

Directives COV et alternative lipochimique : peintures, encres, nettoyage, dégraissage...

Alain LEMOR

Recherche & Développement,
Novance,
BP 20609,
Venette,
60206 Compiègne Cedex, France,
Fax. +33 (0)3 44 90 70 70
<a.lemor@novance.com>

Abstract: European Union has just established two Directives with the target to reduce VOC emission in the atmosphere. Directive 99/13/CE concerns the emissions from industrial equipments and Directive 2004/42/CE concerns the content of VOC from solvent used to dilute architectural paints and varnishes and car refinishing paints. Regarding these directives, positions are different depending of the industrial activity category. Some are looking for substitution of VOC by no volatile compounds. Lipochemistry provides such compounds with some added values like biodegradability, renewability, no toxicity. Some industrial activities already use this substitution. That's the case for roads bituminous coatings, agrochemical treatment, offset inks, cleaning and degreasing, and coatings. This has been possible because volatility is not a deciding factor for these applications. Some developments are still possible if we find solution for volatility when this characteristic is necessary for the application.

Key words: directive COV, solvent, emulsion, Alkyd, oleoglycerophthalic, coating

Origines des Directives COV

À l'origine des Directives COV, il y a une prise de conscience au niveau européen au cours des années 80, de la nécessité de lutter contre la pollution atmosphérique et notamment contre la formation d'ozone troposphérique. En effet, on observe à cette époque un dépérissement considérable des forêts en Allemagne et en Europe du Nord. En 1981, 6 % des épicéas de la région de Bade-Wurtemberg étaient atteints. En 1983, il y en avait 91 %. Il y eut une psychose collective. Après de nombreuses discussions entre les scientifiques, les industriels, les politiques et les écologistes, la formation d'ozone de façon anormalement élevée dans la couche inférieure de l'atmosphère a été identifiée comme étant responsable de ce dépérissement. En formant une barrière aux rayons du soleil, cette couche d'ozone empêche le développement normal des végétaux.

Pourquoi accuser les composés organiques volatils ?

Comme l'indique la figure 1, l'ozone est produit dans l'atmosphère par réaction de l'oxygène moléculaire (O_2) avec l'oxygène atomique provenant de la dissociation, sous l'action du rayonnement UV, du dioxyde d'azote (NO_2) en monoxyde d'azote (NO).

Toutefois, la concentration en ozone est régulée par des réactions chimiques interdépendantes, l'ozone réagissant avec le monoxyde d'azote pour former du dioxyde d'azote.

On qualifie le monoxyde d'azote de puit d'ozone puisqu'il contribue à limiter la concentration d'ozone en le consommant. Ces trois réactions ont une cinétique rapide. Les concentrations d'ozone dépendent du rapport entre la

concentration de dioxyde d'azote et la concentration de monoxyde d'azote.

En présence de COV, un ensemble complexe de réactions se produit et conduit à l'accumulation d'ozone. Ces réactions, en effet, enrichissent le réservoir atmosphérique en dioxyde d'azote en consommant le monoxyde d'azote qui ne peut plus jouer son rôle de puits d'ozone. Il y a production de dioxyde d'azote sans consommation d'ozone. La décomposition des COV est déclenchée par le radical hydroxyle (OH) produit par des réactions photochimiques [1].

Quelles sont les quantités de COV rejetées à l'atmosphère en France ? [2]

– En 1988 : 2,75 millions de tonnes.

– En 2002 : 1,55 millions de tonnes.

Sur cette période, la France a réduit ses émissions de COV de l'ordre de 40 % avec une décroissance de 3 à 4 % par année depuis 10 ans.

L'objectif de 2010 est de 1,05 millions de tonnes.

D'où proviennent ces COV ?

- Industrie : 31 % ;
- Transport routier : 24 % ;
- Agriculture : 14 % ;
- Particuliers : 22 % ;
- Autres transports : 4 % ;
- Énergie 5 %.

L'industrie émet presque un tiers des COV, suivie du transport routier puis des particuliers. Ces trois secteurs d'activité sont donc globalement à l'origine de 77 % des émissions.

Dans l'industrie, l'utilisation de solvants est en partie mais largement la cause des émissions de COV. Le marché européen des solvants d'origine pétrochimique était de 4,1 millions de tonnes en 2000. Il était de l'ordre de 600 000 tonnes en France à la même époque [3]. Selon les chiffres (figure 2), le secteur des peintures et vernis est le plus gros utilisateur de solvants, avec 41 % suivi de la pharmacie avec 8 % et des encres d'imprimerie avec 6 %.

