **1951**, FR 988540.
133. Ting, H.-W., Lacquer solvents from fusel oil. *Chiao-Tung Univ. Research Inst. Ann. Rept. Bur. Chem.*, **1936**, 3, 75.
134. Seel, P. C., Nitrocellulose sheets or films adapted for photographic purposes, **1922**, US 1415059.
135. Clarke, H. T., Nitrocellulose composition, **1923**, US 1444333.
136. *Fusel Oil*, III C ed.; Encyclopedia Britannica Inc., Chicago, **1956**.
137. Dunkel, J.; Adler, B.; Bergmann, H., Broadband solvent for lacquers and paints and its production, **2003**, DE 19960900, (Oleo GmbH, Germany).
138. Barker, J.; Gao, F., Stabilized electrolyte for electrochemical cells and batteries, **1999**, US 5922494, (Valence Technology, Inc., USA).
139. Ozgulsun, A.; Karaosmanoglu, F., Environmentally friendly lubricating oil candidate. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, **1999**, 77-79, (Twentieth Symposium on Biotechnology for Fuels and Chemicals, 1998), 83-89.
140. Ozgulsun, A.; Karaosmanoglu, F.; Tuter, M., Esterification reaction of oleic acid with a fusel oil fraction for production of lubricating oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, **2000**, 77, (1), 105-109.

141. Fredrikson, M.; Ahonen, H., Fatty acids-fatty acid esters-aminated fatty acid mixtures as lubricant additives for diesel fuels, **2002**, WO 2002100987, (Forchem Oy, Finland).
142. Doermo, N.; Belafi-Bako, K.; Bartha, L.; Ehrenstein, U.; Gubicza, L., Manufacture of an environmentally safe biolubricant from fusel oil by enzymatic esterification in solvent-free system. *Biochemical Engineering Journal*, **2004**, 21, (3), 229-234.
143. Nerlekar, P. G.; Srinivasan, K. S., Mixed amyl esters made from fusel oil. *Chem. Age (India)*, **1959**, 10, 449-451.
144. Bystrova, T. Y.; Zakarchevnyi, D. I.; Kal'kov, A. A.; Terekhov, L. A., Study of the possibility of extracting rhenium from nitrate-sulfate solutions by distillation through the vapor-gas phase. *v sb., Renii. Khimiya, Tekhnol., Analiz*, **1976**, 74-76.
145. Polyakov, B. I., Extraction of trace amounts of rhenium from solutions of complex composition. *v sb., Renii. Khimiya, Tekhnol., Analiz*, **1976**, 69-70.
146. Kundra, S. K.; Deshpande, P. D., Extractions with fusel oil phosphate. *Journal of Scientific & Industrial Research*, **1960**, 19B, (No. 2), 77-78.
147. Sweeney, W. M., Low flash point diesel fuel of increased conductivity containing amyl alcohol, **1985**, US 4539014, (Texaco Inc., USA).
148. Schulte-Hoette, M., Use of fusel oils from redistillation of alcohols as fuel, **1995**, DE 4403830.
149. Gorman, J. W., Diesel fuel additive to improve cetane rating, **1986**, US 4585461.
150. Moncrieff, R. W., Esters in perfumery. *Soap, Perfumery & Cosmetics*, **1947**, 20, 870-872.
151. Adnan, A.; Qadeer, M. A.; Chaudhry, M. Y.; Iqbal, M. Z., Production of fragrance esters from fusel oil by mycelial lipase of *Rhizopus arrhizus*. *Pakistan Journal of Scientific and Industrial Research*, **1994**, 37, (11), 449-452.
152. De Castro, H. F.; Moriya, R. Y.; Oliveira, P. C.; Soares, C. M. F., Fusel oil as precursor for aroma generation by biotransformation using lipase. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, **1999**, 77-79, (Twentieth Symposium on Biotechnology for Fuels and Chemicals, 1998), 817-826.
153. Quilter, M. G.; Hurley, J. C.; Lynch, F. J.; Murphy, M. G., The production of isoamyl acetate from amyl alcohol by *Saccharomyces cerevisiae*. *Journal of the Institute of Brewing*, **2003**, 109, (1), 34-40.
154. Musienko, E. V.; Petykhin, Y. M., Nail enamel remover, **2002**, RU 2194492, (Gosudarstvennoe Obrazovatel'noe Uchrezhdenie Voronezhskaya Gosudarstvennaya Tekhnologicheskaya Akademiya, Russia).
155. Lin, W.-z.; Xu, D.-x.; Zhao, C.-t., Synthesis of butyl isovalerate using sodium bisulfate as catalyst. *Fujian Shifan Daxue Xuebao, Ziran Kexueban*, **2003**, 19, (3), 54-57.
156. Su, Y.; Zhang, H.; Deng, S.; Tao, N.; Diao, C.; Zhu, D.; Quan, J., Process for preparation of fatty alcohol acetate, **2003**, CN 1436765, (Shanghai Petrochemical Co., Ltd. of China Petrochemical Co., Ltd., Peop. Rep. China).
157. Mouloungui, Z.; Marechal, P.; Truong, D. N., Polyol polycarbonates, organic compositions containing them, a method for obtaining these organic compositions and a process for extraction of polyol polycarbonates and their applications, **2006**, FR 2874217, (Institut National de la Recherche Agronomique INRA, Fr.; Institut National Polytechnique; Condat S. A.).
158. Fukuda, K.; Inoue, Y.; Wakai, Y.; Kimura, A., Production of isoamyl acetate by yeasts *Hansenula mrakii* and *Saccharomyces cerevisiae*: role of esterase. *Recent Research Developments in Fermentation & Bioengineering*, **1998**, 1, (Pt. 1), 47-53.

159. Xiang, J.; Orita, A.; Otera, J., Fluorous biphasic esterification directed towards ultimate atom efficiency. *Angewandte Chemie, International Edition*, **2002**, 41, (21), 4117-4119.
160. Misyukov, N. V.; Bzhitskii, V. A.; Anan'in, A. A.; Zhukov, Y. N.; Yankilevich, V. M., Isoamyl alcohol production from fusel oil, **2003**, RU 2196763, (ZAO "Nitrometan", Russia).
161. Jessop, P. G.; Heldebrant, D. J.; Li, X.; Eckert, C. A.; Liotta, C. L., Green chemistry: Reversible nonpolar-to-polar solvent. *Nature (London, United Kingdom)*, **2005**, 436, (7054), 1102.
162. Yadav, J. S.; Reddy, B. V. S.; Basak, A. K.; Narsaiah, A. V., Recyclable 2nd generation ionic liquids as green solvents for the oxidation of alcohols with hypervalent iodine reagents. *Tetrahedron*, **2004**, 60, (9), 2131-2135.
163. Stanton, B.; Allen, D. A.; Priest, O. P., Green chemistry: Zirconium as a substitute for acid catalysis. *Abstracts of Papers, 225th ACS National Meeting, New Orleans, LA, United States, March 23-27, 2003*, **2003**, CHED-1031.
164. Uehara, T.; Ishihara, H.; Tanaka, S., Alkyl cycloheptylmethyl carbonates and perfume compositions, **2006**, Application: EP
EP 2006-4209
1698684, (Kao Corporation, Japan).
165. Mao, L.-x.; Zhong, M.; Liao, D.-z.; He, J.-y., Structure of modified titanium base solid acid and catalytic performance for the synthesis of tributyl citrate. *Huaxue Yu Nianhe*, **2005**, 27, (3), 179-182.
166. Samantaray, S. K.; Parida, K., SO₄²⁻/TiO₂-SiO₂ mixed oxide catalyst, 3. An eco-friendly catalyst for esterification of acetic acid. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, **2003**, 78, (2), 381-387.
167. Lindall, C. M.; Ridland, J., Esterification catalyst compositions, **2001**, WO 2001056694, (Acma Limited, UK).
168. Ridland, J.; Hepplewhite, I. W., Esterification catalysts without color forming residues in alcohol reaction with acid, **1999**, WO 9928033, (Tioxide Specialties Limited, UK).
169. Nagaraju, N.; Peeran, M.; Prasad, D., Synthesis of isoamyl acetate using NaX and NaY zeolites as catalysts. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, **1997**, 61, (1), 155-160.
170. Dalpozzo, R.; De Nino, A.; Maiuolo, L.; Procopio, A.; Nardi, M.; Bartoli, G.; Romeo, R., Highly efficient and versatile acetylation of alcohols catalyzed by cerium(III) triflate. *Tetrahedron Letters*, **2003**, 44, (30), 5621-5624.
171. Chen, H.; Fu, S.-l.; Long, X.; Huang, S.-q., Catalytic synthesis of isoamyl acetate with solid superacid SO₄²⁻/Fe₂O₃. *Huaxue Yu Shengwu Gongcheng*, **2004**, 21, (3), 26-28.
172. Cheng, Z.; Xing, C.; Wang, Y., Synthesis of isoamyl isovalerate catalyzed by SO₄²⁻/TiO₂/La³⁺ rare earth solid superacid. *Shipin Yu Fajiao Gongye*, **2005**, 31, (4), 81-83.
173. Van den Bos, L. J.; Litjens, R. E. J. N.; Van den Berg, R. J. B. H. N.; Overkleeft, H. S.; Van der Marel, G. A., Preparation of 1-Thio Uronic Acid Lactones and Their Use in Oligosaccharide Synthesis. *Organic Letters*, **2005**, 7, (10), 2007-2010.
174. Olah, G. A., Crossing Conventional Boundaries in Half a Century of Research. *J. Org. Chem.*, **2005**, 70, (7), 2413-2429.
175. Teo, H. T. R.; Saha, B., Heterogeneous catalysed esterification of acetic acid with isoamyl alcohol: kinetic studies. *Journal of Catalysis*, **2004**, 228, (1), 174-182.
176. Liu, L.-m.; Fu, C.; Song, H., Process simulation and optimization of batch rectification for separating the mixed amyl alcohol from fusel oil. *Tianranqi Huagong*, **2004**, 29, (2), 42-46.

