

Évaluation des esters méthyliques de tournesol isomérisés comme substitut de solvants (COV) dans le domaine des peintures et vernis et assimilés

Oléagineux, Corps Gras, Lipides. Volume 10, Numéro 5-6, 387-91, Double 5-6, SEPTEMBRE-OCTOBRE-NOVEMBRE-DÉCEMBRE 2003, UTILISATIONS ET APPLICATIONS DES MATIÈRES PREMIÈRES RENOUVELABLES

Auteur(s) : Lê Chiên HOANG, Jacques PARMENTIER, Daniel BALLERINI, Gérard HILLION, Edmond WOZNIK, Richard MAGES, Jacques DUCOS, Hilaire BEWA, VALAGRO, Centre de Valorisation des Agro-ressources, 40 Avenue du Recteur Pineau 86022 Poitiers Cedex France Tél : 05 49 45 48 82 Fax : 05 49 45 41 41 E-mail : lchoangvalagro-rd.com DIVERGENT, Centre de Transfert -- Rond-Point Guy Deniérou -- 66, avenue de Landshut 60200 Compiègne France IFP, Institut Français du Pétrole, 1-4 avenue du Bois-Préau - 92852 Rueil-malmaison Cedex France DYRUP, Site St Antoine 81030 Albi France UNIKALO (SCSO), ZI de l'Hippodrome, av. du meilleur ouvrier 33700 Mérignac France ADEME, 2 Square La Fayette B.P. 406 -- 49004 ANGERS CEDEX 1 France .

Résumé : L'étude a été consacrée à l'évaluation des performances techniques d'esters méthyliques isomérisés dans des applications ciblées de l'industrie des peintures et vernis où les solvants à remplacer sont des composés organiques volatils en grandes proportions, ce sont : les lasures (55 à 65 %), les vernis (45 à 55 %), les peintures laquées (35 à 40 %), les peintures satinées (40 à 45 %) et les peintures anticorrosion (30 à 40 % de COV). Les esters méthyliques étudiés sont : -- les esters méthyliques de tournesol classique isomérisés cis-trans, -- les esters méthyliques de tournesol classique isomérisés trans-trans. Les résultats de cette étude ont démontré que les esters méthyliques conjugués de tournesol classique peuvent remplacer les solvants organiques volatils (*white spirit* par exemple) des peintures murales (brillantes et satinées) et des lasures. Ces esters jouent non seulement le rôle de solvant mais aussi celui d'un réactif de siccation. En effet, ils participent à la formation du film de peinture ou de lasure au cours du séchage. En formulation de vernis et de lasures, les résultats montrent qu'il est possible d'incorporer des taux d'esters méthyliques de tournesol conjugués à hauteur de 10 %, ce qui permet de ramener le taux de COV de 550-650 g/l à moins de 400 g/l. En formulation de peintures laquées, la performance des esters méthyliques dépend non seulement du type de laque étudiée « brillante » ou « satinée » et surtout du système résine/ETI (Esters de Tournesol Isomérisés). Les esters méthyliques conjugués peuvent être utilisés plus favorablement dans les laques brillantes, jusqu'à une concentration de 2,5 % en substitution des solvants hydrocarbonés habituels (*white spirit* D40 ou D60). Ils permettent dans ce cas d'augmenter sensiblement l'extrait sec, tout en restant conforme aux objectifs fixés par le CEPE pour les peintures (COV < 300 g/l). Cependant, les esters méthyliques conjugués de tournesol classique ont encore quelques lacunes par rapport aux solvants conventionnels. La durée de séchage est longue, la dureté pendulaire est faible et un phénomène marqué de jaunissement. Ces faiblesses sont liées au pouvoir siccatif encore insuffisant des esters. Ce manque de réactivité peut être amélioré en modifiant les formulations actuelles des résines glycérophtaliques qui aujourd'hui ne permettent pas de faire réagir rapidement et complètement les esters conjugués avec celles-ci.

Mots-clés : esters méthyliques conjugués, tournesol, isomérisé, conjugaison, peintures, vernis, lasures, solvant, COV

ARTICLE

Auteur(s) : Lê Chiên HOANG¹, Jacques PARMENTIER², Daniel BALLERINI³, Gérard HILLION³, Edmond WOZNIAK⁴, Richard MAGES⁴, Jacques DUCOS⁵, Hilaire BEWA⁶

¹ VALAGRO, Centre de Valorisation des Agro-ressources, 40 Avenue du Recteur Pineau
86022 Poitiers Cedex France

Tél : 05 49 45 48 82

Fax : 05 49 45 41 41

E-mail : lchoang@valagro-rd.com

² DIVERGENT, Centre de Transfert – Rond-Point Guy Deniélou – 66, avenue de Landshut
60200 Compiègne France

³ IFP, Institut Français du Pétrole, 1-4 avenue du Bois-Préau - 92852 Rueil-malmaison Cedex
France