Toutes les transformations industrielles de ces secteurs d'activité utilisent des solvants qui se

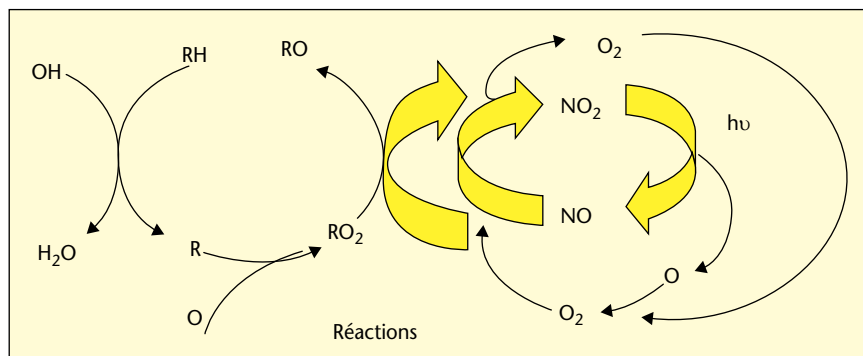


Figure 1. La formation d'ozone troposphérique.

dégagent dans l'atmosphère. Par une action sur le procédé, ou par la substitution de solvants volatils par des solvants non volatils, lorsque l'application le permet, il est possible de limiter ces émissions. C'est le cadre de la Directive européenne 1999/13/CE [4].

Il existe un secteur d'activité pour lequel on ne peut pas capter les émissions de COV. C'est celui de la mise en peinture des bâtiments et de la retouche automobile. C'est pourquoi une deuxième directive a été établie pour limiter la concentration des solvants dans les produits de peinture concernés. C'est la Directive européenne 2004/42/CE. [5].

Directives COV

Directive 1999/13/CE

L'objectif est bien entendu de limiter le rejet des polluants, pour prévenir et minimaliser les effets directs et indirects dans l'environnement, principalement dans l'air, ainsi que les risques potentiels pour la santé publique. Les mesures à mettre en œuvre pour la limitation des émissions des installations industrielles sont clairement définies.

Un COV est défini comme étant tout composé organique ayant une pression de vapeur de 0,01 kPa ou plus à une température de 293,15 °K, ou une volatilité correspondante dans des conditions d'utilisation particulières. Aux fins de la présente Directive, la fraction de créosote qui dépasse cette valeur de pression de vapeur à la température de 293,15 °K est considérée comme un COV.

Principales dispositions

Elle s'applique à une vingtaine d'activités, correspondant au marché européen des solvants décrit ci-dessus.

Elle fixe les VLE (*valeurs limites d'émission*) pour les émissions canalisées et diffuses. Elle définit des valeurs limites spécifiques pour les composés à phrases de risques.

Les seuils étant définis, cela n'a de sens que si l'industriel est en mesure de contrôler ses émissions. La Directive impose donc le contrôle des émissions de COV par le Plan de Gestion des Solvants. Il doit permettre de démontrer la conformité de l'installation aux objectifs de rejets de COV, en s'appuyant sur un bilan :

– émissions totales = Entrées COV – Sorties COV ;
– émissions diffuses = Emissions totales – Emissions canalisées.

À noter que pour aider les industriels la FIPEC (Fédération de l'industrie des peintures encres et colles) avec l'ADEME (Agence de l'environnement et de la maîtrise de l'énergie) ont rédigé un guide sur l'estimation des émissions de COV en peintures, vernis, encres, colles et adhésifs [6].

La Directive s'applique aux installations nouvelles et existantes (en France depuis octobre 2005). Elle permet l'utilisation d'un SME (*schéma de maîtrise des émissions*).

Qu'est-ce qu'un schéma de maîtrise des émissions ? [7]

C'est un document qui démontre que l'industriel s'efforce de réduire ses émissions de COV par :

– la réduction des émissions à la source (exemple : par piégeage des vapeurs de solvants des cabines de mise en peinture) ;
– l'optimisation des conditions opératoires (exemple : en diminuant la température d'un procédé lorsque c'est possible pour diminuer l'évaporation) ;

– l'optimisation de la consommation de solvant (exemple : en optimisant les enchaînements des fabrications pour réduire les lavages des cuves) ;

– l'utilisation de produits à basse teneur en solvant (exemple : utilisation de produits à Haut Extrait Sec ou substitution d'un procédé en phase solvant par un procédé en phase aqueuse).

Directive 2004/42/CE

Cinq ans après la Directive 1999/13/CE le Parlement européen et le Conseil de l'UE ont arrêté la Directive 2004/42/CE.

Comme cela est décrit ci-dessus, la 1^{ère} Directive impose le contrôle des émissions des installations industrielles et le respect de VLE.

La Directive 2004/42/CE est complémentaire puisqu'elle a pour objectif la réduction des émissions de COV pour des applications qui ne sont pas réalisées dans des installations industrielles et précisément pour la mise en peinture des bâtiments et la retouche automobile.

Cela n'est possible que par la limitation de la teneur totale en COV des produits (peintures et vernis) prêt à l'emploi, avec une harmonisation des spécifications techniques de ces produits. Dans cette Directive 12 classes sont définies pour le bâtiment et 5 classes pour la retouche automobile. L'objectif est comme pour la précédente Directive : la prévention et la réduction de la pollution atmosphérique.