177. Mao, L.-x.; Liao, D.-z.; He, J.-y., Catalytic synthesis of aliphatic acid esters by TiOSO₄ and the characterization of its catalytic activity. *Huagong Keji*, **2004**, 12, (1), 32-35.
178. Pizzio, L. R.; Blanco, M. N., Isoamyl acetate production catalyzed by H3PW12O₄₀ on their partially substituted Cs or K salts. *Applied Catalysis, A: General*, **2003**, 255, (2), 265-277.
179. Ma, J.-t.; Zhang, W.; Lu, S.-j.; Yu, R.-m., Determination of purity and components in dimethyl carbonate by gas chromatography. *Analytical Letters*, **2004**, 37, (12), 2557-2563.
180. Liu, C.; Luo, G., Synthesis of isoamyl acetate catalyzed by ferric tri- dodecylsulfonate. *Riyong Huaxue Gongye*, **2004**, 34, (6), 403-405.
181. Balland, L.; Mouhab, N.; Cosmao, J. M.; Estel, L., Kinetic parameter estimation of solvent-free reactions: application to esterification of acetic anhydride by methanol. *Chemical Engineering and Processing*, **2002**, 41, (5), 395-402.
182. Choudhary, V. R.; Mantri, K.; Jana, S. K., Selective esterification of tert-butanol by acetic anhydride over clay supported InCl₃, GaCl₃, FeCl₃ and ZnCl₂ catalysts. *Catalysis Communications*, **2001**, 2, (2), 57-61.
183. Kolena, J.; Lederer, J.; Moravek, P.; Hanika, J.; Smejkal, Q.; Skala, D., Method and apparatus for preparing ethyl acetate by esterification and catalytic distillation of acetic acid or anhydride with ethyl alcohol, **2001**, WO 2001027065, (Chemopetrol, A.S., Czech Rep.).
184. Wu, K.-C.; Lin, C.-T., Catalytic processes for the preparation of acetic acid esters, **1999**, US 5998658, (Industrial Technology Research Institute, Taiwan).
185. Ley, S. V.; Norman, J.; Griffith, W. P.; Marsden, S. P., Tetrapropylammonium perruthenate, Pr₄N⁺RuO₄⁻, TPAP: a catalytic oxidant for organic synthesis. *Synthesis*, **1994**, (7), 639-666.
186. Clayden, J.; Greeves, N.; S, W.; P, W., *Organic Chemistry*, Oxford Univ. Press, New York, **2001**.
187. Cainelli, G.; Cardillo, G., *Chromium Oxidations in Organic Chemistry*, Springer, Berlin, **1984**.
188. Sheldon, R. A.; Kochi, J. K., *Metal-Catalyzed Oxidations of Organic Compounds*, **1981**; p 424.
189. Lenoir, D., Selective Oxidation of Organic Compounds - Sustainable Catalytic Reactions with Oxygen and without Transition Metals? *Angewandte Chemie International Edition*, **2006**, 45, (20), 3206-3210.
190. Bowden, K.; Heilbron, I. M.; Jones, E. R. H.; Weedon, B. C. L., Acetylenic compounds. I. Preparation of acetylenic ketones by oxidation of acetylenic carbinols and glycols. *Journal of the Chemical Society*, **1946**, 39-45.
191. Liu, Y.; Vederas, J. C., Modification of the Swern Oxidation: Use of Stoichiometric Amounts of an Easily Separable, Recyclable, and Odorless Sulfoxide That Can Be Polymer-Bound. *Journal of Organic Chemistry*, **1996**, 61, (22), 7856-7859.
192. Anelli, P. L.; Biffi, C.; Montanari, F.; Quici, S., Fast and selective oxidation of primary alcohols to aldehydes or to carboxylic acids and of secondary alcohols to ketones mediated by oxoammonium salts under two-phase conditions *J. Org. Chem.*, **1987**, 52, (12), 2559-2562.
193. Barak, G.; Dakka, J.; Sasson, Y., Selective oxidation of alcohols by a H₂O₂-RuCl₃ system under phase-transfer conditions. *Journal of Organic Chemistry*, **1988**, 53, (15), 3553-3555.
194. Sheldon, R. A.; Arends, I. W. C. E.; ten Brink, G.-J.; Dijkstra, A., Green, Catalytic Oxidations of Alcohols. *Accounts of Chemical Research*, **2002**, 35, (9), 774-781.
195. Marko, I. E.; Giles, P. R.; Tsukazaki, M.; Chelle-Regnaut, I.; Gautier, A.; Dumeunier, R.; Philippart, F.; Doda, K.; Muttonkole, J.-L.; Brown, S. M.; Urch, C. J., Efficient, ecologically benign, aerobic oxidation of alcohols. *Advances in Inorganic Chemistry*, **2004**, 56, 211-240.

196. Stahl, S. S., Palladium Oxidase Catalysis: Selective Oxidation of Organic Chemicals by Direct Dioxxygen-Coupled Turnover. *Angewandte Chemie International Edition*, **2004**, 43, (26), 3400-3420.
197. Liu, R.; Dong, C.; Liang, X.; Wang, X.; Hu, X., Highly Efficient Catalytic Aerobic Oxidations of Benzylic Alcohols in Water. *J. Org. Chem.*, **2005**, 70, (2), 729-731.
198. De Nooy, A. E. J.; Besemer, A. C.; Van Bekkum, H., On the use of stable organic nitroxyl radicals for the oxidation of primary and secondary alcohols. *Synthesis*, **1996**, (10), 1153-1174.
199. Chauvin, A.-L.; Nepogodiev, S. A.; Field, R. A., Synthesis of a 2,3,4-Triglycosylated Rhamnoside Fragment of Rhamnogalacturonan-II Side Chain A Using a Late Stage Oxidation Approach. *Journal of Organic Chemistry*, **2005**, 70, (3), 960-966.
200. Zhao, M.; Li, J.; Mano, E.; Song, Z.; Tschäen, D. M.; Grabowski, E. J. J.; Reider, P. J., Oxidation of Primary Alcohols to Carboxylic Acids with Sodium Chlorite Catalyzed by TEMPO and Bleach. *Journal of Organic Chemistry*, **1999**, 64, (7), 2564-2566.
201. Ansari, I. A.; Gree, R., TEMPO-Catalyzed Aerobic Oxidation of Alcohols to Aldehydes and Ketones in Ionic Liquid [bmim][PF₆]. *Org. Lett.*, **2002**, 4, (9), 1507-1509.
202. Dijkstra, A.; Arends, I. W. C. E.; Sheldon, R. A., Polymer immobilized TEMPO (PIPO): An efficient catalytic system for environmentally benign oxidation of alcohols. *Special Publication - Royal Society of Chemistry*, **2001**, 266, (Supported Catalysts and Their Applications), 118-124.
203. Berzelius, J. J., Essay on the Cause of Chemical Proportions, and on Some Circumstances Relating to Them: Together with a Short and Easy Method of Expressing Them. *Annals of Philosophy*, **1813**, 2, 443-454
204. Sheldon, R. A.; Arends, I. W. C. E.; Dijkstra, A., New developments in catalytic alcohol oxidations for fine chemicals synthesis. *Catalysis Today*, **2000**, 57, (1-2), 157-166.
205. Dijkstra, A.; Arends, I. W. C. E.; Sheldon, R. A., Polymer immobilized TEMPO (PIPO): An efficient catalytic system for environmentally benign oxidation of alcohols. *Special Publication - Royal Society of Chemistry*, **2001**, (Supported Catalysts and Their Applications), 118-124.
206. Noyori, R.; Aoki, M.; Sato, K., Green oxidation with aqueous hydrogen peroxide. *Chemical Communications (Cambridge, United Kingdom)*, **2003**, (16), 1977-1986.
207. Usui, Y.; Sato, K., A green method of adipic acid synthesis: organic solvent and halide free oxidation of cycloalkanones with 30% hydrogen peroxide. *Green Chemistry*, **2003**, 5, (4), 373-375.
208. Sato, K.; Aoki, M.; Takagi, J.; Noyori, R., Organic Solvent- and Halide-Free Oxidation of Alcohols with Aqueous Hydrogen Peroxide. *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119, (50), 12386-12387.
209. Sato, K.; Aoki, M.; Noyori, R., A "Green" Route to Adipic Acid: Direct Oxidation of Cyclohexenes with 30% Hydrogen Peroxide. *Science*, **1998**, 281, (5383), 1646-1647.
210. Inouye, L. S.; Jones, R. P.; Bednar, A. J., Tungsten effects on survival, growth, and reproduction in the earthworm, *Eisenia fetida*. *Environmental Toxicology and Chemistry*, **2006**, 25, (3), 763-768.
211. Strigul, N.; Koutsospyros, A.; Arienti, P.; Christodoulatos, C.; Dermatas, D.; Braidia, W., Effects of tungsten on environmental systems. *Chemosphere*, **2005**, 61, (2), 248-258.
212. Keith, S. L.; Moffett, D. B.; Wohlers, D. W.; Rosemond, Z. A., Toxicological information for tungsten. *Abstracts of Papers, 230th ACS National Meeting, Washington, DC, United States, Aug. 28-Sept. 1, 2005*, **2005**, GEOC-058.
213. Tajima, Y., A review of the biological and biochemical effects of tungsten compounds. *Current Topics in Biochemical Research*, **2001**, 4, 129-136.
214. Kazantzis, G., Tungsten [toxicity]. *Handb. Toxicol. Met.*, **1979**, 637-646.

