République Algérienne Démocratique et Populaire Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique UNIVERSITE 8 Mai 1945 GUELMA

FACULTE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE
DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCEDES



POLYCOPIÉ

Cours 2^{ème} année Master Génie des procédés

PEINTURES ET VERNIS

Dr. Aïda Rebaïa NADJI

ANNEE: 2014

Avant- propos

Ce polycopié est rédigé à l'intention des étudiants de 2ème année master matériaux et génie des procédés de l'option *matériaux et traitements de surfaces*, département de génie des procédés, faculté des sciences et de la technologie. Les informations contenues dans l'ouvrage sont suffisantes pour répondre aux indications du programme officiel de cette formation. Il peut être utile de consulter les livres qui traitent des revêtements organiques, plastiques et émaux dans l'industrie d'une manière générale, et même ceux traitant de la corrosion et la protection des métaux.

Les traitements de surface et les revêtements, peinture ou émail, potentialisent les propriétés des matériaux en leur offrant une protection, une résistance aux agressions et une qualité esthétique. Ils sont divers et soumis à des normes strictes.

Dans la première partie de l'ouvrage, on y trouve les informations indispensables sur les peintures, sur les différentes matières premières (liants, solvants, pigments, matières de charge, additifs) ainsi que les principes et les techniques de fabrication. Dans une deuxième partie, sont exposés les principes de base de préparation des subjectiles, de choix des systèmes de peinture et des procédés d'application avec des détails sur le processus de séchage, suivis de la réglementation qui régit ce secteur. Une annexe, vient compléter le polycopié par des informations en rapport avec les causes probables des défauts les plus fréquemment rencontrés avec des propositions de solutions et des précautions utiles.

Table des matières

Avant-propos

Chapitre I

Généralités sur les peintures et les vernis

I. Introduction	1
II. Description générale du secteur des peintures et des vernis	1
II. 1. La parachimie	1
II. 2. Activités	2
II. 3. Produits	2
III. Définitions	3
IV. Fonctions des peintures et des vernis	4
V. Classification des peintures, des vernis et des produits connexes	5
V. 1. Principe de la classification	5
V. 2. Définition	5
V. 3. Exemples de désignation	6
VI. Familles et classes des peintures	6
VI. 1. Famille I : Peintures et vernis	6
VI. 1. 1. Classe 1 : Peintures à l'eau	6
VI. 1. 2. Classe 2 : Peintures aux huiles et aux vernis gras	6
VI. 1. 3. Classe 3 : Semi produits broyés pour peintures	7
VI. 1. 4. Classe 4 : Alkydes	7
VI. 1. 5. Classe 5 : Cellulosiques	7
VI. 1. 6. Classe 6 : Polyesters et polyéthers sans brais	7
VI. 1. 7. Classe 7 : Vinyliques, acryliques et copolymères	7
VI. 1. 8. Classe 8 : Dérivés du caoutchouc et élastomères	8
VI. 1. 9. Classe 9 : Résines à base de produits bitumineux	8
VI. 1. 10. Classe 10 : Autres liants	8
VI. 2. Famille II : Revêtements plastiques épais	8
VI. 2. 1. Classe 1 : Vinyliques	8
VI. 2. 2. Classe 2 : Acryliques et copolymères	9