Pour cette Directive une autre définition d'un COV a été prise en compte : un COV est tout composé organique dont le point d'ébullition initial, mesuré à la pression standard de 101,3 kPa est inférieur ou égal à 250 °C.

Le *tableau 1* présente les 12 classes de produits utilisés pour la mise en peinture des bâtiments, tels qu'ils sont définis et répertoriés dans la Directive avec les teneurs maximales en COV autorisées en g/L de produit prêt à l'emploi.

L'application de cette Directive se fait en deux temps : au 01/01/2007 puis au 01/01/2010. Les teneurs sont différentes en fonction du type de peinture, en milieu aqueux ou en milieu solvant.

L'échéance de 2007 impose déjà une réduction de la teneur par rapport aux teneurs actuelles mais cette diminution semble être à la portée des fabricants de peintures sans modification importante du procédé de préparation.

De la même façon l'évolution entre 2007 et 2010 pour les classes c à l semble aussi maîtrisable. Une alternative lipochimique pour obtenir une faible diminution de la teneur en COV d'un produit de peinture est décrite au dernier chapitre de cette publication.

Par contre, pour les deux premières classes a et b, la réduction est forte et techniquement difficile sans la perte des propriétés des peintures.

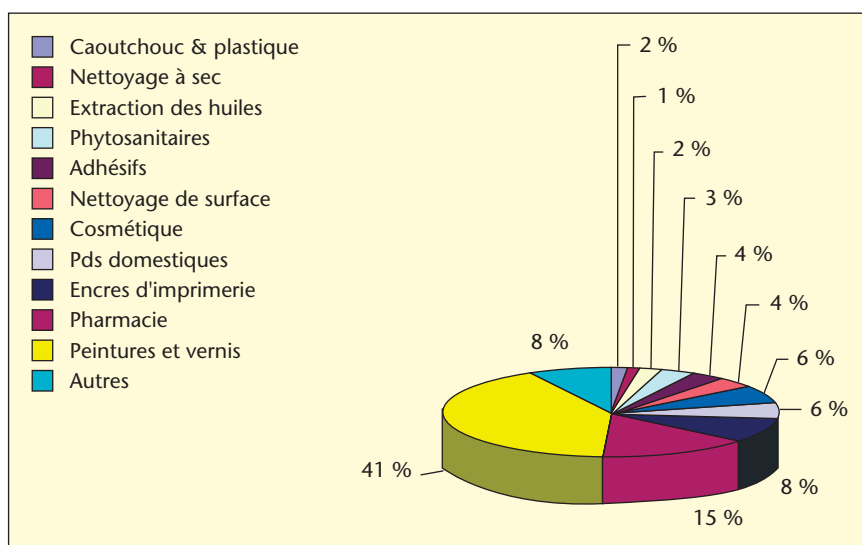


Figure 2. Le marché européen des solvants d'origine pétrochimique en 2000.

Tableau 1. Les classes de produits de peinture pour bâtiments définies par la Directive 2004/42/CE.

Sous-catégorie produits	g/l * > 1.1.2007		g/l * > 1.1.2010	
	A	S	A	S
a Intérieur mate (brillance ≤ 25@60°)	75	400	30	30
b Intérieur brillante (brillance > 25@60°)	150	400	100	100
c Extérieur murs support minéral	75	450	40	430
d Peinture intérieur/extérieur pour finitions bois ou métal	150	400	130	300
e Vernis et lasures intérieur / extérieur pour finitions	150	500	130	400
f Lasures non filmogènes intérieur/extérieur	150	700	130	700
g Impressions				750
h Impressions fixatrices	50	750	30	
i Revêtements mono-composants à fonction spéciale	140	600	140	500
j Revêtements bi-composants à fonction spéciale	140	550	140	500
k Revêtements multicolores	150	400	100	100
l Revêtements à effets décoratifs	300	500	200	200

Ces deux classes sont aussi les plus importantes en volumes. Étant donné qu'il est impossible actuellement de formuler des peintures en milieu solvant à moins de 100 g/L de COV, pour ces deux classes le marché va basculer en produits en phase aqueuse en 2010. Il existe également une alternative lipochimique en phase aqueuse.

Évolutions induites par l'application des Directives COV

Revenons maintenant d'une façon plus générale sur les secteurs qui utilisent des solvants pétrochimiques en Europe.

Quels solvants sont utilisés, pour quelles applications et dans quels secteurs et quelles sont les évolutions provoquées par l'application des Directives européennes ?

Une étude réalisée par la société Alcimed [2] a fait précédemment le point sur ce sujet. Les résultats sont résumés dans le tableau 2. Les attentes ne sont pas identiques pour tous les secteurs d'activité. Sans rentrer dans le détail, il y a des secteurs qui ne recherchent pas la substitution des solvants pétrochimiques.

L'industrie du caoutchouc détruit ses rejets par incinération ou utilise des procédés sans solvant. Le nettoyage à sec se fait en machines fermées et étanches.