215. Marko, I. E.; Giles, P. R.; Tsukazaki, M.; Brown, S. M.; Urch, C. J., Copper-catalyzed oxidation of alcohols to aldehydes and ketones: an efficient, aerobic alternative. *Science (Washington, D. C.)*, **1996**, 274, (5295), 2044-2046.
216. Zhao, M. M.; Li, J.; Mano, E.; Song, Z. J.; Tschäen, D. M., Oxidation of primary alcohols to carboxylic acids with sodium chlorite catalyzed by tempo and bleach: 4-methoxyphenylacetic acid. *Organic Syntheses*, **2005**, 81, 195-203.
217. Igi, K.; Hirata, M.; Mikami, M., Novel method for the preparation of aldehydes or ketones by TEMPO-catalyzed oxidation of primary or secondary alcohols, **2006**, US 2006122434, (Japan).
218. Tanielyan, S. K.; Augustine, R. L.; Prakash, I.; Furlong, K. E.; Jackson, H. E., Catalyst system for aerobic oxidation of primary and secondary alcohols, **2005**, WO 2005082825, (The Nutrasweet Company, USA).
219. Rao, H. S. P.; Senthilkumar, S. P.; Reddy, D. S.; Mehta, G., Improved procedure for the synthesis of methyl ethers from alcohols. *Indian Journal of Chemistry, Section B: Organic Chemistry Including Medicinal Chemistry*, **1999**, 38B, (3), 260-263.
220. Li, J.; Tschäen, D. M.; Song, Z.; Zhao, M., Oxidation of primary alcohols in the presence of TEMPO, **1999**, WO 9952849, (Merck & Co., Inc., USA).
221. Huang, L.; Teumelsan, N.; Huang, X., A facile method for oxidation of primary alcohols to carboxylic acids and its application in glycosaminoglycan syntheses. *Chemistry--A European Journal*, **2006**, 12, (20), 5246-5252.
222. Jones, C. W., *Applications of Hydrogen Peroxide and Derivatives*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, **1999**.
223. Gobel, H.-G.; Schultz, H.; Schultz, P.; Patrascu, R.; Schulz, M.; Weidenbach, M., Process for the catalytic epoxidation of an olefin using hydrogen peroxide in the presence of methanol with improved energy balance, **2006**, US 2006161010, (BASF Aktiengesellschaft, Germany; The Dow Chemical Company).
224. Fukao, M.; Kawase, S., Preparation of cyclohexanone oxime by reacting cyclohexanone with hydrogen peroxide and ammonia using titanosilicates, **2006**, JP 2006232774, (Sumitomo Chemical Co., Ltd., Japan).
225. Ghiron, A. F.; Thompson, R. C., Kinetic study of the oxygen-transfer reactions from the oxo diperoxo complexes of molybdenum(VI) and tungsten(VI) to (thiolato)- and (sulfenato)cobalt(III) complexes. *Inorganic Chemistry*, **1988**, 27, (26), 4766-4771.
226. Bhattacharya, A. K., Urea cosolvents for organic carbonate process, **1991**, US 5001252, (Texaco Inc., USA).
227. Dotani, M.; Kanbara, Y.; Ookawa, T., Catalytic preparation of dialkyl carbonates from alkanediols and urea, **1995**, JP 07330686, (Mitsubishi Gas Chemical Co., Japan).
228. Cho, M.; Tamura, T.; Cho, T.; Suzuki, K., Preparation of dialkyl carbonate from urea and/or carbamates and alcohols, **1996**, JP 08119907, (Tama Chemicals Co., Ltd., Japan; Moses Lake Industries, Inc.).
229. Sun, Y.; Zhao, N.; Wei, W., Preparation of dialkyl carbonate by urea alcoholysis, **2004**, CN 1554639, (Shanxi Inst. of Coal Chemistry, CAS, Peop. Rep. China).
230. Hwang, K.-Y.; Chen, Y.-Z.; Chu, C.-C.; Liao, H.-T., Process for preparing carbonate esters from carbamate esters, **1996**, EP 709363, (Chang Chun Plastics Co., Ltd., Taiwan).
231. Lucy, R. A.; Morris, G. E., Preparation of carbonate esters, **1987**, EP 220863, (British Petroleum Co. PLC, UK).
232. Saka, S.; Kusdiana, D., Biodiesel fuel from rapeseed oil as prepared in supercritical methanol. *Fuel*, **2000**, 80, (2), 225-231.

233. McGhee, W.; Riley, D., Replacement of Phosgene with Carbon Dioxide: Synthesis of Alkyl Carbonates. *Journal of Organic Chemistry*, **1995**, 60, (19), 6205-6207.
234. Dohno, R.; Takahata, N.; Hakushi, T., Preparation of dialkyl carbonates by the reaction of alkali alkyl carbonate with alkyl halide. *Kenkyu Hokoku - Himeji Kogyo Daigaku*, **1977**, 30A, 107-110.
235. Renga, J. M., Preparation of alkyl carbonates via transesterification with primary halides, **1987**, US 4658041, (Dow Chemical Co., USA).
236. Kawabata, J.; Myazaki, K.; Kobayashi, K., Preparation of dialkyl dicarbonates, **1993**, JP 05279301, (Tokuyama Soda Kk, Japan).
237. Kawabata, J.; Myazaki, K.; Koyanagi, S., Preparation of dialkyl dicarbonates from alkali metal alkoxides and carbon dioxide, **1993**, JP 05194326, (Tokuyama Soda Kk, Japan).
238. Kleiner, F.; Becker, R., Preparation of carbonate esters, **1995**, DE 4411668, (Bayer A.-G., Germany).
239. Franklin, R., Method of preparing dialkyl dicarbonates, **1990**, US 4929748, (AKZO America, Inc., USA).
240. Franklin, R., Uncatalyzed synthesis of symmetrical dicarbonates, **1994**, US 5281743, (AKZO N. V., Neth.).
241. Tundo, P.; Selva, M., The Chemistry of Dimethyl Carbonate. *Accounts of Chemical Research*, **2002**, 35, (9), 706-716.
242. Ouk, S. Etude de la O-méthylation de composés phénoliques et de la N-méthylation d'hétérocycles azotés par le carbonate de diméthyle. INP Toulouse, 2002.
243. Snpe, Continuous manufacture of alkyl carbonates, **1973**, FR 2163884, (Societe Nationale des Poudres et Explosifs).
244. Reuter, E.; Knorr, W.; Gutsche, B., Transesterification process for producing higher dialkyl carbonates from lower dialkyl carbonates and higher alkanols, **1997**, WO 9747583, (Henkel Kommanditgesellschaft Auf Aktien, Germany; Reuter, Erich; Knorr, Walter; Gutsche, Bernhard).
245. Buysch, H. J.; Krimm, H.; Rudolph, H., Dialkyl carbonates, **1979**, DE 2740243, (Bayer A.-G., Fed. Rep. Ger.).
246. Frevel, L. K.; Gilpin, J. A., Carbonate synthesis from alkylene carbonates, **1972**, US 3642858, (Dow Chemical Co.).
247. Wei, T.; Wang, M.; Wei, W.; Sun, Y.; Zhong, B., Synthesis of dimethyl carbonate by transesterification over CaO/carbon solid base catalysts. *Studies in Surface Science and Catalysis*, **2004**, 153, (Carbon Dioxide Utilization for Global Sustainability), 41-46.
248. Wang, H.; Wang, M.; Zhang, W.; Zhao, N.; Wei, W.; Sun, Y., Synthesis of dimethyl carbonate from propylene carbonate and methanol using CaO-ZrO₂ solid solutions as highly stable catalysts. *Catalysis Today*, **2006**, 115, (1-4), 107-110.
249. Krimm, H.; Buysch, H. J.; Rudolph, H., Dialkylcarbonates, **1979**, DE 2740251, (Bayer A.-G., Fed. Rep. Ger.).
250. Knifton, J. F.; Duranleau, R. G., Ethylene glycol-dimethyl carbonate cogeneration. *Journal of Molecular Catalysis*, **1991**, 67, (3), 389-399.
251. Brunelle, D. J.; Smith, W. E., Monocarbonate transesterification process, **1982**, US 4349486, (General Electric Co., USA).
252. Romano, U.; Melis, U., Dialkyl carbonates, **1976**, DE 2615665, (Anic S.p.A., Italy).

