

LE BISPHENOL A- SES PROPRIÉTÉS SES APPLICATIONS

Pascal MARMEY

Responsable Pole Ingénierie Biologique et Médicale

CTTM – 20, rue Thalès de Milet – LE MANS

- CRT, Centre de Ressources Technologiques, ISO 9001,
- 45 salariés, docteurs, techniciens, ingénieurs, administratifs
- 1500 m² de laboratoires de recherche et salles d'essais



IDEE, RECHERCHE

- 👉 Bibliographies
- 👉 Analyses, benchmarking
- 👉 Expertises conseil
- 👉 Formations



DEVELOPPEMENT

- 👉 Conception
- 👉 Essais, analyses
- 👉 Expertises conseil
- 👉 Prototypage

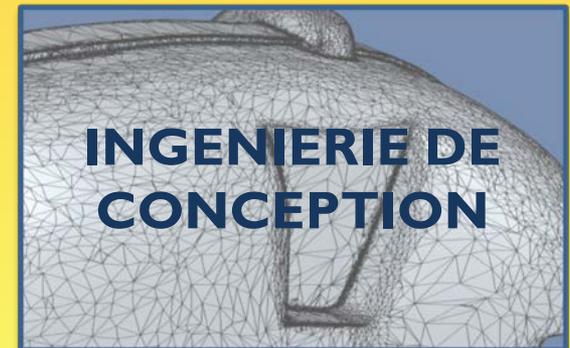


INDUSTRIALISATION

- 👉 Conseil en industrialisation
- 👉 Production de pré séries
- 👉 Contrôle qualité
- 👉 Expertises (ex: défaillances)

VIE D'UN PRODUIT : de l'idée à la commercialisation

CTTM : 4 pôles de compétences



Pôle Ingénierie biologique et médicale



Thématiques :

- Dispositifs médicaux
- Dispositifs médicaux de diagnostic *in vitro*
- Produits anti-microbiens

Prestations :

- Développement/Conception
- Evaluation de la biocompatibilité et des performances
- Fonctionnalisations (bioadhésion, anti-microbiens)
- Analyses et évaluations microbiologiques
- Accompagnement réglementaire
- Production de prototypes en salles propres



TECHNOPOLE DU MANS

Hébergé au sein d'une structure d'accueil avec mise à disposition de locaux « clefs en main » :

- ✔ CTTM et L'incubateur du Maine EMERGENCE
- ✔ 3 salles propres industrielles : ISO 7 de 30, 40 et 50 m²
- ✔ Laboratoire de microbiologie P2 de 20 m²
- ✔ Laboratoires de chimie, physico chimie, et culture cellulaires
- ✔ Une société incubée en 2013 : **ENDONOV – Endo-prothèses traitement des Anévrismes de l'Aorte Abdominale**



Projets réalisés avec le soutien financier de :



Avec le FEDER

Euro-Pharmat – Montpellier – 8, 9 & 10 octobre 2013

Le Bisphénol A

Pourquoi en parle-t-on ?



Publication d'études, de plus en plus souvent concordantes, mettant en évidence chez l'homme, la possible dangerosité de ce perturbateur endocrinien

En 2010

Le Bisphenol A est classé comme reprotoxique de catégorie 3¹

Substances préoccupantes pour la fertilité dans l'espèce humaine et/ou pour l'homme en raison d'effets toxiques possibles sur le développement (effets sont possibles mais les preuves sont insuffisantes)

En 2011

Suite au rapport de la commission des affaires sociales² : adoption à l'Assemblée d'une loi visant la suspension de la fabrication, de l'importation, de l'exportation et de la mise sur le marché de tout conditionnement à vocation alimentaire contenant du bisphénol A (application repoussée)

En 2012

Sénat : propose de l'étendre aux DM destinés Femmes enceintes et nourrissons.

EN 2013

Loi est promulguée, l'application est repoussée à Juillet 2015 et très restreinte à certains DM pour les nourrissons.

1. *Rapports d'expertise collective de l'INSERM - 02/06/2010 et 2011*
2. *Rapport de la commission des affaires sociales 28 septembre 2011*



Le Bisphénol A

Pourquoi en parle-t-on ?