Des désolvantiseurs ont été installés pour respecter les VLE pour l'extraction des huiles végétales. Davantage pour des raisons de non écotoxicité, le secteur des produits phytosanitaires est un secteur favorable à l'alternative lipochimique, surtout pour les adjuvants.

L'industrie des colles et adhésifs, a basculé sur des colles en phase aqueuse ou des colles réactives thermofusibles.

Le nettoyage de surface industriel, comme le nettoyage à sec est effectué avec des machines fermées.

En imprimerie, les ateliers de flexographie et d'héliogravure sont équipés d'installations pour l'incinération des rejets ou l'adsorption sur charbon actif.

Les solvants sont régénérés dans l'industrie pharmaceutique.

Les rejets des ateliers de mise en peinture industrielle sont incinérés ou adsorbés sur charbon actif. En peinture, l'alternative lipochimique est possible dans une certaine mesure et pour quelques applications.

Tableau 2. Les utilisations des solvants pétrochimiques en Europe.

Secteurs	Applications	Solvants pétrochimiques
Caoutchouc	Transformation du caoutchouc	Solvants hydrocarbonés
Nettoyage à sec	Nettoyage en machine	Perchoréthylène
Extraction des huiles	Extraction de l'huile des tourteaux	Hexane
Phytosanitaires	Adjuvant	Huiles minérales
	Solvant de formulation	Solvants aromatiques
Colles et adhésifs	Colles et adhésifs	Alcools, toluène, acétone
Nettoyage de surface	Nettoyage industriel en machine	Solvants chlorés hydrocarbonés
	Nettoyage manuel à évaporation	Alcools, trichloroéthylène
	Nettoyage manuel à froid	
Produits domestiques	Produits de détergence	Éthanol, isopropanol, éthers de glycol
Imprimerie	Offset	Huiles minérales
	Flexographie	Isopropanol Éthanol
	Héliogravure	toluène
Pharmacie	Adjuvant excipient	Alcools, cétones
Peintures	Peintures décoratives GP	Hydrocarbonés aliphatiques et aromatiques, esters
	Peintures décoratives B	
	Peintures industrielles	

GP : grand public ; B : bâtiment.

Par conséquent, en reprenant ces informations, on arrive au constat qu'il faut essentiellement substituer les huiles minérales, les solvants aliphatiques et aromatiques, des composés chlorés et quelques solvants oxygénés.

Alternatives lipochimiques

Qu'est-ce que l'on attend d'un solvant ?

C'est surtout le pouvoir solvant et la volatilité.

Comme cela est précisé dans la définition d'un solvant pour peinture selon la norme ISO 4618-1 : « Un solvant est un liquide simple ou mixte, volatil dans des conditions normales définies de séchage, ayant la propriété de dissoudre totalement un liant donné ».

Un solvant est caractérisé par ses propriétés physiques et chimiques à prendre en compte pour l'aspect technique de l'application mais aussi pour la sécurité, la santé et l'hygiène des utilisateurs.

Quels sont les agro-solvants fournis par la lipochimie ?

Selon la figure 3, par transestérification de l'huile végétale on obtient les esters d'acides gras et le glycérol. Ces deux synthons peuvent conduire à d'autres molécules ayant d'un côté un caractère solvant de type solvant aliphatique voir aromatique par les insaturations pour les esters d'acides gras et de l'autre côté un caractère solvant oxygéné pour les dérivés du glycérol. En faisant varier la longueur de la chaîne grasse et le radical alcoxy on peut décliner une gamme d'esters de différentes propriétés.

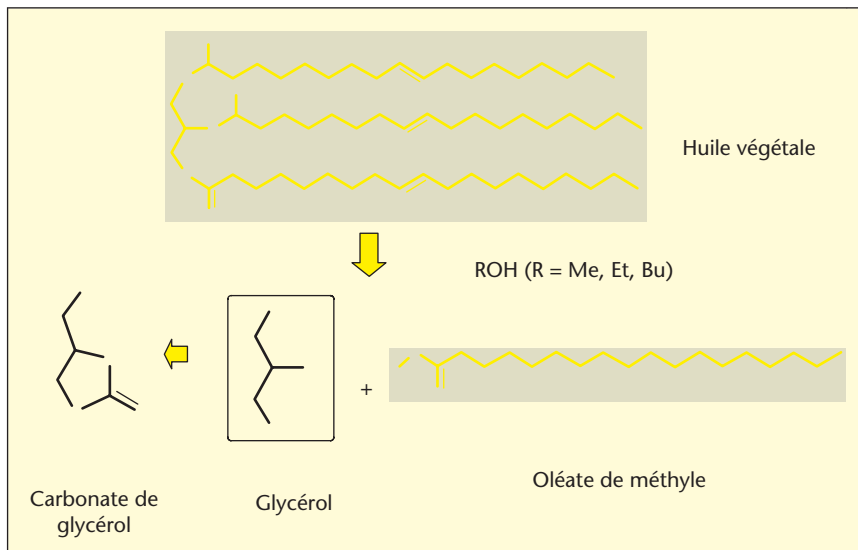


Figure 3. Les agro-solvants oléochimiques.