⁴ DYRUP, Site St Antoine 81030 Albi France

⁵ UNIKALO (SCSO), ZI de l'Hippodrome, av. du meilleur ouvrier 33700 Mérignac France

⁶ ADEME, 2 Square La Fayette B.P. 406 – 49004 ANGERS CEDEX 1 France

Introduction

Le marché européen des solvants d'origine pétrochimique est un marché mature en décroissance qui est passé de 4,5 millions de tonnes en 1994 à 4,1 millions de tonnes en 2000 et 3,8 millions de tonnes en 2007 (prévisions). Le domaine des peintures et revêtements consomme 41 % de cette quantité [10]. Les récentes perspectives européennes visent à diminuer de plus de 57 % les émissions de solvants organiques volatiles (COV) [2]. Il faut donc passer de 320 g de solvant/litre (valeur max) à 5 g/litre, voire zéro pour les secteurs les plus sévères. Il s'agit de solvants hydrocarbonés présents dans la formule des peintures et vernis et non des utilisations liées à l'activité de mise en œuvre. Le développement des peintures aqueuses est loin d'être suffisant pour compenser la diminution des émissions des COV.

La France produit un peu plus de 800 000 tonnes de peintures et vernis par an. La part des solvants représente plus de 200 000 tonnes. Dans ce cas, il faudrait diminuer leur quantité d'environ 100 000 tonnes en considérant une formule à 320 g/litre maximum qui correspond au scénario le moins favorable.

Dans cette approche, c'est un volume de l'ordre de 100 000 tonnes de solvants substituables pour le marché français.

La production française des graines de tournesol et de colza en 2001/2002 est en diminution par rapport à l'année précédente : 2 411 500 tonnes de graines de colza (- 24 %) et 1 367 440 de tonnes de tournesol (- 13 %) [3]. Les applications non alimentaires autres que le Diester sont encore peu développées.

Cette étude répond donc à la volonté de trouver des nouvelles applications techniques pour les huiles semi-siccatives.

L'utilisation des esters d'huiles végétales a fait l'objet d'un programme européen de recherche [4] montrant toutes les qualités d'hygiène, de sécurité et environnementales des esters

méthyliques d'acides gras longues chaînes. Les applications étudiées et rapportées [5] concernent les applications des solvants lourds dans le dégraissage et le nettoyage de métaux avant mise en peinture ou encore le nettoyage dans les domaines utilisant des encres d'imprimerie.

United Soyabean Board reprend ce thème en l'étendant aux formulations touchant la cosmétique, les polishes, les peintures, les produits de nettoyage ménagers et industriels, l'élimination de graffitis sur diverses surfaces et les décapants. Il apparaît cependant que les esters méthyliques ne sont pas cités comme entrant dans la formulation des peintures car ils sont trop lourds et restent après application du revêtement dans le film où ils apportent un certain nombre de perturbations :

- le temps de séchage augmente rapidement avec la concentration. Des additivations à hauteur de 15 à 20 % l'inhibe totalement,
- la dureté du film chute rapidement pour laisser un revêtement mou et collant n'ayant plus aucune adhérence ni résistances,
- les esters sous cette forme ne peuvent donc être utilisés en formulation en remplacement des solvants hydrocarbonés.

Des travaux réalisés sur des solvants réactifs du type adduits maléiques estérifiés par de l'alcool allylique [6] montrent que des doubles liaisons libres C = C peuvent réagir et participer à la formation du film tout en apportant un pouvoir solvant à la formulation et à l'application. Des travaux analogues sont menés sur des compositions acryliques où sont laissées libres les doubles liaisons de façon à pouvoir réagir ultérieurement. Notre étude a été portée essentiellement sur l'amélioration du pouvoir siccatif des esters méthyliques d'acides polyinsaturés par isomérisation (conjugaison) et l'évaluation de ces esters comme solvants réactifs dans la formulation de peintures.

Résultats expérimentaux et discussion

Préparation des esters méthyliques d'acides gras isomérisés

Les esters méthyliques d'acides gras isomérisés ont été synthétisés à partir d'une huile de tournesol classique. Cette synthèse comprend plusieurs étapes (*figure 1*). La réaction de transestérification de l'huile de tournesol a été catalysée par une solution méthanolique d'hydroxyde de potassium. Les esters méthyliques obtenus ont une pureté supérieure à 98 %. Les esters méthyliques isomérisés « c-t » sont obtenus par conjugaison en présence de méthanolate de potassium à haute température (130 à 150 °C). Plus de 96 % de linoléate de méthyle (C18 : 2) est isomérisé. La sélectivité en isomères conjugués atteint 95 % de cis-trans et les isomères conjugués cis-cis et trans-trans se partagent les 5 % restant. Nous n'avons pas identifié les positions des doubles liaisons. Selon Andreas Bernas *et al.* [11, 12], l'isomérisation a tendance à déplacer les doubles liaisons C = C de l'acide linoléique en éloignant le groupe d'acide carboxylique. C'est-à-dire que la première double liaison C = C à la position 9 se déplace vers les positions 10 et 11 ou plus loin encore. Mais la sélectivité en isomères de position est difficile à quantifier.