D'après les données de l'industrie, la production mondiale de bisphénol A est supérieure à 3 millions de tonnes par année, dont 700 000 tonnes produites dans l'Union européenne.

En 2006, 1,15 million de tonnes de BPA ont été utilisées en Europe.

La principale source d'exposition de la population générale est alimentaire¹.

Elle résulte du passage du BPA dans l'aliment ou la boisson à partir des polymères plastiques et résines époxy utilisés pour les emballer ou les contenir.

1. Rapport d'expertise collective de l'Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail (ANSES) Effets sanitaires du bisphénol A – Edition scientifique Septembre 2011



Le Bisphenol A

Sa structure

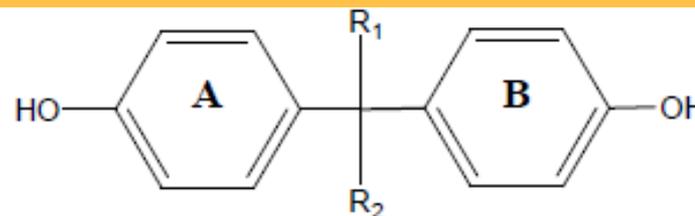


BPA ou

4,4'-dihydroxy-2,2-diphénylpropane

(en nomenclature IUPAC)

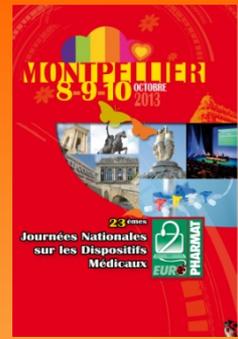
Composé le plus connu de la famille des Bisphenol



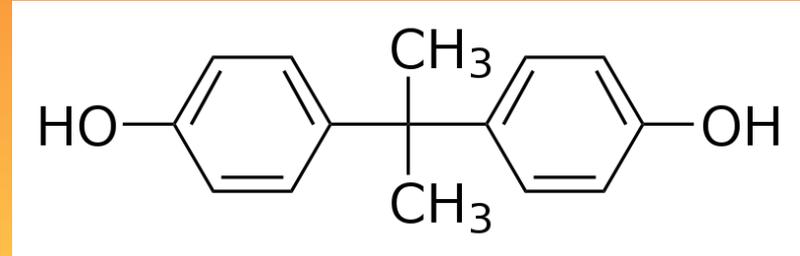
R ₁	R ₂	
CH ₃	CH ₃	Bisphénol A
H	H	Bisphénol F
CF ₃	CF ₃	Bisphénol AF
H	CH ₃	Bisphénol E
CH ₂ CH ₃	CH ₃	Bisphénol B

Le Bisphenol A

Ses propriétés



Formule Brute : $C_{15}H_{16}O_2$
Numéro CAS: 80-05-7
Masse molaire : 228 g/mol



Propriétés physiques¹ :

T° fusion : 150 à 157 °C

T° ébullition : 360 °C

Solubilité : 300 mg·l⁻¹ (eau à 20°C) ;

Masse volumique ~ 1,2 g·cm⁻³

1) INRS – Fiche toxicologique FT 129

Le Bisphenol A

Où le trouve-t-on?



Principalement dans deux produits synthétiques.

1. Monomère de base d'une famille de résines thermodurcissables
 - Les **Résines Epoxy** ou époxydes
2. Monomère de base d'un polymère thermoplastique
 - Le **PolyCarbonate (PC)**

Le Bisphenol A

Résines Epoxy

DGEBA : Résines thermodurcissables de faibles degrés de polycondensation (chaines courtes)