Tableau 3. Les principales caractéristiques de solvants pétrochimiques et d'agrosolvants.

Caractéristiques	Unité	T.C.E.	Xylène	WSD40	Oléate de méthyle	D.E.G.B.E.	C.G.
Masse volumique à 20 °C	g/cm ³	1,46	0,86	0,77*	0,88	0,95	1,39
Viscosité à 25 °C	mm ²	0,6	0,63	0,96	6,4	4,9	100
Tension superficielle à 20 °C	mN/m	28	28,6	24,5	32,4	30	45,5
Indice kauriButanol	-	-	97	31	57	-	-
T °C distillation	°C	87	140	140	330	230	351
Point d'éclair	°C	-	28	43	183	78-116	> 200
Pression de vapeur à 20 °C	kPa	8	1,1	0,4	0,06	0,003	< 0,01
Réglementation	-	T	F, Xu	F, Xu	/	Xi	/

T.C.E. : Trichloroéthylène ; WSD40 : White Spirit Pt éclair 40°C ; D.E.G.B.E. : DiEthylèneGlycolButylEther ; C.G. : Carbonate de Glycérol.

Tableau 4. Les paramètres de Hansen de solvants pétrochimiques et d'agro-solvants.

	δD	δP	δH
Oléate de méthyle	17,52	1,71	4,34
Xylène	17,8	1	3,1
WSD 40	15	0	0
T.C.E.	18	3,1	5,3
C.G.	19,5	26	12,5
D.E.G.B.E.	16	7,0	10,6
Eau	12,3	31,3	34,2

Comparaison des caractéristiques de solvants pétrochimiques à celles de quelques solvants dérivés des huiles végétales

Les caractéristiques de ces agro-solvants sont semblables aux caractéristiques de certains sol-

vants pétrochimiques à la différence qu'ils ne sont pas volatils et ne présentent pas de risques particuliers par rapport à la sécurité, l'hygiène et la santé (tableau 3) [8, 9].

De même en appliquant la théorie des paramètres de solubilité de Hansen on se rend compte que les paramètres de dispersion, de polarité et

de liaisons hydrogène des esters d'acides gras (ici l'oléate de méthyle pris pour exemple) sont comparables à ceux des White Spirit, de composés aromatiques de type xylène et de certains solvants chlorés. De la même façon, ceux des dérivés du glycérol sont comparables à ceux de certains solvants oxygénés (tableau 4) [10-13].

Exemples concrets d'alternatives lipochimiques

Quelles sont aujourd'hui les applications industrielles et en développement des agrosolvants ?

Pour illustrer les possibilités offertes par la lipochimie, des exemples ont été relevés pour les applications suivantes : les revêtements bitumineux des routes, les traitements phytosanitaires, les encres d'imprimerie offset, le nettoyage et le dégraissage, les peintures.

Pour les revêtements bitumineux des routes, c'est aujourd'hui une solution opérationnelle. Les fluxants oléochimiques substituent des dérivés aromatiques lourds et toxiques en apportant des avantages [14] :

- grâce à un excellent pouvoir solubilisant, la viscosité des bitumes diminue rapidement et cela permet de travailler à une température plus basse par rapport aux fluxants pétrochimiques ;
- la faible volatilité et le point d'éclair élevé, permettent une application plus rapide, générant des gains de temps et moins de perte de produit à l'application ;
- la stabilité des formulations permet le stockage des enrobés sans pollution des sols, et de plus ces fluxants oléochimiques ne sont pas écotoxiques (tableau 5).

Le remplacement des huiles minérales des adjuvants phytosanitaires (tank mix) par des dérivés d'acides gras offre également des avantages [15] :

- la formulation est plus efficace grâce à une pénétration plus forte de la matière active dans la plante ;
- l'augmentation de l'adhésivité et le caractère anti-dérive font qu'il y a moins de perte de produit.

La substitution du solvant des matières actives des formulations est en développement.

Les huiles minérales des encres d'imprimerie offset sont maintenant remplacées avantageusement par des esters d'acides gras pour la fonction diluant [16]. Ces agrosolvants pénètrent facilement le support à imprimer permettant ainsi un travail plus rapide. Le brillant des encres (apporté par les chaînes grasses) et l'intensité des couleurs (apportée par le pouvoir dispersant des esters) sont améliorés. Il y a un confort d'utilisation pour l'imprimeur parce

Tableau 5. Formulations pour le nettoyage et le dégraissage.