253. Palani, A.; Gokulakrishnan, N.; Palanichamy, M.; Pandurangan, A., Transesterification of dimethyl carbonate with diethyl carbonate over Al-Zn-MCM-41 and Al-MCM-41 molecular sieves. *Applied Catalysis, A: General*, **2006**, 304, 152-158.
254. De Jonge, J. P.; Lange, J.-P.; Van Vegchel, I. M., Method and supported lanthanum catalysts for the transesterification of organic carbonates with alcohols and/or water, **2003**, WO 2003042152, (Shell Internationale Research Maatschappij BV, Neth.).
255. Buchanan, J. S.; Jiang, Z.; Santiesteban, J. G.; Weber, W. A., Transesterification process for the production of unsymmetric and/or symmetric dialkyl carbonates and diols, **2003**, US 6620959, (Exxonmobil Chemical Patents Inc., USA).
256. Ahn, B. S.; Han, M. S.; Lee, Y. J.; Abimanyu, H., Transesterification between methanol and ethylene carbonate over fixed-bed K/MgO catalyst for reactive distillation. *Frontiers on Separation Science and Technology, Proceedings of the International Conference on Separation Science and Technology, 4th, Nanning, China, Feb. 18-21, 2004*, **2004**, 928-931.
257. Urano, Y.; Kirishiki, M.; Onda, Y.; Tsuneki, H., Preparation of dialkyl carbonates from alkylene carbonates and alcohols, **1994**, JP 06239806, (Nippon Catalytic Chem Ind, Japan).
258. Kirishiki, M.; Onda, Y.; Tsuneki, H., Manufacture of carbonic acid diesters by catalytic transesterification, **1994**, JP 06238165, (Nippon Catalytic Chem Ind, Japan).
259. Watanabe, Y.; Tatsumi, T., Hydrotalcite-type materials as catalysts for the synthesis of dimethyl carbonate from ethylene carbonate and methanol. *Microporous and Mesoporous Materials*, **1998**, 22, (1-3), 399-407.
260. Sakakura, T., "Green Chemistry- development and practice-" (5). Synthesis of carbonate by non-phosgene technologies. *Petrotech (Tokyo, Japan)*, **2001**, 24, (12), 1017-1020.
261. Sakakura, T.; Choi, J.-C.; Saito, Y.; Sako, T., Synthesis of dimethyl carbonate from carbon dioxide: catalysis and mechanism. *Polyhedron*, **2000**, 19, (5), 573-576.
262. Sakakura, T.; Choi, J.-C.; Saito, Y.; Masuda, T.; Sako, T.; Oriyama, T., Metal-catalyzed dimethyl carbonate synthesis from carbon dioxide and acetals. *Journal of Organic Chemistry*, **1999**, 64, (12), 4506-4508.
263. Choi, J.-C.; Sakakura, T.; Sako, T., Reaction of Dialkyltin Methoxide with Carbon Dioxide Relevant to the Mechanism of Catalytic Carbonate Synthesis. *Journal of the American Chemical Society*, **1999**, 121, (15), 3793-3794.
264. Sakakura, T.; Saito, Y.; Okano, M.; Choi, J.-C.; Sako, T., Selective Conversion of Carbon Dioxide to Dimethyl Carbonate by Molecular Catalysis. *Journal of Organic Chemistry*, **1998**, 63, (20), 7095-7096.
265. Bhanage, B. M.; Fujita, S.-i.; Ikushima, Y.; Arai, M., Synthesis of dimethyl carbonate and glycols from carbon dioxide, epoxides, and methanol using heterogeneous basic metal oxide catalysts with high activity and selectivity. *Applied Catalysis, A: General*, **2001**, 219, (1-2), 259-266.
266. Fujita, S.-i.; Bhanage, B. M.; Arai, M.; Ikushima, Y., Synthesis of dimethyl carbonate from carbon dioxide and methanol in the presence of methyl iodide and base catalysts under mild conditions: effect of reaction conditions and reaction mechanism. *Green Chemistry*, **2001**, 3, (2), 87-91.
267. Jung, K. T.; Bell, A. T., An in Situ Infrared Study of Dimethyl Carbonate Synthesis from Carbon Dioxide and Methanol over Zirconia. *Journal of Catalysis*, **2001**, 204, (2), 339-347.
268. Wu, X. L.; Meng, Y. Z.; Xiao, M.; Lu, Y. X., Direct synthesis of dimethyl carbonate (DMC) using Cu-Ni/VSO as catalyst. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **2006**, 249, (1-2), 93-97.
269. Kim, S.-I.; Chu, F.; Dueno, E. E.; Jung, K. W., Alkyl carbonates: efficient three component coupling of aliphatic alcohols, CO₂, and alkyl halides in the presence of Cs₂CO₃. *Journal of Organic Chemistry*, **1999**, 64, (13), 4578-4579.

270. Ikeda, Y.; Sakaihorii, T.; Tomishige, K.; Fujimoto, K., Promoting effect of phosphoric acid on zirconia catalysts in selective synthesis of dimethyl carbonate from methanol and carbon dioxide. *Catalysis Letters*, **2000**, 66, (1,2), 59-62.
271. Tomishige, K.; Ikeda, Y.; Sakaihorii, T.; Fujimoto, K., Catalytic Properties and Structure of Zirconia Catalysts for Direct Synthesis of Dimethyl Carbonate from Methanol and Carbon Dioxide. *Journal of Catalysis*, **2000**, 192, (2), 355-362.
272. Tomishige, K.; Ikeda, Y.; Sakaihorii, T.; Fujimoto, K., Direct synthesis of dimethyl carbonate from carbon dioxide and methanol using zirconia and phosphoric acid-modified zirconia catalysts. *Book of Abstracts, 219th ACS National Meeting, San Francisco, CA, March 26-30, 2000*, **2000**, PETR-028.
273. Yoshida, Y.; Arai, Y.; Kado, S.; Kunimori, K.; Tomishige, K., Direct synthesis of organic carbonates from the reaction of CO₂ with methanol and ethanol over CeO₂ catalysts. *Catalysis Today*, **2006**, 115, (1-4), 95-101.
274. Tian, Y.-l.; Xue, Y.; Yin, L.; Liu, Z.-h., Green synthesis of dimethyl carbonate at low temperature. *Abstracts of Papers, 230th ACS National Meeting, Washington, DC, United States, Aug. 28-Sept. 1, 2005*, **2005**, IEC-077.
275. Cao, M.; Meng, Y.; Lu, Y., Synthesis of dimethyl carbonate (DMC) from CO₂, ethylene oxide and methanol using heterogeneous anion exchange resins as catalysts. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, **2006**, 88, (2), 251-259.
276. Cai, Q.; Jin, C.; Lu, B.; Tangbo, H.; Shan, Y., Synthesis of Dimethyl Carbonate from Methanol and Carbon dioxide using Potassium Methoxide as Catalyst under Mild Conditions. *Catalysis Letters*, **2005**, 103, (3-4), 225-228.
277. Fang, S.; Fujimoto, K., Direct synthesis of dimethyl carbonate from carbon dioxide and methanol catalyzed by base. *Applied Catalysis, A: General*, **1996**, 142, (1), L1-L3.
278. Isaacs, N. S.; O'Sullivan, B.; Verhaelen, C., High pressure routes to dimethyl carbonate from supercritical carbon dioxide. *Tetrahedron*, **1999**, 55, (40), 11949-11956.
279. Iwakabe, K.; Nakaiwa, M.; Sakakura, T.; Choi, J.-C.; Yasuda, H.; Takahashi, T.; Ooshima, Y., Reaction rate of the production of dimethyl carbonate directly from the supercritical CO₂ and methanol. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, **2005**, 38, (12), 1020-1024.
280. Osora, H.; Kobayashi, K.; Seiki, Y.; Yasutake, T.; Iijima, M.; Oguchi, A., Catalyst for dimethyl carbonate synthesis, **2004**, WO 2004091778, (Mitsubishi Heavy Industries Ltd., Japan).
281. Watanabe, M.; Kosuge, O.; Inomata, H., Study of direct synthesis of dimethyl carbonate from supercritical carbon dioxide and methanol using metal oxide catalyst. *Chorinkai Saishin Gijutsu*, **2003**, 7, 60-65.
282. Cao, F.-h.; Fang, D.-y.; Liu, D.-h.; Ying, W.-y., Catalytic esterification of carbon dioxide and methanol for the preparation of dimethyl carbonate. *ACS Symposium Series*, **2003**, 852, (Utilization of Greenhouse Gases), 159-167.
283. Camy, S.; Pic, J. S.; Badens, E.; Condoret, J. S., Fluid phase equilibria of the reacting mixture in the dimethyl carbonate synthesis from supercritical CO₂. *Journal of Supercritical Fluids*, **2003**, 25, (1), 19-32.
284. Choi, J.-C.; He, L.-N.; Yasuda, H.; Sakakura, T., Selective and high yield synthesis of dimethyl carbonate directly from carbon dioxide and methanol. *Green Chemistry*, **2002**, 4, (3), 230-234.
285. Fujita, S.; Arai, M., Catalytic reaction of supercritical and subcritical carbon dioxide. Synthesis of dimethyl carbonate using solid base catalysts. *Chorinkai Saishin Gijutsu*, **2001**, 5, 79-83.
286. Zhao, T.; Han, Y.; Sun, Y., Supercritical synthesis of dimethyl carbonate from CO₂ and methanol. *Studies in Surface Science and Catalysis*, **2000**, 130A, (International Congress on Catalysis, 2000, Pt. A), 461-466.