Les isomères trans-trans ont été préparés à partir du mélange d'isomères cis-trans en utilisant comme catalyseur de la fleur de soufre à une température de 160 °C (*tableau 1*).

Tableau 1. Composition en acides gras des différents esters de tournesol isomérisés

Acides gras	ET	TEI c-t	TEI t-t
Acide palmitique C16 : 0 %	6,1	6,1	6,1
Acide stéarique C18 : 0 %	3,7	3,7	3,7
Acide oléique C18 : 1 %	24,9	24,9	24,9
Acide linoléique C18 : 2 cis-cis %	63,6	2,0	0
Isomères C18 : 2 cis-cis	0	1,5	
Isomères C18 : 2 cis-trans	0	58,6	19,1
Isomères C18 : 2 trans-trans	0	1,5	44,5
Autres, %	1,7	1,7	1,7

ET = Esters méthyliques de tournesol classique

ETI c-t = Esters méthyliques isomérisés cis-trans de tournesol classique

ETI t-t = Esters méthyliques isomérisés trans-trans de tournesol classique

Lasure gélifiée Y013 avec les ETI (400 g COV/L – Résine alkyde en majoritaire)

L'introduction de 5 à 20 % d'ETI dans les formules de lasures permet d'augmenter l'extrait sec des produits finis. Cela est dû d'abord à la faible volatilité des esters d'acides gras et aussi à l'interaction entre les esters et les résines (*figure 2*). Le temps de séchage a augmenté avec la teneur en ETI (ETI c-t). Mais à 5 % d'ETI, la durée de séchage de la lasure est acceptable (4,5 h au lieu de 3,8 h). À 10 % d'ETI, le temps de séchage avec les esters isomérisés trans-trans est beaucoup plus court que celui avec les esters cis-trans. Cela confirme que le pouvoir siccatif des isomères trans-trans est supérieur à celui des isomères cis-trans (*figure 3*). L'incorporation des ETI diminue la dureté Persoz de la lasure, surtout avec 20 % d'esters. On observe une légère augmentation de la dureté du film après 28 jours de séchage. C'est à dire que les esters continuent à se polymériser. Nous avons également constaté que les esters rendent le film de lasure plus souple et plus brillant (*figure 4*).

En conclusion, dans cette formule de lasure, l'incorporation des ETI à moins de 5 % (2,5 %) peut être envisagée.

Lasure satinée haut extrait sec – THIXO Z

Dans cette formule de lasure à haut extrait sec, les résines utilisées sont à base de résines uréthanes. Nous avons remplacé jusqu'à 18,6 % de solvant volatil par des esters ETI. Le temps de séchage a doublé avec l'incorporation de ces esters (*figure 5 et 6*). Par contre, la dureté Persoz est plus élevée avec les esters ETI. La dureté du film est stable dès le premier jour de séchage de la lasure avec les isomères trans-trans. Ces isomères trans-trans semblent réagir plus vite avec les résines que les isomères cis-trans.

Lasure de finition

Les résines utilisées dans cette lasure sont à base de résines alkydes. Nous avons suivi trois étapes de séchage du film : en surface, au cœur et définitif. Les esters ETI diminuent le temps de séchage en surface et de séchage définitif. Par contre, ils augmentent le temps de séchage au cœur du film (*figure 7*). Les esters ont participé donc à la formation du film de lasure. Le contact avec l'air semble favoriser cette polymérisation. Les isomères trans-trans sont plus réactifs que les isomères cis-trans. Les esters ETI diminuent la dureté et augmentent le jaunissement du film de lasure (*figures 8 et 9*). Le pouvoir siccatif des esters n'est pas suffisant et doit être amélioré.

Laques brillantes pour bâtiment

Dans cette famille de peintures, deux types de résines ont été utilisés : des résines alkydes et des résines alkydes uréthanes.

Laques brillantes à base de résines alkydes

En ce qui concerne le séchage des peintures, nous avons également suivi trois étapes de séchage du film : en surface, au cœur et définitif (*figure 10*). À 10 % du taux d'incorporation, les esters ETI augmentent la durée de séchage en surface. Le séchage au cœur n'a pratiquement pas changé. Par contre, avec les esters isomérisés le séchage définitif est plus rapide. Les esters ont donc participé à la réticulation du film de peinture. Pour d'autres paramètres, les esters isomérisés diminuent la dureté et provoquent un jaunissement important du film de peinture (*figures 11 et 12*). D'autre part, avec un taux d'incorporation plus faible d'ETI (1,3 %) et avec les esters trans-trans, nous constatons :

- aucune incidence néfaste sur le jaunissement du film,
- un séchage définitif plus rapide,
- une dureté Persoz (pendulaire) au temps intermédiaire (J + 30) légèrement inférieure à celle de la référence alors que l'effet inverse se produit après 60 jours. Par ailleurs, les esters ETI rendent la peinture plus souple et plus brillante par rapport à la formule de référence. L'utilisation des esters ETI trans-trans à faible dose (< 2,5 %) est envisageable dans cette formule de peinture.