Solvant	Propriétés – Applications
SOLVESTER 1810	Graisses, bitumes, mastics, polymères – Dégraissage manuel
SOLVESTER 1820	Idem 1810 – Odeur agréable
SOLVESTER 1200	Incolore, fluide, faible résidu gras – Nettoyage de précision
SOLVESTER	Idem 1810 – 1820 – Rinçable à l'eau
SOLVESTER 1890	Dégraissage manuel – Utilisation possible à 80-140°C

que ces encres sont stables. Elles sont utilisables sur presses à 8, 10 et 12 couleurs. Elles sont sans odeur et surtout non dangereuses pour la sécurité, l'hygiène et la santé.

Pour le nettoyage et le dégraissage Novance a mis au point une gamme de produits formulés sur base végétale donc biodégradables et renouvelables. Le produit de base est le Solvester 1810 qui permet le nettoyage des graisses, des bitumes, des polymères en nettoyage manuel. Les autres produits possèdent à peu près les mêmes propriétés mais avec des avantages spécifiques. Le Solvester 1820 a une odeur plus agréable. Le Solvester 1200 est plus fluide et laisse une surface nettoyée moins grasse et est par conséquent mieux adapté pour le nettoyage de précision. Le Solvester + est rinçable à l'eau. Le Solvester 1890 est moins oxydable et donc utilisable à une température plus élevée et dans des conditions plus dures.

Comme cela est décrit précédemment, l'industrie des peintures est grosse utilisatrice de solvant, la première avec 41 % du marché. Il est donc logique d'envisager la substitution tant au niveau des installations qu'au niveau des produits.

Des fabricants de peintures utilisent des agro-solvants pour le nettoyage des cuves de préparation des peintures (tableau 6). Initialement, un test a été réalisé selon le protocole suivant : Application d'une couche de peinture sur tôle galvanisée (5 types de peintures ont été testées, des peintures en phase solvant et d'autres en phase aqueuse). Séchage pendant 3 j à 40 °C. Immersion de la plaque pendant 48H dans le solvant sans action mécanique. Traditionnellement le nettoyage est réalisé et depuis des années avec des solvants type White Spirit ou xylène si nécessaire. Cette démarche se justifiait par la volonté de mettre l'installation en conformité selon un SME par rapport à la Directive 1999/13/CE. Après un screening des solvants possibles et en ne retenant que de solvants sans risques par rapport à la sécurité, la santé et l'hygiène au travail, deux sont restés et le Solvester 1810 a finalement été retenu car il offre la meilleure performance. Malgré tout il est plus efficace sur phase solvant que sur phase aqueuse. Or, le but des fabricants de peintures est de nettoyer les cuves des fabrications au

solvant en utilisant un solvant non-COV et non nocif alors que les cuves à l'eau sont nettoyées au Karcher.

Dans la pratique, la cuve est nettoyée en deux étapes. Un premier lavage est réalisé au Solvester 1810 qui attaque la peinture. Un second lavage ou rinçage est fait au White Spirit qui finit de nettoyer la cuve et enlève toute trace grasse de Solvester 1810. Il ne doit pas en rester dans la cuve pour la fabrication de peinture.

Dans ce domaine, quel est l'apport des agro-solvants d'origine oléochimique dans la préparation des produits (peintures et vernis) ?

L'objectif au niveau des produits de peintures étant de conserver les mêmes propriétés en utilisant moins de solvant, c'est ce qui est appelé HES (haut extrait sec). La dilution d'une résine alkyde de Novance (COPOROB 269.90)

contenant sous sa forme commerciale 10 % de White Spirit D40 est prise pour exemple. Lors de la préparation des peintures les fabricants sont amenés à ajouter du solvant à la formulation pour régler la viscosité. La figure 4 montre la chute de viscosité obtenue en diluant cette résine avec 10 et 30 % de différents solvants. Pratiquement, la dilution a le même effet sur la viscosité que l'on utilise le WS D40 ou les Estorob. La différence réside au niveau de la volatilité. La non-volatilité des Estorob (T° ébullition > 250 °C sous P = 101,3kPa) est à la fois un avantage et un inconvénient. Un avantage parce cela permet d'atteindre les niveaux bas de COV fixés par la Directive 2004/42/CE et un inconvénient parce que si la teneur en agro-solvant est élevée les propriétés des peintures sont altérées, (moins bons séchage et durcissement des films de peinture). Il y a néanmoins un compromis au niveau de la quantité d'agro-solvant à utiliser. Selon le tableau 1 des 12 classes de peintures avec les teneurs maximales en COV à respecter, pour certaines classes il s'agit de réduire la teneur en COV de quelques % seulement. Ce qui peut être obtenu avec ces agro-solvants. Par exemple 3 % d'agro-solvant dans une formulation de peinture sont équivalent à 3 % de White Spirit D40 en terme de solubilisation du polymère et de baisse de la viscosité mais réduisent de 3 % la teneur en COV. Dans ce cas ils sont plutôt à considérer comme additif ayant une fonction

Tableau 6. Le nettoyage des cuves de préparation des peintures.