VI. 2. 3. Classe 3 : Autres	9			
VI. 3. Famille III : Enduits intérieurs de peinture	9			
VI. 3. 1. Classe 1 : Enduits en phase solvant	9			
VI. 3. 2. Classe 2 : Enduits en phase aqueuse	9			
VI. 4. Famille IV : Mastiques et autres enduits	9			
VI. 4. 1. Classe 1 : Mastics de vitrerie à l'huile et aux vernis gras	9			
VI. 4. 2. Classe 2 : Autres mastics de vitrerie	9			
VI. 4. 3. Classe 3: Mastics et enduits industriels				
VI. 4. 4. Classe 4 : Enduits extérieurs de peinture	9			
VI. 5. Famille V : Produits bitumineux	10			
VI. 5. 1. Classe 1 : Enduits et mastics applicables à froid	10			
VI. 5. 2. Classe 2 : Enduits, mastics et autres produits applicables à chaud	10			
Chapitre II				
Constituants des peintures et des vernis				
I. Introduction	11			
II. Les liants	11			
II. 1. Principaux liants pour peinture	13			
II. 1. 1. Huiles et résines naturelles (peintures de la classe 2)	13			
II. 1. 2. Résines alkydes (peintures de la classe 4)	14			
II. 1. 3. Dérivés cellulosiques (peintures de la classe 5)	15			
II. 1. 4. Résines polyesters et polyéthers (peintures de la classe 6)	16			
II. 1. 4. 1. Polyuréthannes (classe 6a)	16			
II. 1. 4. 2. Peintures époxydiques (classe 6b)	17			
II. 1. 4. 2. Peintures époxydiques (classe 6b) II. 1. 4. 3. Polyesters saturés (peintures de la classe 6c)	17 18			
II. 1. 4. 3. Polyesters saturés (peintures de la classe 6c)	18			
II. 1. 4. 3. Polyesters saturés (peintures de la classe 6c) II. 1. 4. 4. Polyesters insaturés (peintures de la classe 6d)	18 19			
 II. 1. 4. 3. Polyesters saturés (peintures de la classe 6c) II. 1. 4. 4. Polyesters insaturés (peintures de la classe 6d) II. 1. 4. 5. Résines vinyliques, acryliques et copolymères (peintures de la classe 7) 	18 19 19			
II. 1. 4. 3. Polyesters saturés (peintures de la classe 6c) II. 1. 4. 4. Polyesters insaturés (peintures de la classe 6d) II. 1. 4. 5. Résines vinyliques, acryliques et copolymères (peintures de la classe 7) II. 1. 4. 6. Dérivés du caoutchouc (peintures de la classe 8)	18 19 19 20			
II. 1. 4. 3. Polyesters saturés (peintures de la classe 6c) II. 1. 4. 4. Polyesters insaturés (peintures de la classe 6d) II. 1. 4. 5. Résines vinyliques, acryliques et copolymères (peintures de la classe 7) II. 1. 4. 6. Dérivés du caoutchouc (peintures de la classe 8) II. 1. 4. 7. Liants divers (peintures de la classe 9)	18 19 19 20 20			
II. 1. 4. 3. Polyesters saturés (peintures de la classe 6c) II. 1. 4. 4. Polyesters insaturés (peintures de la classe 6d) II. 1. 4. 5. Résines vinyliques, acryliques et copolymères (peintures de la classe 7) II. 1. 4. 6. Dérivés du caoutchouc (peintures de la classe 8) II. 1. 4. 7. Liants divers (peintures de la classe 9) III. Les Durcisseurs.	18 19 19 20 20 21			

IV. 2. Les charges minérales	24
V. Les solvants	25
VI. Les additifs	29
VII. Les plastifiants	32
Chapitre III	
Fabrication des peintures	
I. Introduction	34
II. Caractéristiques des installations de production des peintures et des vernis	35
II. 1. Stockage et manutention des matières premières	35
II. 2. Préparation des matières premières	35
II. 3. Mise en œuvre des matières premières	36
II. 4. Post-traitement	36
II. 5. Conditionnement et stockage des produits finis	37
III. Procédé de fabrication	37
III. 1. Préassemblage et prémélange	37
III. 2. Broyage, meulage et dispersion des pigments	38
III. 3 Mélange et finition du produit	38
III. 4. Remplissage et emballage du produit	38
IV. Consommation d'eau	39
V. Nature et origine des rejets	39
Chapitre IV	
Processus de séchage et de réticulation	
I. Introduction	41
II. Séchage physique	41
II. 1. Résines en solution	41
II. 2. Résines en émulsion	44
III. Séchage par réaction chimique	45
III. 1. Oxydopolymérisation	45
III. 2. Polycondensation	47