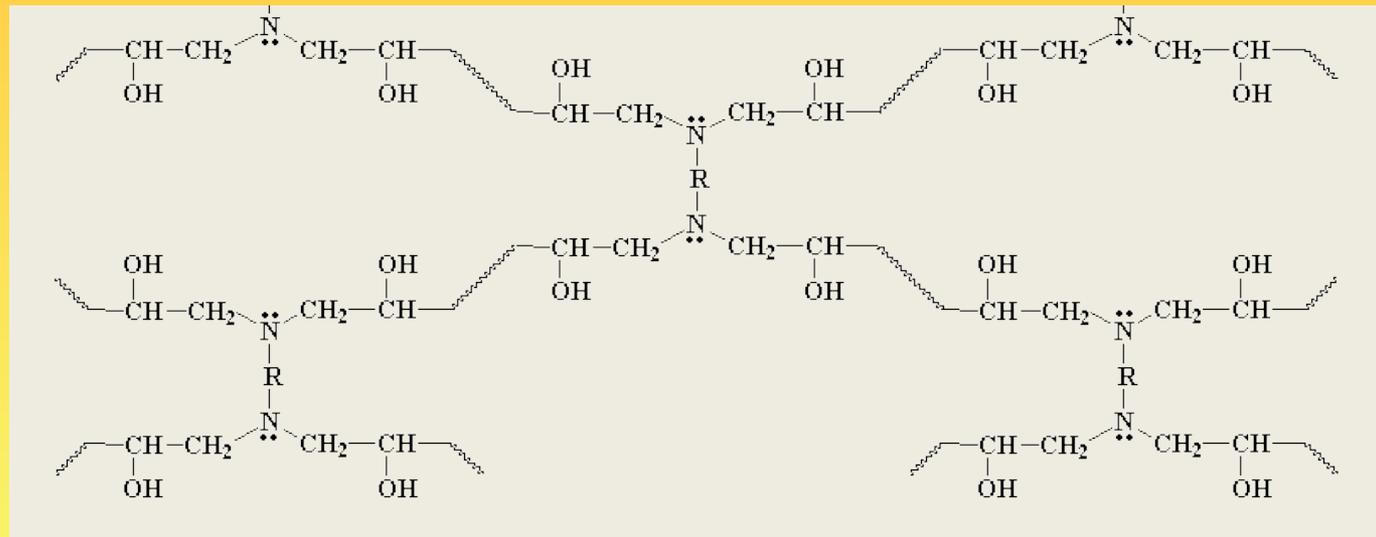
2. Il est nécessaire, d'associer un durcisseur et/ou un catalyseur (deuxième composant)

→ Formation d'une molécule tridimensionnelle par création de ponts intermédiaires entre les chaînes linéaires : **Réticulation.**

Polymère thermodurcissable : insoluble, infusible

(non recyclable)

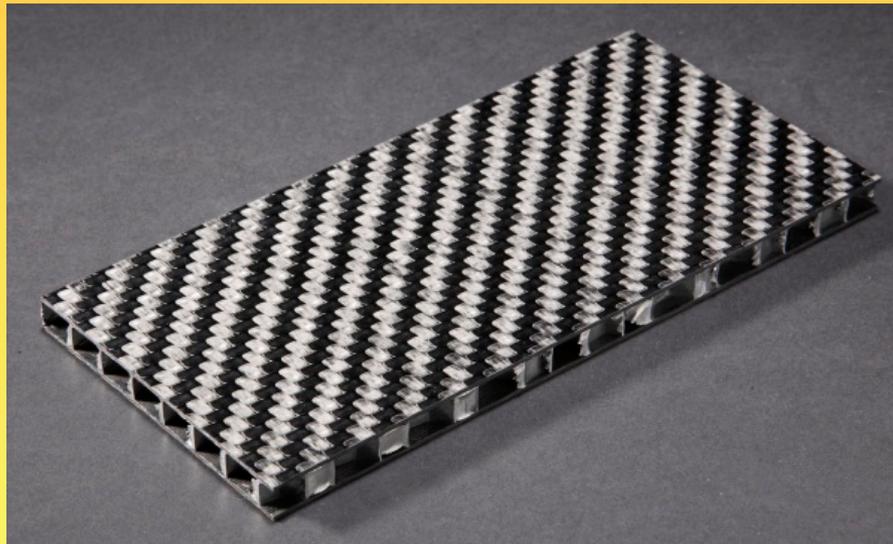
Ex : diamine
réagissant avec
les fonctions
époxy



Le Bisphenol A Résines Epoxy

Le choix du durcisseur est fonction de l'application envisagée et des caractéristiques du produit fini.