287. Saleh, R. Y.; Michaelson, R. C.; Suci, E. N.; Kuhlmann, B., Process for manufacturing dialkyl carbonate from urea and alcohol, **1995**, WO 9517369, (Exxon Chemical Patents, Inc., USA).
288. Wang, M.; Wang, H.; Zhao, N.; Wei, W.; Sun, Y., Synthesis of dimethyl carbonate from urea and methanol over solid base catalysts. *Catalysis Communications*, **2006**, 7, (1), 6-10.
289. Wang, M.; Zhao, N.; Wei, W.; Sun, Y., Synthesis of dimethyl carbonate from urea and methanol over metal oxides. *Studies in Surface Science and Catalysis*, **2004**, 153, (Carbon Dioxide Utilization for Global Sustainability), 197-200.
290. Wang, M.; Wang, H.; Zhao, N.; Wei, W.; Sun, Y., Synthesis of dimethyl carbonate from urea and methanol over zinc oxide. *Abstracts of Papers, 229th ACS National Meeting, San Diego, CA, United States, March 13-17, 2005*, **2005**, FUEL-171.
291. Ryu, J. Y.; Gelbein, A. P., Process and organotin-complex catalyst for making dialkyl carbonates from primary alcohols and urea, **2002**, US 6392078, (Catalytic Distillation Technologies, USA).
292. Ryu, J. Y., Process for making dialkyl carbonates, **1999**, US 5902894, (Catalytic Distillation Technologies, USA).
293. Romano, U.; Rivetti, F.; Muzio, N. D., Dimethyl carbonate, **1981**, DE 3045767, (Anic S.p.A., Italy).
294. Rivetti, F.; Romano, U.; Delledonne, D., Dimethyl carbonate and its production technology. *ACS Symposium Series*, **1996**, 626, (Green Chemistry), 70-80.
295. Delledonne, D.; Rivetti, F.; Romano, U., Oxidative carbonylation of methanol to dimethyl carbonate (DMC): a new catalytic system. *Journal of Organometallic Chemistry*, **1995**, 488, (1-2), C15-C19.
296. Romano, U.; Tesi, R.; Mauri, M. M.; Rebora, P., Synthesis of dimethyl carbonate from methanol, carbon monoxide, and oxygen catalyzed by copper compounds. *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development*, **1980**, 19, (3), 396-403.
297. Mauri, M. M.; Romano, U.; Rivetti, F., Dimethyl carbonate: a new building block for organic chemicals production. *Quaderni dell'Ingegnere Chimico Italiano*, **1985**, 21, (1-3), 6-12.
298. Ono, Y., Catalysis in the production and reactions of dimethyl carbonate, an environmentally benign building block. *Applied Catalysis, A: General*, **1997**, 155, (2), 133-166.
299. Tundo, P., New developments in dimethyl carbonate chemistry. *Pure and Applied Chemistry*, **2001**, 73, (7), 1117-1124.
300. Memoli, S.; Selva, M.; Tundo, P., Dimethylcarbonate for eco-friendly methylation reactions. *Chemosphere*, **2001**, 43, (1), 115-121.
301. Shaikh, A.-A. G.; Sivaram, S., Organic Carbonates. *Chemical Reviews (Washington, D. C.)*, **1996**, 96, (3), 951-976.
302. Tundo, P.; Perosa, A., Green organic syntheses: organic carbonates as methylating agents. *Chemical Record*, **2002**, 2, (1), 13-23.
303. Tundo, P., Dimethyl carbonate as a green reagent. *Chimica Oggi*, **2004**, 22, (6), 31-34.
304. Parrish, J. P.; Salvatore, R. N.; Jung, K. W., Perspectives on Alkyl Carbonates in Organic Synthesis. *Tetrahedron*, **2000**, 56, (42), 8207-8237.
305. Buysch, H. J., In *Ullman's Encyclo. Ind. Chem.*, 5th ed.; Campbell, T., Pfefferkorn, R., Rounsaville, J.F., Ed. VCH Publications: Weinheim, Germany, 1986; Vol. 5, p 197.

306. Tundo, P.; Trotta, F.; Moraglio, G.; Ligorati, F., Continuous-flow processes under gas-liquid phase-transfer catalysis (GL-PTC) conditions: the reaction of dialkyl carbonates with phenols, alcohols, and mercaptans. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **1988**, 27, (9), 1565-1571.
307. Yokoyama, K.; Hibara, A.; Kawabata, J., Preparation of linear carbonate esters, **1994**, JP 06166660, (Mitsui Petrochemical Industries, Co., Ltd., Japan).
308. Tian, H.; Zhu, Y.; Hao, Y.; Wang, H.; Liu, J.; Huang, H., Preparation of dialkyl carbonates, **2005**, CN 1699328, (East China University of Science and Technology, Peop. Rep. China).
309. Bondar, L. S.; Rodionov, P. P.; Pavskii, V. I.; Maslennikov, V. A.; Okunev, R. A., Transesterification of carbonic acid esters. *Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Seriya Khimicheskaya*, **1972**, (2), 308-311.
310. Onda, Y.; Tsuneki, H., Preparation of carbonate esters by two-step transesterification of carboxylate esters, **1998**, JP 10045675, (Nippon Shokubai Kagaku Kogyo Co., Ltd., Japan).
311. Liotta, F. J., Jr., Process for the preparation of unsymmetric dialkyl carbonates, **1993**, US 5206408, (Arco Chemical Technology, L.P., USA).
312. Inaba, M.; Hasegawa, K.; Suzuki, T., Preparation of asymmetric dialkyl carbonates from two kinds of dialkyl carbonates, **1998**, JP 10237026, (Mitsubishi Chemical Industries Ltd., Japan).
313. Angeletti, E.; Tundo, P.; Venturello, P., Gas-liquid phase-transfer catalysis: catalytic and continuous transesterification reaction. *Journal of Organic Chemistry*, **1983**, 48, (22), 4106-4108.
314. Tundo, P.; Venturello, P.; Angeletti, E., Catalytic interconversion of alkyl halides by gas-liquid phase-transfer catalysis. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2: Physical Organic Chemistry (1972-1999)*, **1983**, (4), 485-491.
315. Angeletti, E.; Tundo, P.; Venturello, P., Synthetic and mechanistic aspects of gas-liquid phase-transfer catalysis: carboxylate esters. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1: Organic and Bio-Organic Chemistry (1972-1999)*, **1982**, (4), 993-997.
316. Wang, G.; Niu, H.; Wang, Y.; Zeng, Y.; Yao, J.; Ma, F., Catalyst system for preparation of diphenyl carbonate by transesterification, **2005**, CN 1698960, (Chengdu Organic Chemistry Co., Ltd., Chinese Academy of Sciences, Peop. Rep. China).
317. Brockwell, H. L.; Sarathy, P. R.; Trotta, R., Synthesize ethers. *Hydrocarbon Processing, International Edition*, **1991**, 70, (9), 133-136, 138, 140-131.
318. Panneman, H.-J.; Beenackers, A. A. C. M., Synthesis of Methyl tert-Butyl Ether Catalyzed by Acidic Ion-Exchange Resins. Influence of the Proton Activity. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **1995**, 34, (12), 4318-4325.
319. Parra, D.; Izquierdo, J. F.; Cunill, F.; Tejero, J.; Fite, C.; Iborra, M.; Vila, M., Catalytic Activity and Deactivation of Acidic Ion-Exchange Resins in Methyl tert-Butyl Ether Liquid-Phase Synthesis. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **1998**, 37, (9), 3575-3581.
320. Linnekoski, J. A.; Krause, A. O. I.; Struckmann, L. K., Etherification and hydration of isoamylenes with ion exchange resin. *Applied Catalysis, A: General*, **1998**, 170, (1), 117-126.
321. Abribat, B.; Le Bigot, Y., Selective etherification of hydroxylated functions in the absence of solvent. II. Polyethylene glycol as catalyst. *Tetrahedron*, **1997**, 53, (6), 2119-2124.
322. Abribat, B.; Le Bigot, Y.; Gaset, A., Selective etherification of hydroxylated polyoxyalkylenes in the absence of solvent. *Tetrahedron*, **1996**, 52, (24), 8245-8256.
323. Barry, J.; Bram, G.; Decodts, G.; Loupy, A.; Pigeon, P.; Sansoulet, J., Alkylations in the absence of organic solvent. 3. Preparation of aliphatic ethers by alkylation of alkoxides under mild and economical conditions. *Tetrahedron*, **1984**, 40, (15), 2945-2950.