Laques brillantes à base de résines alkydes uréthanes

À 7,31 % du taux d'incorporation, les esters ETI augmentent la durée de séchage en surface et au cœur. Par contre, le séchage définitif est plus rapide avec les esters isomérisés (*figure 13*).

Nous constatons un meilleur pouvoir solvant des esters ETI par rapport aux solvants traditionnels (*White spirit* D40 et D60). Par contre, les esters isomérisés diminuent la dureté et provoquent un jaunissement important du film de peinture (*figures 14 et 15*).

Conclusions et perspectives

Cette étude a démontré la faisabilité d'utiliser les esters méthyliques isomérisés de tournesol classique dans la formulation des lasures et des peintures. Ces esters jouent deux rôles importants :

- solvant dans la phase de la préparation des peintures,
- réactif dans la phase du séchage et de la réticulation du film de peintures.

L'utilisation des esters isomérisés permet de diminuer la quantité des solvants volatils et par conséquent d'augmenter l'extrait sec des peintures. Sur une dizaine de formules de peintures et de lasures étudiées, le taux d'incorporation des esters ETI a été choisi entre 1 et 18 %. Les caractérisations du film des peintures et des lasures ont montré qu'à plus de 5 % d'ETI, les esters diminuent la dureté du film, augmentent le temps de séchage et provoquent un jaunissement des peintures blanches. À moins de 2,5 % d'ETI, les esters n'ont pratiquement pas d'incidence néfaste. De plus, les esters améliorent la souplesse et l'aspect brillant des produits. La suite de l'étude sera consacrée à l'amélioration du pouvoir siccatif des esters isomérisés en utilisant des catalyseurs de réticulation et en améliorant les interactions entre les esters et les résines alkydes de base des peintures. Les nouveaux solvants doivent être conformes à la nouvelle directive VOC des produits de décoration soit : < 400 g/l pour 2007 et < 250 g/l pour 2010 ; tout en conservant un temps de séchage correct, une viscosité adaptée pour une application à la brosse, une bonne tenue extérieure, une bonne souplesse et un coût similaire au produit traditionnel.

Remerciements

Nous remercions l'Ademe (Agence de l'environnement et de la maîtrise de l'énergie) pour le soutien financier du programme. Nous remercions également les collaborateurs de VALAGRO, IFP, DYPUR et de UNIKALO, qui ont contribué à la réalisation des travaux expérimentaux.

RÉFÉRENCES

1. HELME JP. « *Les aspects lipochimiques de l'industrie des revêtements* », éditions techniques des industries des corps gras, 1976.
2. *Usine nouvelle*, hors série 2000.
3. Marché des oléagineux, ONIDOL (Office National Interprofessionnel des Oléagineux Protéagineux et cultures textiles), mai 2002.
4. VOFapro AIR-CT94-2063.
5. NIELSENC. E. Wallström Fäarg och Lack Scandinavia 5/98.

6. Nremberg Congress, april 1999.
7. LE CHIEN HOANG, PARMENTIER J, HILLION G, MAGES R, DUCOS J. Rapport final « Evaluation des esters méthyliques de tournesol isomérisés comme substitut de solvant (COV) dans le domaine des peintures et vernis, assimilés », convention Ademe N° 00 01 078, 2000-2003.
8. LIN YANG and coll. « Production of conjugated linoleic acids through KOH-catalyzed dehydration of rincinoic acid », *Chemistry and Physics of lipids* 2002 ; 119 : 23-31.
9. PARMENTIER J. « Vegetal Plazstificizers », Technical and Physiologic aspects, Picture and vernici Europe coatings 18/98 Eurocoat 97 Lyon Euroexpo.
10. « Agrosolvants – Des perspectives d'évolution positives », N°443 – Novembre 2002 *Info Chimie Magazine*.
11. BERNAS A *et al.* « A new Heterogeneously Catalytic Pathway for Isomerization of Linoleic Acid aver Ru/C and Ni/H-MCM-41 Catalysts », *Journal of Catalysis* 2002 ; 210 : 354-36.
12. BERNAS A *et al.* « Isomerization of linoleic acid over supported metal catalysts », *Applied Catalysis A : General* 245, (203) : 257-75. n

