

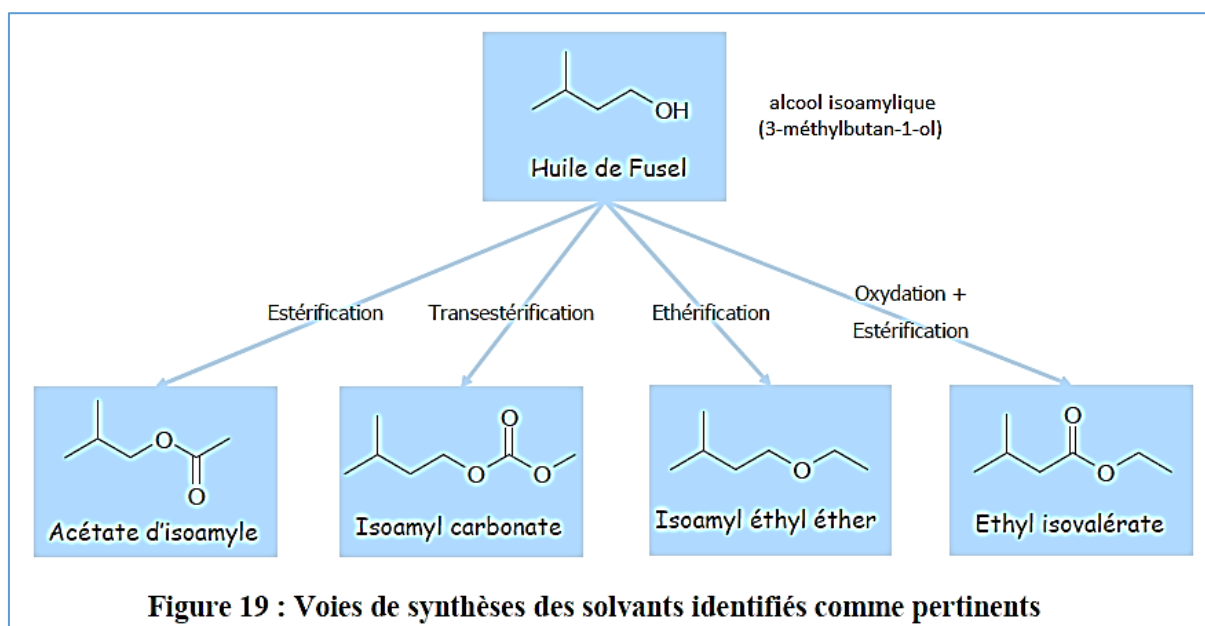
# Solvants pour vernis à ongles

**Matthieu Bandres** - *Synthèse de solvants et plastifiants d'origine naturelle selon une démarche d'éco-conception. Application à la formulation de vernis à ongles.* Thèse - 2007 - UMR 1010 Chimie Agro-Industrielle, ENSIACET, INPT, INRA, F-31077 Toulouse. **(Extraits)**

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. [...] 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.

[...] 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.

\* Directive européenne REACH (2006) : Registration, Evaluation and Authorisation of CHemicals.



## L'huile de Fusel comme matière première d'origine végétale

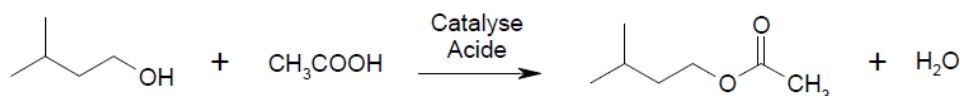
1.1. Origine. Le terme huile de fusel découle du mot allemand "Finkel" qui désignait des spiritueux de basse ou mauvaise qualité<sup>103</sup>. Aujourd'hui le terme "huile de fusel" est utilisé pour désigner le mélange d'alcools lourds, résidu de la distillation d'éthanol, obtenu à différents stades 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. [...]

**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. [...]

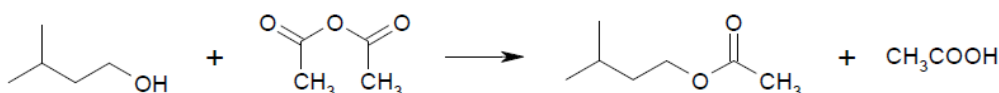
## 2.1. Synthèse de l'acétate d'isoamyle

[...]