III. 4. Polymérisation radicalaire	49
Chapitre V	
Préparation des surfaces, choix des systèmes de peinture	
et procédés d'application	
A. Préparation des surfaces et choix des systèmes de peinture	
IPréparation des surfaces	51
I. 1. Les surfaces métalliques	51
I. 1. 1. Traitement physique (mécanique)	51
I. 1. 2. Traitement chimique	52
I. 1. 2. 1. Le dégraissage	53
I. 1. 2. 2. Le décapage	53
I. 1. 2. 3. La conversion.	54
I. 1. 2. 4. La passivation.	54
I. 1. 2. 5. Le rinçage	54
I. 2. Les surfaces en bois	55
I. 2. 1. Le ponçage	55
I. 2. 2. Techniques de ponçage	55
I. 2. 3. Matériel de ponçage	56
I. 3. Les murs	56
I. 3. 1. Les petits ponçages	56
I. 3. 2. Les grands ponçages	57
IISélection des systèmes de peinture	57
III. Peinture sur métal	59
IV. Peinture bâtiment	61
IV. 1. Peintures intérieures	62
IV. 2. Peintures extérieures	62

III. 3. Polyaddition....

B. Procédés d'application des peintures

I. Procédés manuels	63
I.1. Brosses, pinceaux, rouleaux à main	63
II. Procédés par pulvérisation	63
II.1. Pistolage pneumatique	63
II.2. Pistolage à chaud	65
II.3. Pistolage haute pression sans air	65
II.4. Pistolage mixte	67
II.5. Pulvérisation électrostatique	67
III. Procédés automatiques	68
III.1. Machines à rouleaux	68
III.2. Procédés par trempage	69
II. 2. 1. Trempé classique	69
II. 2. 2. Electrodéposition	70
II. 2. 3. Autophorèse	71
III.3. Procédé par aspersion (Flow coat)	71
III.4. Machines à rideau	71
Chapitre VI	
Réglementation applicable aux peintures et aux vernis	
I. Introduction	73
II. Maladies professionnelles	74
III. Surveillance médicale	81
III. 1. Surveillance réglementaire	81
III. 2. Surveillance conseillée	81
III. 3. Suivi post-professionnel	81
III. 4. Dossier médical	82
Références bibliographiques	83

Annexes

Chapitre I

Généralités sur les peintures et les vernis

I. Introduction

L'industrie des peintures est un secteur économique important. En effet, les utilisations de la peinture sont diverses. Dans le domaine architectural, on utilise des peintures appropriées pour l'intérieur et pour l'extérieur des habitations. Les peintures trouvent des applications bien plus diverses dans l'industrie aéronautique, les appareils électriques, l'ameublement et la machinerie. Par ailleurs, la peinture industrielle est activement utilisée à la carrosserie automobile.

Les activités de fabrication des peintures sont cependant sources de nombreuses nuisances, notamment les risques liés aux composés organiques volatils.

II. Description générale du secteur des peintures et des vernis

II.1. La parachimie

Les industries de la parachimie partent des produits de la chimie de base et d'extraits végétaux ou animaux pour élaborer des produits fonctionnels. Elles en effectuent la production par de nombreuses activités de transformation qui font d'avantage appel à des traitements physico-chimiques ou à des opérations de mélange et des conditionnements.

L'industrie de la parachimie fabrique une grande diversité de produits pour un usage spécifique :

- Peintures, vernis, encres d'imprimerie, mastics, couleur d'art ;
- Produits de protection du bois ;
- Produits pharmaceutiques et vétérinaires ;
- Produits tensio-actifs, acides gras, corps gras et dérivés ;
- Savons, détergents, cosmétiques, produits de parfumerie, de toilette et d'hygiène ;
- Produits divers pour l'industrie, l'agriculture et l'horticulture ;
- Produits chimiques pour la photographie, etc.

Ces produits sont destinés à tous les secteurs industriels ainsi qu'à la consommation privée.

La dénomination 'parachimie' regroupe en fait plusieurs secteurs de production ; sur base des codes de la Nomenclature statistique des Activités dans la Communauté Européenne (NACE, (système de classification des activités économiques)), on peut distinguer les secteurs de la fabrication de :

- Produits agrochimiques (code NACE 24.2);
- Peintures, vernis et encres d'imprimerie (code NACE 24.3);
- Produits pharmaceutiques (code NACE 24.4);
- Savons et détergents, de produits d'entretien, parfums et cosmétiques (code NACE 24.5);
- Autres produits chimiques (code NACE 24.6);
- Fibres artificielles ou synthétiques (code NACE 24.7).

II.2. Activités

L'industrie des peintures, vernis, produits bitumineux, encres, couleurs fines, colles et adhésifs fournit à l'ensemble du monde industriel, artisanal, ainsi qu'au grand public, une gamme de produits extrêmement diversifiée.