324. Habenicht, C.; Kam, L. C.; Wilschut, M. J.; Antal, M. J., Jr., Homogeneous Catalysis of Ethyl tert-Butyl Ether Formation from tert-Butyl Alcohol in Hot, Compressed Liquid Ethanol. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **1995**, 34, (11), 3784-3792.
325. Yang, B.-L.; Yang, S.-B.; Yao, R.-Q., Synthesis of ethyl tert-butyl ether from tert-butyl alcohol and ethanol on strong acid cation-exchange resins. *Reactive & Functional Polymers*, **2000**, 44, (2), 167-175.
326. Harmer, M. A.; Sun, Q., Solid acid catalysis using ion-exchange resins. *Applied Catalysis, A: General*, **2001**, 221, (1-2), 45-62.
327. Lietti, L.; Sun, Q.; Herman, R. G.; Klier, K., Kinetic evaluation of the direct synthesis of ethers from alcohols over sulfonated resin catalysts. *Catalysis Today*, **1996**, 27, (1-2), 151-158.
328. Heese, F. P.; Dry, M. E.; Moller, K. P., Single stage synthesis of diisopropyl ether - an alternative octane enhancer for lead-free petrol. *Catalysis Today*, **1999**, 49, (1-3), 327-335.
329. Tundo, P.; Memoli, S.; Herault, D.; Hill, K., Synthesis of methylethers by reaction of alcohols with dimethylcarbonate. *Green Chemistry*, **2004**, 6, (12), 609-612.
330. Hansen, C. M., Universality of the solubility parameter. *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development*, **1969**, 8, (1), 2-11.
331. Hansen, C., *Hansen Solubility Parameters, a User's Handbook*, CRC Press LLC ed.; Boca Raton, FL, **2000**.
332. Beerbower, A. *Environmental capability of liquid lubricants*; Esso Res. and Eng. Co., Linden, NJ, USA.: 1973; pp 365-431.
333. Hansen, C.; Beerbower, A., Solubility parameters. *Kirk-Othmer Encycl. Chem. Technol., 2nd Ed.*, **1971**, Suppl., 889-910.
334. Hansen, C. M., 50 Years with solubility parameters-past and future. *Progress in Organic Coatings*, **2004**, 51, (1), 77-84.
335. Laba, D.; Editor, *Rheological Properties of Cosmetics and Toiletries. [In: Cosmet. Sci. Technol. Ser., 1993; 13]*, **1993**; p 426 pp.
336. Ramin, R., Nail polish composition comprising a fluorinated citrate, **2000**, FR 2785531, (Oreal S. A., Fr.).
337. INRS, Les phtalates. **2004**, (http://www.inrs.fr/htm/les_phtalates.html).
338. Mui, R. F.; Candia, T. R.; Joyce, J. F.; Wimmer, E. P., Phthalate free nail polish enamel composition, **1999**, US 5882636, (Tevco, Inc., USA).
339. Mui, R. F.; Candia, T. R.; Armstrong, G. H.; Pepe, M. E., Phthalate-free nail polish enamel composition containing plasticizers, **2002**, WO 2002058644, (Tevco, Inc., USA).
340. Ramin, R.; Gabin, P.; Frankfurt, C., Cosmetic compositions comprising a film-forming polymer, **1999**, EP 894490, (L'Oreal, Fr.).
341. Philippe, M.; Semeria, D.; Ramin, R., Cosmetic composition comprising a sulfonamide, **2002**, FR 2823108, (L'oreal, Fr.).
342. Malnou, A.; Martinez, F., Cosmetic composition for nails, free of phthalates, camphor and aromatic solvent, **2002**, WO 02100322, (Fiabila, Fr.).
343. Castrogiovanni, A.; Sandewicz, R. W.; Amato, S. W., Nail enamels containing glyceryl, glycol or citrate esters, **1991**, EP 455373, (Revlon, Inc., USA).

344. Hasebe, T.; Sashita, K., Nail enamel compositions containing diacetyl monoacyl glycerol, **2004**, JP 2004315479, (Riken Vitamin Co., Japan).
345. Yamazaki, K.; Soyama, Y.; Tanaka, M.; Kitamura, C., Nail polish, **1985**, FR 2562793, (Shiseido Co., Ltd., Japan).
346. Martin, F. L., Nail coating compositions free of harmful solvents, **1997**, WO 9724103, (Almell, Ltd., USA).
347. Plazanet, J.; De Taffin, F., Plasticized nitrocellulose, **1975**, FR 2247473, (Societe Nationale des Poudres et Explosifs, Fr.).
348. Godbout, G., Nail cosmetic compositions containing calcium, **2003**, WO 2003094870, (Formule Diamancel Inc., Can.).
349. Karleskind, A., *Manuel des corps gras*, LAVOISIER, **1992**; Vol. Vol 1 et 2, p 65-78, 115-241, 1072-1089, 1433-1459.
350. Buchold, H., Natural fats and oils route to fatty alcohols. *Chemical Engineering (New York, NY, United States)*, **1983**, 90, (4), 42-43.
351. Konetzke, G.; Foerster, H.; Kitzing, G.; Aring, H.; Braeuer, C.; Busch, K.; Schneider, H., Hydrogenation of fatty acids and their butyl esters to saturated fatty alcohols over a cadmium-containing catalyst, **1970**, DD 71544.
352. Schuett, H., Process and catalysts for manufacture of fatty alcohols by fatty acid hydrogenation, **1989**, US 4804790, (Henkel K.-G.a.A., Fed. Rep. Ger.).
353. Van den Hark, S.; Harrod, M.; Moller, P., Hydrogenation of fatty acid methyl esters to fatty alcohols at supercritical conditions. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, **1999**, 76, (11), 1363-1370.
354. Andersson, M. B. O.; King, J. W.; Blomberg, L. G., Synthesis of fatty alcohol mixtures from oleochemicals in supercritical fluids. *Green Chemistry*, **2000**, 2, (5), 230-234.
355. Hattori, Y.; Yamamoto, K.; Kaita, J.; Matsuda, M.; Yamada, S., The development of nonchromium catalyst for fatty alcohol production. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, **2000**, 77, (12), 1283-1287.
356. Sleeter, R. T., Copper compositions and their use as hydrogenation catalysts, **2006**, US 2006241313, (Archer-Daniels-Midland Company, USA).
357. Mimoun, H.; Pastori, J.; Holzner, G., Natural fatty alcohols: synthesis, cosmetic properties. *Parfums, Cosmetiques, Actualites*, **2000**, 154, 33-35.
358. Kammann, K. P., Jr., Modified fatty amides and sulfurized fatty oils as lubricant additives, **1990**, US 4921624, (Ferro Corp., USA).
359. Bhowmick, D. N.; Pratap, A. P., Recent developments in bio lubricants. *Chemical Industry Digest*, **2005**, 18, (6), 53-58.
360. Percell, K. S., Oleo chemicals smooth injection molding of engineering resins. *Plastics Engineering (Brookfield, CT, United States)*, **1989**, 45, (5), 29-31.
361. Lower, E. S., Oleo chemicals as additives in paints and varnished, etc. Part 2. *Pigment & Resin Technology*, **1991**, 20, (1), 10-12, 17.
362. Lower, E. S., Oleo chemicals as additives in paints and varnishes, etc. Part 1. *Pigment & Resin Technology*, **1990**, 19, (12), 6-7.
363. Ott, L.; Bicker, M.; Vogel, H., Catalytic dehydration of glycerol in sub- and supercritical water: a new chemical process for acrolein production. *Green Chemistry*, **2006**, 8, (2), 214-220.