Illustrations

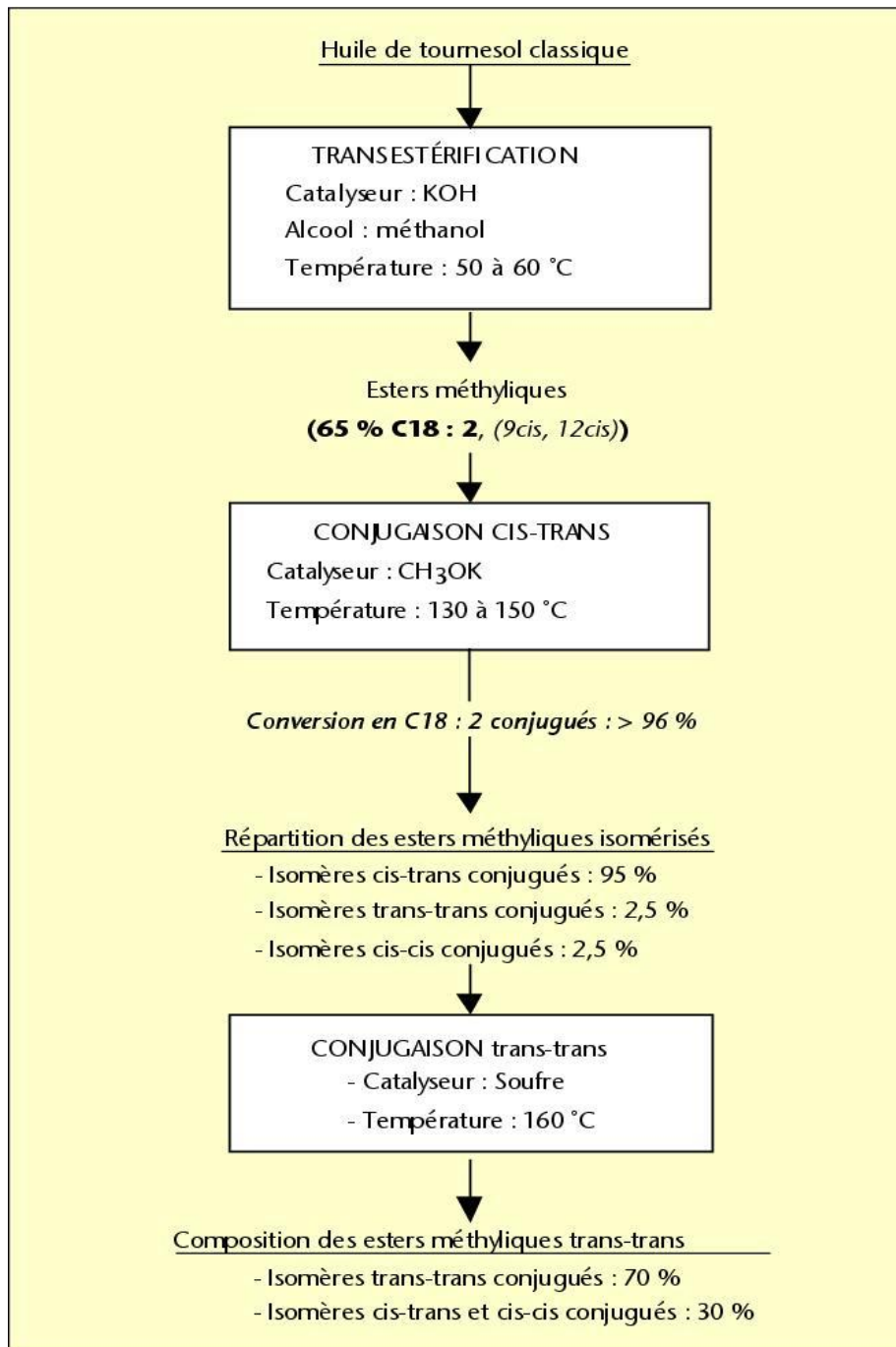


Figure 1. Schéma principe de la synthèse des esters méthyliques isomérisés de tournesol classique.

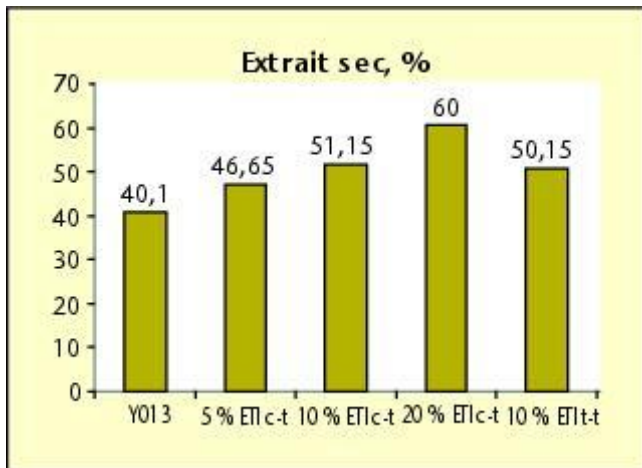


Figure 2. Extrait sec de la lasure gélifiée YO13 en fonction de la teneur et de la nature des esters méthyliques.