5 Types de peinture	Solvant	Décollement
Laque brillante Glycéro	DOWANOL DPM	+++
	SOLVESTER 1810	+++
Pliolite	DOWANOL DPM	+
	SOLVESTER 1810	+++
Satine phase aqueuse	DOWANOL DPM	/
	SOLVESTER 1810	+
Mat phase aqueuse	DOWANOL DPM	/
	SOLVESTER 1810	++
Revêtement imperméable satiné	DOWANOL DPM	+
	SOLVESTER 1810	++

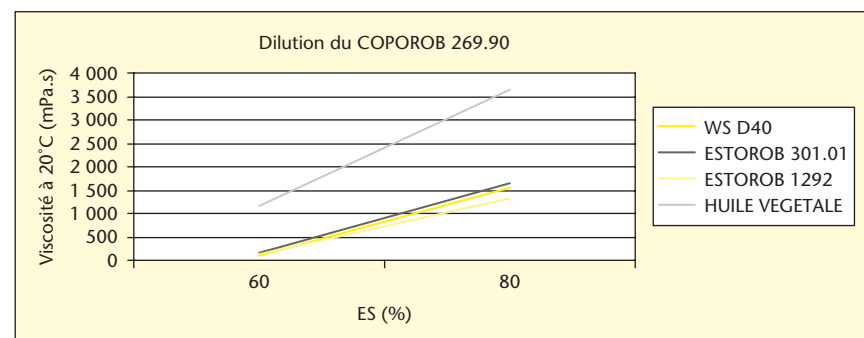


Figure 4. Dilution du COPOROB 269.90.

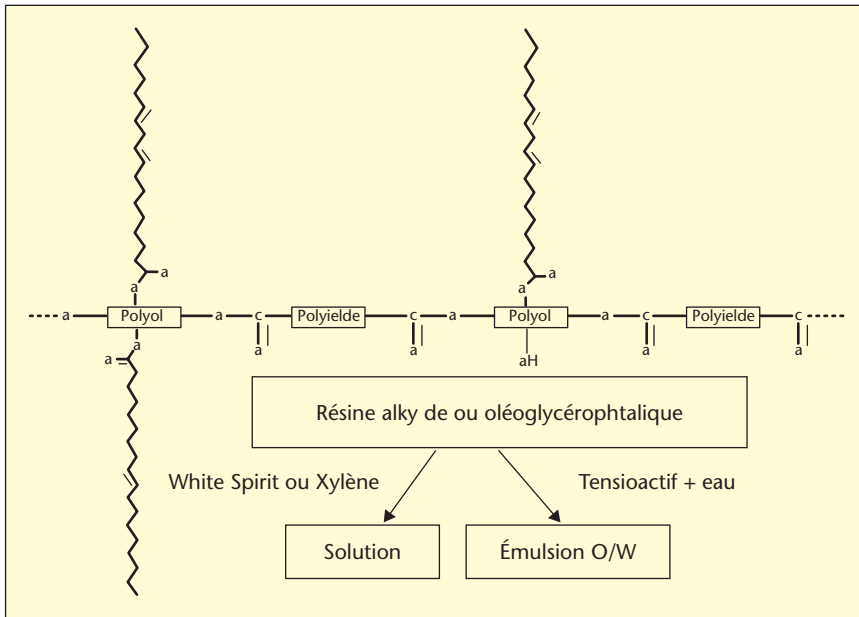


Figure 5. Structure chimique d'une résine alkyde ou oléoglycérophtalique.

solvant et modifiant rhéologique. Au-delà de 3 à 5 % l'effet est négatif sur les propriétés de la peinture.

Une autre alternative dans le domaine des peintures est la suivante : une résine alkyde ou encore appelée oléoglycérophtalique peut être représentée selon la figure 5. Des chaînes grasses sont greffées sur une structure polyester composée de polyol et de polyacide. La deuxième nomenclature rappelle sa composition *oléo* pour l'huile et *glycéro* pour le glycérol il n'y a que la partie phtalique qui est d'origine pétrochimique. En peinture bâtiment, l'alkyde standard contient 60 % d'huile. On peut dire que ce type de liant est un produit de la lipochimie, surtout si l'anhydride phtalique est à terme substitué par un diacide d'origine oléochimique. Actuellement ce polymère est dilué dans un solvant White Spirit mais il existe déjà

des produits formulés en émulsion aqueuse pour ne plus utiliser de COV (figure 6).

Même si les performances sont encore à améliorer pour certains types de peintures (notamment brillantes) c'est déjà une solution industrielle pour les peintures satinées par exemple. Si l'on s'en tient aux principales propriétés d'usage que sont le séchage, la dureté et le brillant les peintures à base d'alkyde en émulsion ont une place sur le marché.