La fabrication des produits concernés fait appel aux techniques classiques de la parachimie : dissolution, mélange, empâtage, dispersion, filtration, conditionnement... Seules de rares entreprises moyennes ou importantes font la synthèse de certaines de leurs matières premières spécifiques, essentiellement des résines.

L'ensemble des préparations formulées par les différents secteurs d'activité a en commun d'avoir un liant, généralement un polymère organique, présenté en solution dans un solvant ou en émulsion dans l'eau.

II.3. Produits

Ce sont des mélanges complexes de nombreux constituants qui peuvent être regroupés en quatre familles:

Les liants: sont considérés comme les constituants les plus importants. Ce sont principalement des polymères organiques, beaucoup plus rarement des produits minéraux (silicates). Ce peut être également de petites molécules qui lors d'une réaction chimique déclenchée après l'application en film mince vont conduire à un réseau macromoléculaire. Les produits sont d'ailleurs généralement classés d'après la nature chimique de ces liants : peinture alkyde, encre flexo acrylique, colle époxydique, etc.

Les solvants: apportent des propriétés de fluidité qui permettent la fabrication et l'application. Ils sont introduits dans les formulations afin d'en rendre possible la préparation

et la mise en œuvre. En abaissant la viscosité des liants ou en permettant leur dissolution, ils facilitent l'incorporation des matières pulvérulentes et le dépôt en film mince sur les supports à recouvrir. Une fois cette étape réalisée, ils doivent être éliminés totalement du film sous peine d'en réduire les performances et la durabilité. Diverses formulations dans tous les secteurs des Peintures Encres et Adhésifs sont aujourd'hui livrées sans solvants : encres et vernis UV, peintures en poudres, colles hotmelts...

Les additifs: sont incorporés pour modifier certaines caractéristiques de la formulation ou apporter des propriétés nouvelles: ils interviennent à toutes les étapes de la vie du produit: en fabrication (dispersants, mouillants, épaississants...), lors du stockage (anti-sédiments, anti-peaux, conservateurs...), à l'application (agents de tension, anti-nuançage...), lors de la formation du film (catalyseurs, siccatifs...), et pendant la durée de vie du film (absorbeurs UV, fongicides...).

Les matières pulvérulentes: les pigments utilisés dans les encres et les peintures apportent généralement des propriétés optiques: opacité, couleur, et parfois des propriétés spéciales: anti-corrosion, anti-feu... Les matières de charge, jouent souvent un rôle plus simple: renforcement mécanique, contrôle du brillant. Peintures et encres utilisent généralement pigments et charges. Les colles et adhésifs emploient parfois des charges pour leur apport aux propriétés mécaniques.

III. <u>Définitions des peintures et des vernis</u>

• Une peinture est un matériau liquide, pâteux ou pulvérulent, qui appliqué en couche mince sur un support (subjectile), donne, après un processus physique et/ou chimique, une pellicule mince, adhérente, décorative et protectrice. Cette pellicule porte en français le nom de feuil, traduction du mot anglais film.

Les peintures diffèrent dans leurs propriétés, leurs aspects et leurs utilisations. Elles sont préférées à un autre type de revêtement parce qu'elles sont faciles à entretenir, assurent la longévité d'une large palette de teintes dans le temps, faciles à associer avec différents types de matériaux, hygiéniques.

Si le produit contient des particules pigmentaires solides rendant le feuil opaque, on a affaire à une peinture. Dans le cas contraire, on parle de vernis, la pellicule est alors transparente et laisse voir le subjectile.

• Un vernis est un liquide plus ou moins visqueux, à base d'une résine naturelle (copal, mastic, dammar) ou synthétique (acrylique, cétonique, polyuréthanne) en solution ou en dispersion dans une essence (térébenthine, pétrole).

Il est appliqué sur la surface à des fins esthétiques (brillance, matité) et/ou protectrices (poussières, pollution, ultraviolet) afin de former un film solide et incolore. Les caractéristiques de transparence, de brillance et de résistance varient en fonction des composantes du vernis, notamment de la résine utilisée.