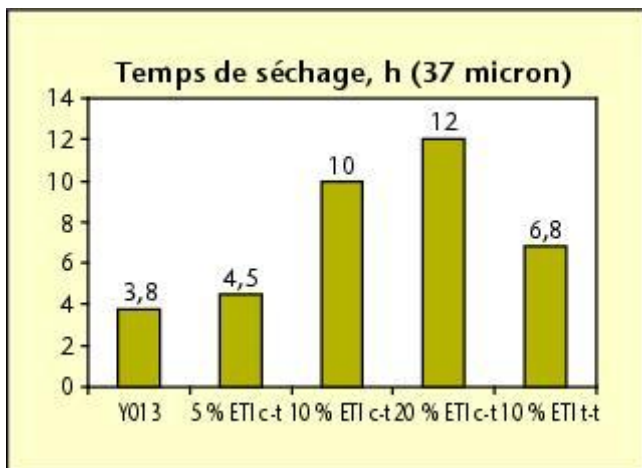


Figure 3. Influence des esters méthyliques sur le temps de séchage de la lasure gélifiée YO13.

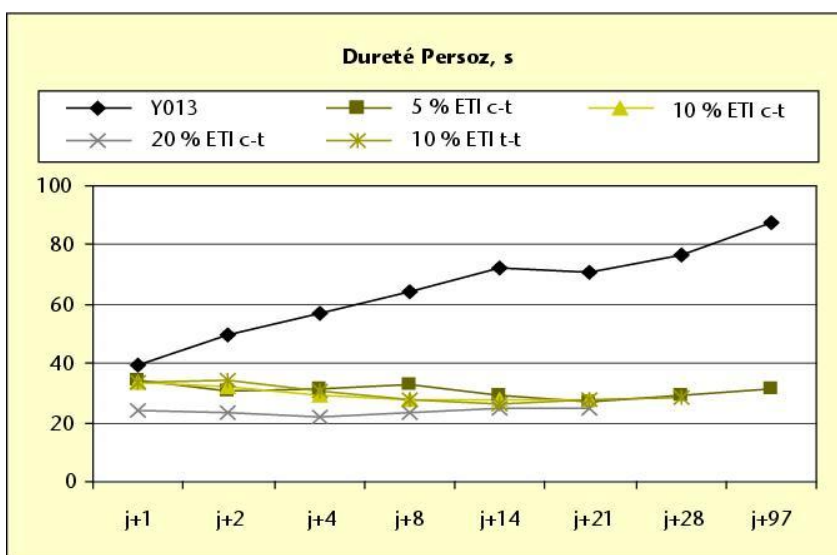


Figure 4. Evolution de la dureté Persoz en fonction du temps de la lasure gélifiée YO13.

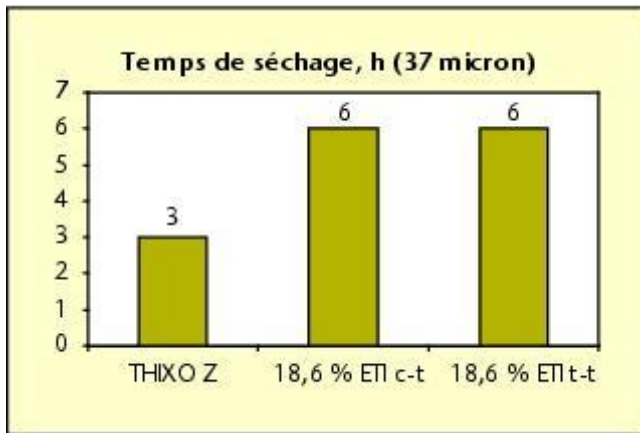


Figure 5. Influence de la nature des esters méthyliques sur le temps de séchage de la lasure satinée haut extrait sec (THIXO Z).

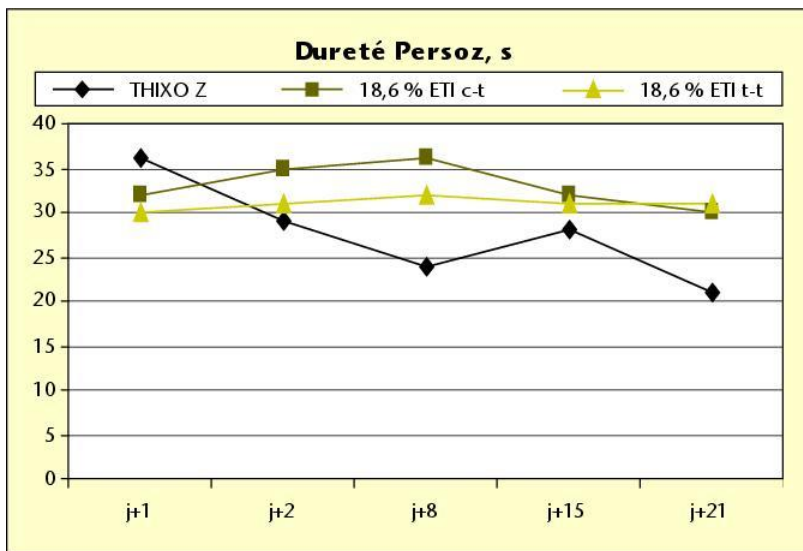


Figure 6. Evolution de la dureté Persoz en fonction du temps de la lasure satinée haut extrait sec (THIXO Z).