364. Tyson, K. S.; Bozell, J.; Wallace, R.; Petersen, E.; Moens, L. *Biomass Oil Analysis: Research Needs and Recommendations*; National Renewable Energy Laboratory: Golden, Colorado, USA, 2004; p 77.
365. Glycerin, *Chemical Economic Handbook*, SRI International, **2003**.
366. Jeffsol, *Alkylene Carbonates Technical Bulletin*, Huntsman Coporation Austin, TX, **2001**.
367. Chernyak, Y., Dielectric Constant, Dipole Moment, and Solubility Parameters of Some Cyclic Acid Esters. *Journal of Chemical & Engineering Data*, **2006**, 51, (2), 416-418.
368. Diez, R.; Patel, N.; Whewell, C. J., Cosmetic compositions comprising alkylene carbonates, **2006**, WO 2006014831, (Huntsman Petrochemical Corporation, USA).
369. Rokicki, G.; Rakoczy, P.; Parzuchowski, P.; Sobiecki, M., Hyperbranched aliphatic polyethers obtained from environmentally benign monomer: glycerol carbonate. *Green Chemistry*, **2005**, 7, (7), 529-539.
370. Vator, Glycerol carbonates, **1935**, FR 779342, (Soc. industrielle Vator).
371. Bruson H.A., Method of preparing glycidol, **1953**, US 2636040.
372. Bruson, H. A.; Riener, T. W., Thermal decomposition of glyceryl carbonates. *Journal of the American Chemical Society*, **1952**, 74, 2100-2101.
373. Sugita, A.; Sone, Y.; Kaeryama, M., Preparation of glycerol carbonate, **1994**, JP 06329663, (Nitsuso Maruzen Kemikaru Kk, Japan).
374. Teles, J. H.; Rieber, N.; Harder, W., Process and catalysts for the preparation of glycerin carbonate, **1994**, EP 582201, (BASF A.-G., Germany).
375. Kanetani, K., Preparation of glycerol carbonate, **1989**, JP 87-322807 01165582, (Nippon Polyurethane Industry Co., Ltd., Japan).
376. Mouloungui, Z.; Yoo, J.-W.; Gachen, C.-A.; Gaset, A.; Vermeersch, G., Process for the preparation of glycerol carbonate from glycerol and ethylene or propylene carbonates, **1996**, EP 739888, (Organisation Nationale Interprofessionnelle Des Oleagineux- Onidol, Fr.).
377. Yoo, J.-W. Valorisation du glycérol. Mise au point d'un procédé de carbonatation du glycérol en carbonate de glycérol et synthèse du glycidol. INPT, Toulouse, France, 1998.
378. Vieville, C.; Yoo, J. W.; Pelet, S.; Mouloungui, Z., Synthesis of glycerol carbonate by direct carbonatation of glycerol in supercritical CO₂ in the presence of zeolites and ion exchange resins. *Catalysis Letters*, **1999**, 56, (4), 245-247.
379. Claude, S.; Mouloungui, Z.; Yoo, J.-W.; Gaset, A., Process for the preparation of glycerol carbonate, **1999**, EP 99-390009 955298, (Organisation Nationale Interprofessionnelle Des Oleagineux- ONIDOL, Fr.).
380. Hirotsu, K.; Kaneko, T., Manufacture of high-purity 4-hydroxymethyl-1,3-dioxolan-2-one from glycerin and carbonate ester, **2001**, JP 2001172277, (Ube Industries, Ltd., Japan).
381. Grey, R. A., Preparation of cyclic carbonates using alkylammonium and tertiary amine catalysts, **1992**, US 5091543, (Arco Chemical Technology, Inc., USA).
382. Okutsu, M.; Kitsuki, T., Process for the preparation of glycerol carbonate, **2000**, WO 2000050415, (Kao Corp., Japan).
383. Yoo, J. W.; Mouloungui, Z., Catalytic carbonylation of glycerin by urea in the presence of zinc mesoporous system for the synthesis of glycerol carbonate. *Studies in Surface Science and Catalysis*, **2003**, 146, (Nanotechnology in Mesostructured Materials), 757-760.

384. Luo, H. P.; Xiao, W. D., A reactive distillation process for a cascade and azeotropic reaction system: carbonylation of ethanol with dimethyl carbonate. *Chemical Engineering Science*, **2001**, 56, (2), 403-410.
385. Pelet, S.; Yoo, J. W.; Mouloungui, Z., Analysis of cyclic organic carbonates with chromatographic techniques: Part I: Ethylene carbonate and glycerol carbonate. *Journal of High Resolution Chromatography*, **1999**, 22, (5), 276-278.
386. Randall D., Novel chemical blowing agent, **1990**, EP 0419114.
387. Pegelow, U.; Lambotte, A., Portioned liquid, aqueous detergents or cleaning compositions containing non-tensidic water soluble binders in a water soluble or water dispersible container with improved storage stability, **2004**, DE 10313453, (Henkel KgaA, Germany).
388. Sunder, M.; Bayersdoerfer, R.; Richter, B.; Nitsch, C.; Kessler, A.; Dreja, M.; Mueller, S., Pourable nonaqueous "3 in 1" machine dishwashing detergents, **2003**, WO 2003006593, (Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien, Germany).
389. Kessler, A.; Bayersdoerfer, R.; Nitsch, C.; Lambotte, A.; Dreja, M., Dosed detergent dispersions in water-soluble pouches with improved tightness of welded joints, **2003**, WO 03048293, (Henkel Kommanditgesellschaft Auf Aktien, Germany).
390. Nomura, T.; Hayashi, T.; Okutsu, M., Plant vitalizers containing cyclic carbonates, **2006**, JP 2006182684, (Kao Corp., Japan).
391. Parr, R. W.; Darragas, K. F.; Michiels, M. M., Waterborne coating composition containing carbonate esters useful as coalescing agents, **2006**, WO 2006127335, (Huntsman Petrochemical Corporation, USA).
392. Hoeffkes, H.; Gross, W.; Knuebel, G.; Oberkobusch, D.; Brockmann, C., Paste-like hair treatment agent comprising cyclic carboxylate esters and silicates, **2006**, WO 2006111255, (Henkel Kommanditgesellschaft Auf Aktien, Germany).
393. Hoeffkes, H.; Brockmann, C., Paste-like bleaching composition containing cyclic carboxylic acid esters and silicate, **2006**, EP 1712257, (Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien, Germany).
394. Hoeffkes, H.; Seiler, M., Hair bleaching agents comprising carboxylic acid esters, **2005**, WO 2005123020, (Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien, Germany).
395. Chiang, Y.; Ogura, A.; Iwata, T.; Kataoka, S., Urethane bond-containing glycerol carbonate (meth)acrylate compounds for polymers, **2006**, JP 2006232673, (Nof Corporation, Japan).
396. Standing, S. S.; Herlihy, S. L.; Davidson, R. S., Energy-curable coating compositions containing oxetanes, epoxides, and cyclic carbonates, **2006**, GB 2423521, (Sun Chemical Limited, UK).
397. Standing, S. S.; Herlihy, S. L.; Davidson, R. S., Energy-curable coating composition containing cyclic carbonates, **2006**, GB 2423519, (Sun Chemical Limited, UK).
398. Standing, S. S.; Herlihy, S. L.; Davidson, R. S., Energy-curable coating composition containing cyclic carbonates and epoxides, **2006**, GB 2423520, (Sun Chemical Limited, UK).
399. Sapienza, R.; Johnson, A.; Ricks, W., Using environmentally benign anti-icing or deicing fluids employing industrial streams comprising hydroxycarboxylic acid salts (or esters) and/or other effective deicing/anti-icing agents, **2006**, US 2006180786, (USA).
400. Back, D. D.; Meyer, J. A.; Ramos, C., Polyhydric alcohol composition and method for de-icing and anti-icing surfaces, **1999**, US 5993684, (Mainstream Engineering Corporation, USA).
401. Suzuki, T.; Hayashi, T.; Kurita, K.; Kamei, M., Agricultural agents improving crop tolerance to low temperature, **2002**, JP 2001-67545
2002265307, (Kao Corp., Japan).