Conclusion

Face aux exigences des Directives COV l'alternative lipochimique existe. Des agro-solvants sont déjà utilisés industriellement. Les substitutions qu'il était possible de faire facilement sont faites. À savoir lorsque dans une application le pouvoir solvant est un critère plus important

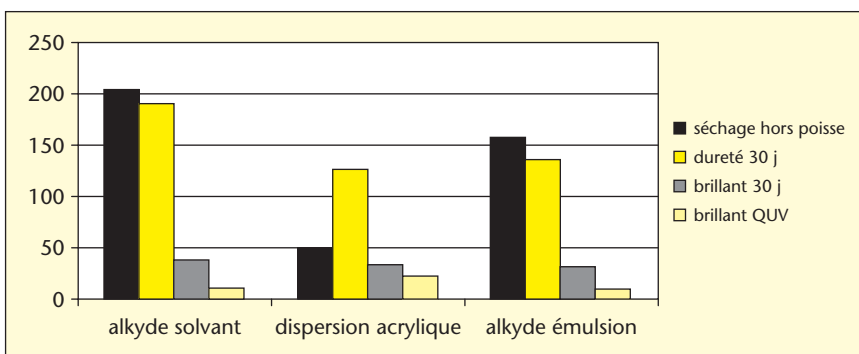


Figure 6. Comparaison de performances de peintures satinées.

que la volatilité. Cela s'est souvent réalisé avec des avantages spécifiques qui dépendent des applications. C'est surtout le cas pour ce qui est de la sécurité, des risques sur la santé et l'hygiène lors des utilisations. Mais cela s'est fait aussi souvent avec des avantages techniques. D'autres substitutions sont encore possibles mais à conditions de trouver des solutions par rapport à la volatilité, qui a été le critère limitant pour les autres substitutions. Ces solutions font appel à l'utilisation d'eau : 2 exemples ont été donnés :

- mise au point d'alkyde en émulsion et formulation de nettoyage (Solvester +) ;
- aussi l'utilisation de COV reste possible. L'objectif de la Directive 1999/13/CE est de réduire les émissions à l'atmosphère et celui de la Directive 2004/42/CE est de limiter la concentration dans les produits de peinture. L'utilisation d'un solvant complémentaire a été donnée en exemple pour le nettoyage des cuves de peintures. Si demain un agro-solvant volatil est mis au point. S'il est efficace il aura en plus comme avantage par rapport aux solvants pétrochimiques d'être renouvelable, fortement biodégradable et de garantir plus de sécurité à l'utilisateur notamment par rapport aux risques sur la santé.

RÉFÉRENCES

1. Journées Techniques ADEME AGRICE. Biomasse catalyse et solvants. 16 et 17 mai 2000. Paris.
2. ALCIMED. ADEME. 2002, Analyse des marchés potentiels des agro-solvants. 57, Boulevard de Montmorency, 75016 Paris.
3. TRIOLET J. Panorama de l'utilisation des solvants en France fin 2004. INRS. Hygiène et sécurité du travail. Cahiers de notes documentaires. 2^e trimestre 2005. 199/65-97.
4. Directive 1999/13/CE du Conseil du 11 mars 1999. *Journal officiel* N°L085 du 29/03/1999, 0001-0022.
5. Directive 2004/42/CE du parlement Européen et du Conseil du 21 Avril 2004. *Journal officiel* de l'Union Européenne du 30.04.2004 (L143/87-96).
6. ADEME, FIPEC. Les émissions de C.O.V. dans la production des peintures, vernis, encres d'imprimerie, colles et adhésifs. Connaître pour agir. Guide et cahiers techniques.
7. ADEME, FIPEC, MINISTÈRE DE L'ÉCOLOGIE ET DU DÉVELOPPEMENT DURABLE. Les émissions de C.O.V. dans le secteur de la production des peintures, vernis, encres d'imprimerie, colles et adhésifs. Guide de rédaction d'un schéma de maîtrise des émissions. 2002.

8. www.exxonmobilchemical.com.
9. www.totalfluides.fr.
10. COLONNA P. *La Chimie verte*. Paris : Technique et Documentation, 2006.
11. MATEO S. Propriétés physicochimiques et réactivité du carbonate de glycérol. Faisabilité de l'obtention des alpha mono éthers de glycérol et propriétés solvantes, Thèse de Docteur de l'INPT Toulouse, 2001.
12. IUCLID Database. DOW Chemicals Material Safety Data Sheets, Fisher Scientific Company, 1996.
13. MEDINA-GONZALEZ Y, THIEBAUD-ROUX S, DE CARO P, MOULOUNGUI Z. *Physicochemical parameters study of biosolvents for solvation and surface cleaning. 14th*. In : Paris (France : European Biomass Conference and Exhibition, Biomass for Energy, Industry, and Climate Protection, 2005 : 17-21.
14. ANTOINE JP, MARCILLOUX J. Liants anhydres de répandage ou d'enrobage : la route se met au vert. *OCL* 2005 ; 12(4) : 304-7.
15. CHARLEMAGNE D. Solvant, adjuvant fonctionnel et écosystème. *OCL* 2005 ; 12(4) : 302-3.
16. LANET V. Nouvelles formulations d'encre pour le procédé offset sans mouillage, fondées sur des diluants végétaux : élaboration et caractérisation. Thèse de Docteur de l'INPG Grenoble, 1997.