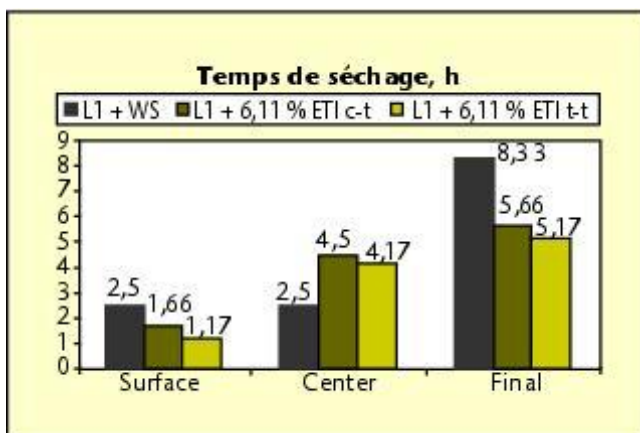


Figure 7. Influence de la nature des esters méthyliques sur le temps de séchage de la lasure de finition.

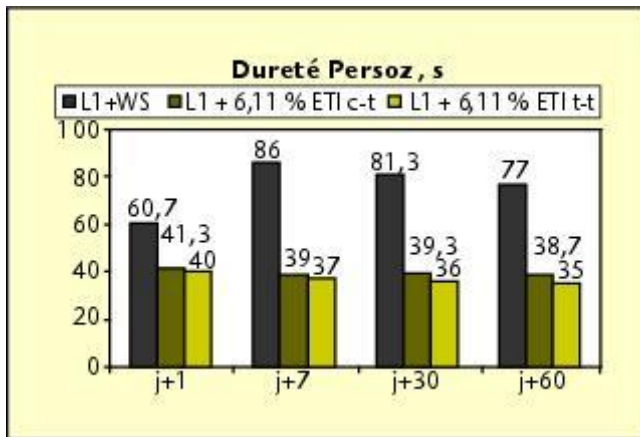


Figure 8. Evolution de la dureté Persoz en fonction du temps de la lasure de finition.

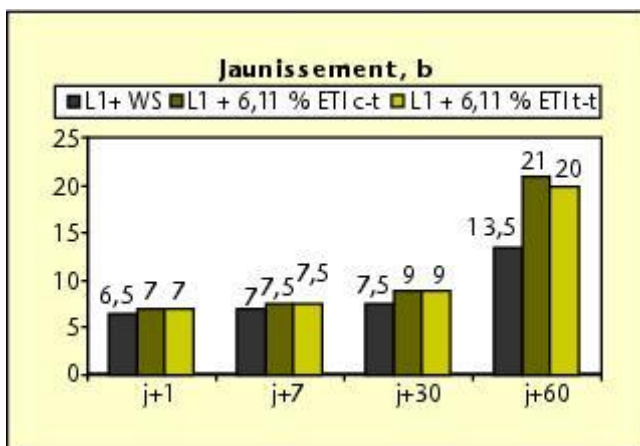


Figure 9. Jaunissement de la lasure de finition en fonction du temps.

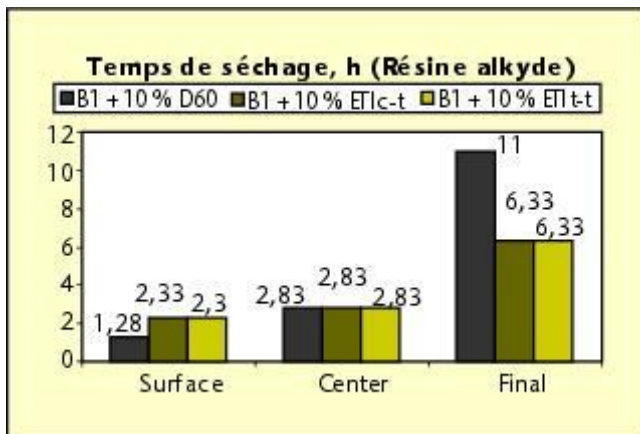


Figure 10. Influence de la nature des esters méthyliques sur le temps de séchage de la laque brillante à base de résines alkydes.