402. Suzuki, T.; Hayashi, T.; Kurita, K.; Kamei, M., Fertilizers for improving carbohydrate content in crops, **2002**, JP 2002265306, (Kao Corp., Japan).
403. Suzuki, T.; Hayashi, T.; Kurita, K.; Kamei, M., Promoters of crop yield, **2002**, JP 2002265305, (Kao Corp., Japan).
404. Sirkar, K. K., System and method for selective separation of gaseous mixtures using hollow fibers, **2006**, WO 2006049610, (New Jersey Institute of Technology, USA).
405. Mucciante, V.; Rossi, L.; Feroci, M.; Sotgiu, G., A safe synthesis of symmetrical carbonates from alkyl halides and tetraethylammonium carbonate. *Synthetic Communications*, **2002**, 32, (8), 1205-1210.
406. Sirkar, K. K.; Kovvali, S. A.; Chen, H., Improved membrane separation of carbon dioxide, **2003**, WO 2003008070, (New Jersey Institute of Technology, USA).
407. Eisfeld, W.; Millhoff, J.; Dierker, M.; Falkowski, J., Medium for removal of oxidative hair dyes from colored hair, **2006**, DE 102004045353, (Cognis IP Management G.m.b.H., Germany).
408. Zielinski, D. P., A composition containing polyisocyanates and high hydroxyl content polyols with improved compatibility for coating, **2006**, EP 1616891, (Bayer Materialscience LLC, USA).
409. Enache, D. I.; Edwards, J. K.; Landon, P.; Solsona-Espriu, B.; Carley, A. F.; Herzing, A. A.; Watanabe, M.; Kiely, C. J.; Knight, D. W.; Hutchings, G. J., Solvent-Free Oxidation of Primary Alcohols to Aldehydes Using Au-Pd/TiO₂ Catalysts. *Science (Washington, DC, United States)*, **2006**, 311, (5759), 362-365.
410. Ahmadi, M. R.; Vaudrin, D. C., Gasoline deposit inhibitors containing amino-terminated polyoxyalkylenes and glycol ethers, **2005**, EP 1602706, (Chevron Oronite Company LLC, USA).
411. Forgac, J. M.; Schloss, F.; Kulzick, M. A., Using carbon dioxide regulators to extend the shelf life of plastic packaging, **2005**, WO 2005084464, (BP Corporation North America Inc., USA).
412. Piestert, G.; Schub, C., Process for decomposition of a polymer comprising urethane and/or urea groups, and degradation solution for use in this process, **2005**, FR 2865211, (Le Joint Francais, Fr.).
413. Clements, J. H.; Darragas, K.; Klein, H. P., Alkylene and glycerin carbonate compositions as sodium silicate curing accelerator catalysts, **2005**, WO 2005042430, (Huntsman Petrochemical Corporation, USA).
414. Haught, J. C.; Spooner-Wyman, J. K.; Yelm, K. E.; Sivik, M. R., Solvent treatment of fabric articles using glycerine derivative solvents, **2005**, WO 2005003278, (The Procter & Gamble Company, USA).
415. Scheper, W. M.; Wevers, J., Oxygenated solvent treatment method for treating fabric articles, **2003**, WO 2003054280, (The Procter & Gamble Company, USA).
416. Riebe, H.-j.; Legel, D.; Hofmann, R., Activated polyamides, their production and their use as liquid detergent rheological control agents, **2001**, WO 2001074986, (Henkel Kommanditgesellschaft Auf Aktien, Germany).
417. Yoshikawa, M.; Okushita, H., Molecularly imprinted membranes for optical resolution, and the process of optical resolution, **2004**, JP 2004269476, (Ube Industries, Ltd., Japan).
418. Notari M.; Etti F., Use of a mixture of esters of fatty acids as fuel or solvent, **2004**, WO 2004/052874.
419. Viladot Petit, J.-L.; De Moragas, M., Microcapsules and their preparation for use in cosmetic, pharmaceutical or food products, **2003**, EP 1358930, (Spain).
420. Viladot Petit, J.-L.; Tacies, A., Polyamide microcapsules, **2004**, EP 1398076, (Cognis Iberia, S.L., Spain).
421. Van Holen, J., Process using a cyclic carbonate reactant for the preparation of urethane group-containing compounds, **2003**, WO 2003066580, (UCB, S.A., Belg.).

422. Klein, H. P.; Alexander, D. C.; Woodrum, S. A.; Machac, J. R., Jr., Multifunctional carbonates and derivatives for preparation of polyurethanes, **2002**, WO 2002079148, (Huntsman Petrochemical Corporation, USA).
423. Dupre, F. C., Jr., Cyclic carbonate-amine cure accelerator system for phenolic resins, **2003**, EP 1302489, (Georgia-Pacific Corporation, USA).
424. Schieferstein, L.; Gorzinski, M., Dispersant compositions for coatings, **2003**, DE 10149379, (Cognis Deutschland GmbH & Co., K.G., Germany).
425. Schymitzek, T.; Jeschke, R., Spot treatment of soiled textiles in dry cleaning, **2001**, EP 1122302, (Henkel K.-G.a.A., Germany).
426. Stone, V., Preparation of a compound containing cyclic and linear carbonate groups, **2003**, WO 2003016298, (UCB, S.A., Belg.).
427. Schmiedel, P.; Gassenmeier, T. O.; Bocker, M.; Paatz, K.; Schambil, F., Detergent tablets with liquid binding agents, **2000**, WO 2000014196, (Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien, Germany).
428. Smadi, R. M.; Machac, J. M., Jr.; Marquis, E. T., Moist towelettes containing an alkylene carbonate, **2002**, WO 2002087327, (Huntsman Petrochemical Corporation, USA).
429. Clements, J. H., Reactive Applications of cyclic alkylene carbonates. **2002**.
430. Herauld, D.; Eggers, A.; Strube, A.; Reinhardt, J., Use of glycerol carbonate and its derivatives as solvents, **2002**, DE 10110855, (Cognis Deutschland G.m.b.H. & Co. K.-G., Germany).
431. Sladek, H.-J.; Wollenweber, H.-W., Soil strengthening by controlled gelation of aqueous alkali silicate solutions with glycerol carbonate, **2002**, DE 10112993, (Cognis Deutschland GmbH & Co. Kg, Germany).
432. Duez, J.; Bethouart, C., Colored liquid composition for highlighting pen, **2002**, WO 2002051950, (Conte, Fr.).
433. Kovvali, A. S.; Sirkar, K. K., Carbon Dioxide Separation with Novel Solvents as Liquid Membranes. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **2002**, 41, (9), 2287-2295.
434. Mertens, R.; Harren, J., Powdered, cross-linked polymers as absorbents for aqueous liquids, **2002**, WO 2002022717, (Stockhausen G.m.b.H. & Co. K.-G., Germany).
435. Baumoeller, G.; Spoerer, R.; Biehl, P., Skin treatment with impregnated tissue papers, **2001**, DE 19961358, (Cognis Deutschland G.m.b.H., Germany).
436. Aono, M.; Hamashima, H.; Mitamura, J., Hair preparations containing 1,3-dioxolan-2-one derivatives as penetration promoters, **2001**, JP 2001158720, (Lion Corp., Japan).
437. Hamashima, H.; Aono, M.; Yokobori, K.; Mitamura, J.; Suzuki, K., Hair preparations containing 1,3-dioxolan-2-one derivatives, **2001**, JP 2001072553, (Lion Corp., Japan).
438. Horibe, M.; Ogura, E.; Toda, M.; Suzuki, K.; Yamamoto, N., Dioxolanone compounds for cosmetic moisturizers, **2001**, JP 2001011068, (Lion Corp., Japan).
439. Yoshii, T.; Suzuki, K.; Miyake, H.; Toda, H., Preparation of oligoglycerin as a material for nonionic surfactants and cosmetics, **1998**, JP 10072393, (Lion Corp., Japan).
440. Wachter, R.; Kuehne, S.; Kahre, J.; Tesmann, H., Deodorizing cosmetic agents, **2000**, WO 0037035, (Cognis Deutschland G.m.b.H., Germany).
441. Kahre, J.; Loehl, T.; Tesmann, H.; Hensen, H., Glycerin carbonate as emulsifier in cosmetic preparations, **1999**, DE 97-19756454
19756454, (Henkel K.-G.a.A., Germany).

442. Gassenmeier, T. O.; Loehl, T.; Ansmann, A.; Kahre, J.; Fischer, D., Use of cyclic carbonates as moisturizers, **2000**, WO 2000015186, (Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien, Germany).
443. Rosen, S. L., *Fundamental Principles of Polymeric Materials*, **1982**; p 346 pp.
444. Orliac, O.; Rouilly, A.; Silvestre, F.; Rigal, L., Effects of additives on the mechanical properties, hydrophobicity and water uptake of thermo-moulded films produced from sunflower protein isolate. *Polymer*, **2002**, 43, (20), 5417-5425.
445. Orliac, O.; Rouilly, A.; Silvestre, F.; Rigal, L., Effects of various plasticizers on the mechanical properties, water resistance and aging of thermo-molded films made from sunflower proteins. *Industrial Crops and Products*, **2003**, 18, (2), 91-100.
446. Ramin, R.; Cavazzuti, R., Makeup or nail polish kit, **2004**, EP 1481662, (L'oreal, Fr.).
447. Baker, F. S.; Jones, M.; Lewis, T. J.; Privett, G.; Crofton, D. J.; Pethrick, R. A., Dielectric studies of nitrocellulose-nitroglycerine mixtures. *Polymer*, **1984**, 25, (6), 815-820.
448. Warren, R. C., Transitions and relaxations in plasticized nitrocellulose. *Polymer*, **1988**, 29, (5), 919-923.
449. Baker, F. S.; Privett, G. J., Dynamic mechanical studies of nitrocellulose/nitroglycerine mixtures. *Polymer*, **1987**, 28, (7), 1121-1126.
450. Exner, O.; Jehlicka, V., The conformation of aryl carbonates. A dipole moment study. *Collection of Czechoslovak Chemical Communications*, **1981**, 46, (4), 856-860.
451. King, J. A., Jr.; Bryant, G. L., Jr., Structures of two nitro-substituted aryl carbonates. *Acta Crystallographica, Section C: Crystal Structure Communications*, **1990**, C46, (7), 1330-1332.