Applications industrielles



Le Bisphenol A Résines Epoxy



**80% des vernis de revêtement
intérieur pour boîtes de conserve et
canettes métalliques sont à base
d'époxy**

Rapport INSERM : « Certains auteurs estiment que la consommation de boissons contenues dans des bouteilles en polycarbonates, d'aliments en conserve ou de denrées chauffées au four à micro-ondes dans leur emballage entraîne une ingestion moyenne de 0,03 µg de BPA par kg de poids corporel et par jour »

Contraintes

1. Temps de contacts longs
2. Chauffage (stérilisation)
3. Accumulation : consommation régulière
4. Liquides agressifs : soda, huile, etc..



Le Bisphenol A

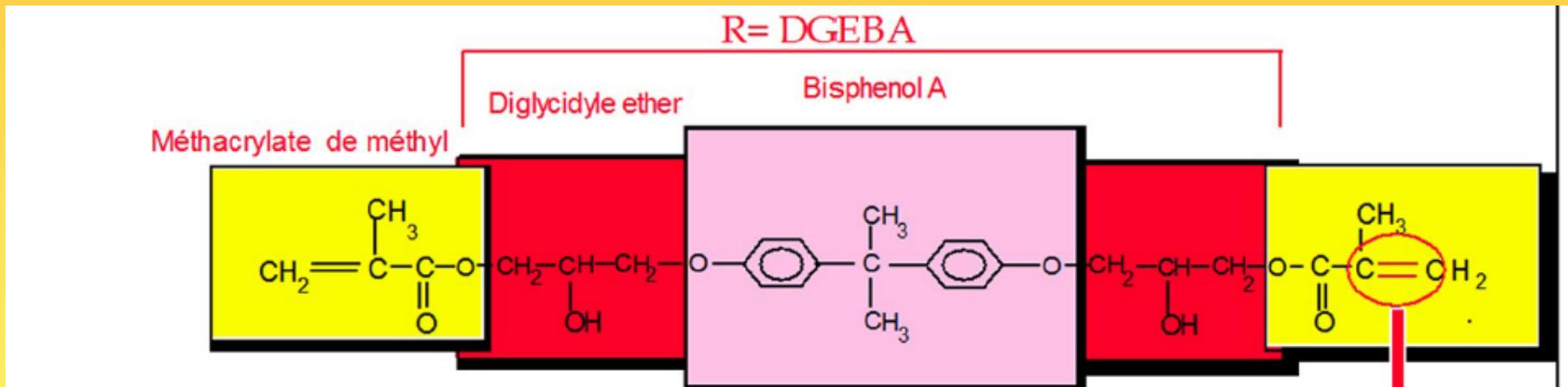
Résines Epoxy et DM ?



Peu utilisées en général.

Les résines composites dentaires utilisent comme monomère de base une résine à base de DGEBA :

Le monomère de BOWEN réticulé de façon chimique ou photochimique (UV) par ses extrémités acrylate plus stables que les époxy.



Le Bisphenol A

Résines Epoxy : DM



Résines composites dentaires :

→ **Un très grand nombre de produits de ce type existent sur le marché.**

- Facilité de mise en œuvre.
- Résistance mécanique
- Beaucoup de possibilités pour différentes indications : Viscosité, Charges, vitesse de prise, type d'amorçage, etc...

→ **Evaluer le risque spécifiquement pour cette famille de produits**

- Recul important sur ces produits
- Problème. Dans la bouche : comment faire la différence entre le BPA provenant de ces produits et de matériaux alimentaires?

Le Bisphenol A

Le PolyCarbonate

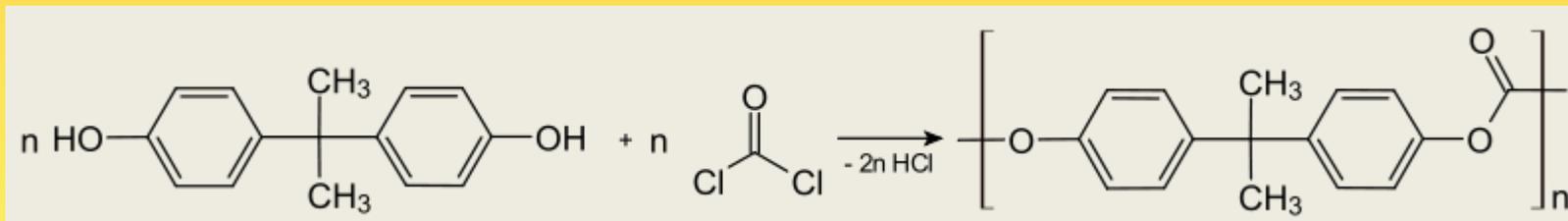


Autre grande famille de composés contenant du BPA
: Le POLYCARBONATE (de Bisphenol A)