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**

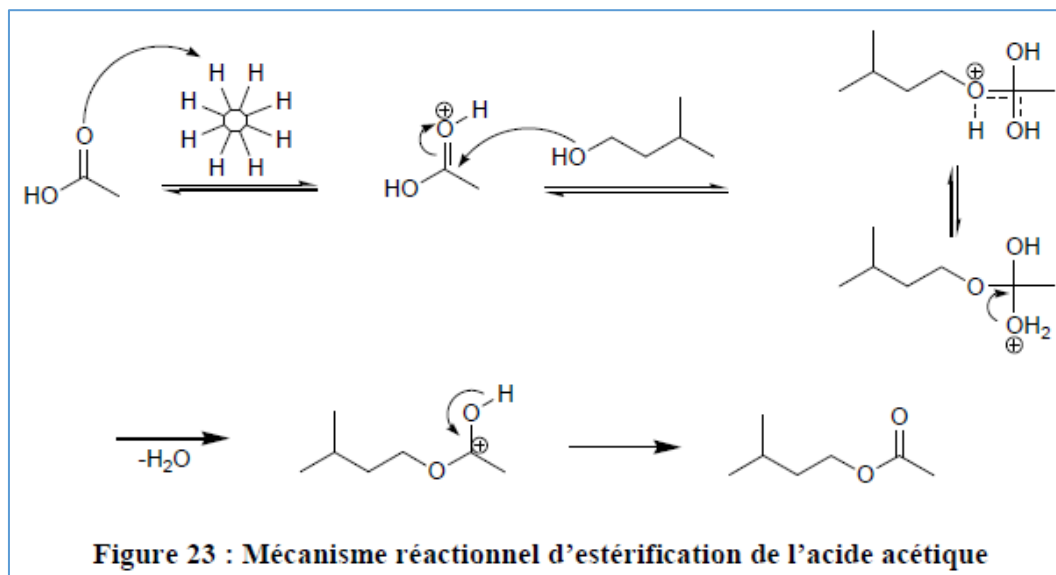


**Figure 22 : Synthèse de l'acétate d'isoamyle par estérification de l'anhydride acétique**

### 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 4,7 meq/g) fait partie des résines les plus couramment utilisées et apparaît adaptée à des réactions d'estérification. 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.



[...] 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. [...] 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.

\* La résine Amberlyst est une résine polymérique macroporeuse (copolymère styrène-divinylbenzène) échangeuse de cations capable de fournir des ions  $\text{H}^+$ . Il s'agit d'une résine produite exclusivement par Rohm and Haas utilisée en laboratoire de chimie organique. Son principal intérêt est sa facilité à échanger des protons  $\text{H}^+$ . Ainsi, on peut s'en servir comme un catalyseur acide.

### 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 :

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

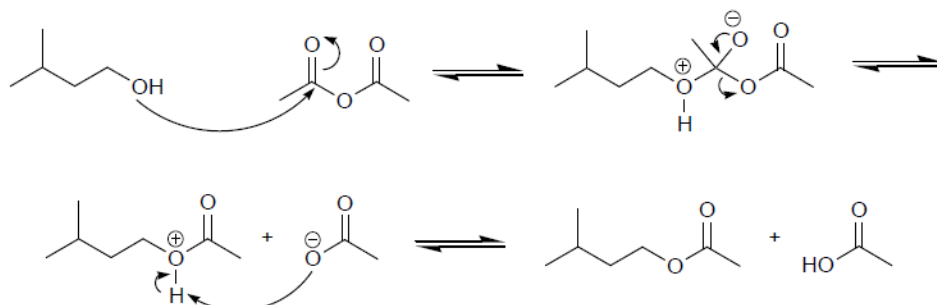


Figure 24 : Mécanisme réactionnel d'estérification de l'anhydride acétique

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

### 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.

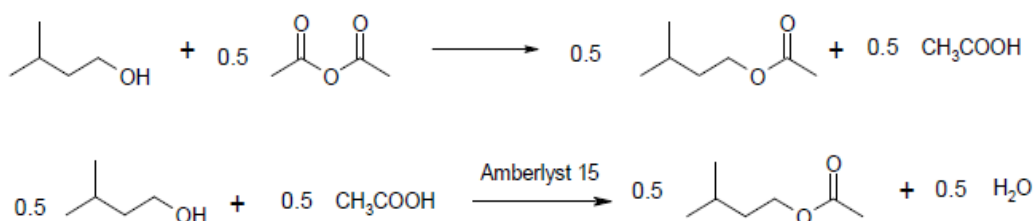


Figure 25 : Equation bilan de l'estérification de l'anhydride acétique en défaut

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.

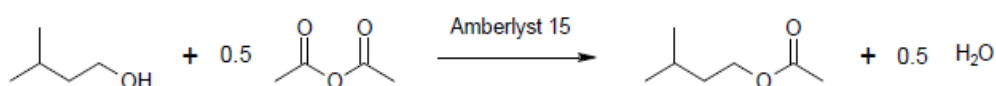


Figure 26 : Procédé d'estérification favorable à l'économie d'atomes