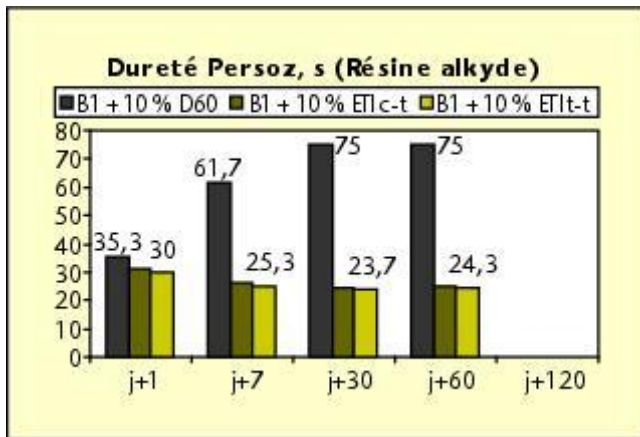


Figure 11. Evolution de la dureté Persoz en fonction du temps de la laque brillante à base de résines alkydes.

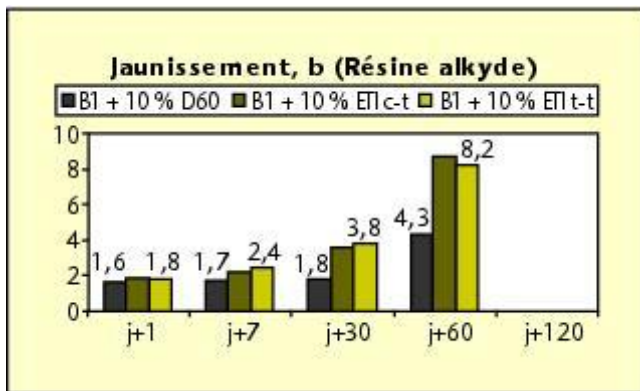


Figure 12. Jaunissement de la lasure de finition en fonction du temps de la laque brillante à base de résines alkydes.

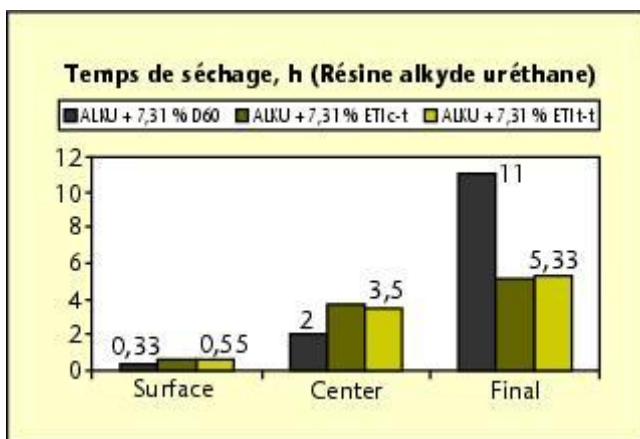


Figure 13. Influence de la nature des esters méthyliques sur le temps de séchage de la laque brillante à base de résines alkydes uréthanes.

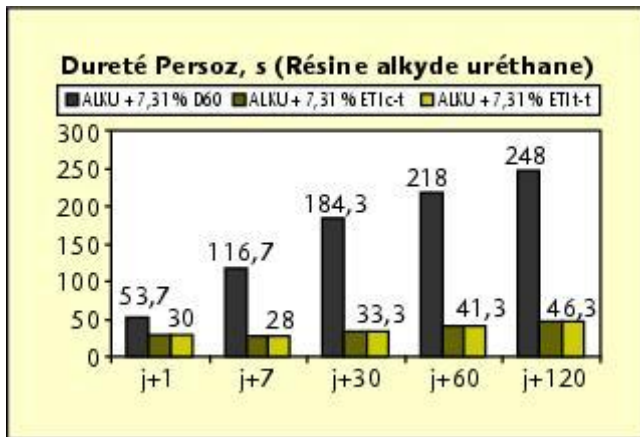


Figure 14. Évolution de la dureté Persoz en fonction du temps de la laque brillante à base de résines alkydes uréthanes.

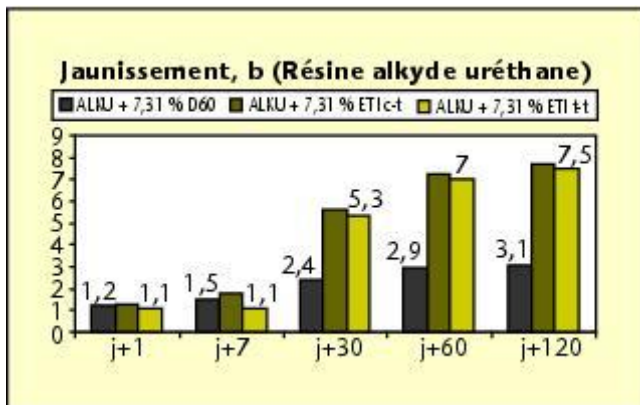


Figure 15. Jaunissement de la lasure de finition en fonction du temps de la laque brillante à base de résines alkydes uréthanes.