Synthèse

polycondensation du bisphénol A et d'un carbonate
ou du phosgène, ou par transestérification

Problème : Polymérisation par polycondensation
qui entraîne toujours des monomères résiduels



Noms commerciaux : **Makrolon, Lexan, etc...**

Le Bisphenol A

Le PolyCarbonate

Ses propriétés :

Propriétés Physiques

- ❑ Excellente transparence
- ➔ **Utilisation en optique, éclairage.**
- ❑ Polymère à haut poids moléculaire

Propriétés Mécaniques

- ❑ Grande rigidité (T_g :150°C)
- ❑ Module élevé : rigide
- ❑ Excellente résistance au choc jusque 100°C
- ❑ Grande plage d'utilisation jusque 135°C
- ➔ **Stérilisation à la vapeur**



Le Bisphenol A

Le PolyCarbonate



Propriétés Chimiques

Eau

Hydrolyse du PC en contact prolongé avec l'eau > 60°C

→ **Dépolymérisation et libération de BPA**

Faible résistance aux Produits chimiques

1. Excellente résistance aux acides dilués et aux huiles minérales
2. Bonne résistance aux alcools et aux huiles végétales.
3. Résistance limitée aux aldéhydes.
4. **Faible résistance** (utilisation fortement déconseillée) avec les acides et bases concentrés, Hydrocarbures aliphatiques et aromatiques, les solvants halogénés les cétones and agents oxydants.

Le Bisphenol A Polycarbonate



Avantages :

- Bonnes propriétés mécaniques (résistant, rigide)
- Mis en œuvre par toutes les techniques
- Transparence
- Large plage d'utilisation en température
- Bonne stabilité dimensionnelle
- Auto-extinguible
- Alimentaire...



Inconvénients :

- Prix + élevé que polyoléfinés (PE, PP) par exemple
- Mise en œuvre à haute température et haute pression
- Tenue chimique (hydrocarbures aromatiques, lessives basiques)
- Hydrolysable au dessus de 60° C

Le Bisphenol A

Le PolyCarbonate

Comme pour les résine Epoxy son problème est alimentaire

- Un produit emblématique, utilisé pour sa résistance **mécanique**, **thermique** et la **possibilité de le stériliser**.



Aujourd'hui
remplacé
Polypropylène sans
bisphénol A

- Tenue chimique (hydrocarbures aromatiques, lessives basiques),
Hydrolysable au dessus de 60°C (stérilisations répétées...)

**Règlement 10/2011/UE : interdiction polycarbonate
(Bisphénol-A) pour les biberons**

Le Bisphenol A

Polycarbonate en DM



Essentiellement des pièces externes en contact avec le corps

- Transport de gaz
- Lunettes
- Capotage
- Boitiers
- Éléments décoratifs
- Pièces de protection



Pas vraiment de raison de changer le PC ici...

Peu utilisé en implantable

Le Bisphenol A

Polycarbonate en DM

On peut se poser la question du **relargage de BPA dans les DM** avec applications plus **invasives** ou à plus **long terme**.

- Injectable : Seringues en PC
- Invasifs, contact direct : Perfusion, Transfusion, CEC, Réservoir veineux de cardiologie...
- Maladies chroniques : Dialyse
 - Expositions répétées



Conclusions



- ❑ Difficile de dire quel est l'impact de la part des DM dans l'exposition au BPA
- ❑ **1^{ère} étape : Réduire drastiquement notre exposition dans l'alimentaire.**
- ❑ Mener une analyse des risques sur les DM pouvant poser problème:
 - ❑ **Utilisés sur les nourrissons et femmes enceintes**
 - ❑ **Polycarbonates en contacts long terme ou répétés**
 - ❑ **Composites dentaires : résines Epoxy**
- ❑ Interdiction à large portée sur les DM pour l'instant repoussée, mais les parlementaires encouragent l'industrie à **anticiper la recherche de substituts**, pour une éventuelle interdiction.