Les peintures et les vernis, sont destinés à être étendu en couches minces (1/20 à 1/10 de millimètre) sur des objets très divers à l'aide de différents procédés. Quelle que soit la technique de mise en œuvre employée, la peinture liquide doit aussitôt après son application se transformer sur place pour donner naissance à une pellicule solide, dure, continue et adhérente à son support. Ce changement d'état de la peinture conduit donc celle-ci à son stade final qui est un film mince (0,02 à 0,05 mm, on dit aussi 20 à 50 microns). Si mince soit-il, ce film, par sa présence et grâce à ses qualités propres, sert d'écran isolant entre le milieu extérieur agressif et le support dont la protection est ainsi assurée.

En outre, par la couleur et l'opacité que l'on sait donner à ce film, l'objet peint se trouve décoré dans la nuance désirée pour répondre à des besoins esthétiques ou fonctionnels divers.

IV. Fonctions des peintures et des vernis

Les fonctions essentielles des peintures et des vernis sont la protection et la décoration du subjectile. Le rôle protecteur est souvent primordial, que ce soit la protection contre la corrosion des structures et objets métalliques, la protection contre les intempéries des matériaux de construction, ou encore la protection des bois contre les dégradations photochimiques ou biologiques.

La fonction de décoration est également importante pour rendre plus agréable le cadre de vie, les lieux de travail, l'aspect des objets. Souvent, les formules de peintures qui assurent la protection n'ont qu'un effet décoratif réduit, d'où l'utilisation de systèmes de peinture, les diverses couches jouant des rôles différents mais complémentaires. On distingue dans ce cas les couches primaires ou d'impression, qui sont directement au contact du subjectile, les couches intermédiaires et enfin la couche de finition décorative.

La sélection d'un système de peinture adéquat est toujours une opération délicate qui doit prendre en compte de nombreux paramètres, tels que la nature des surfaces à traiter, leur préparation, l'ambiance dans laquelle l'objet peint sera placé, les sollicitations mécaniques et chimiques auxquelles il sera soumis, les moyens d'application disponibles, etc.

Outre les fonctions protectrices et décoratives, certaines peintures ont des rôles variés, telles que peintures antifeu limitant la propagation de la flamme, peintures marines antisalissure évitant le développement d'organismes sur la coque des bâtiments, peintures de signalisation ou d'identification attirant l'attention sur des objets ou des zones importantes sur le plan de la sécurité, etc.

V. Classification des peintures, des vernis et des produits connexes

La présente norme NF T 36-005 a pour objet d'établir une classification des peintures, des vernis et des produits connexes.

Les produits sont répartis en cinq familles (repérées par des chiffres romains), chacune de ces familles étant divisée en plusieurs classes.

V.1. Principe de la classification

La présente classification est fondée sur la nature chimique des liants des produits considérés et ne rend pas compte des performances des peintures réalisées avec ces liants. Elle tient compte des divisions traditionnellement marquées par la profession.

Dans le cas de produits dont le liant contient plusieurs résines, la classification est fondée sur la résine principale, les autres étant considérées comme des résines de complément.

V.2. Définitions

Les notions de « résines principales » et de « résines de complément » sont définies non pas par leur concentration dans le produit fini, mais par leur contribution au comportement de celui-ci. La « résine principale » est la résine dont les caractéristiques physiques et chimiques sont celles qui apportent à la peinture ses propriétés fonctionnelles générales.

Les « résines de complément » sont celles qui, incorporées au liant, apportent certaines propriétés particulières au produit fini.

Lorsqu'un produit contient plusieurs résines de complément, le fabricant doit choisir pour la désignation du produit celle dont l'action est prédominante.

V.3. Exemples de désignation

a/ Une peinture à base de résine alkyde, séchant à l'air, aura la désignation suivante :

Famille I - classe 4a.

b/ Une peinture à base de caoutchouc chloré aura la désignation suivante :

Famille I - classe 8a.

c/ Une peinture alkyde séchant à l'air, contenant du caoutchouc chloré comme résine complémentaire, aura la désignation suivante :

Famille I - classe 4a/8a.

d/ Une peinture à base de caoutchouc chloré contenant comme résine complémentaire une résine alkyde aura la désignation suivante :

Famille I - classe 8a/4a.

VI. Familles et classes des peintures

VI.1. Famille I: Peintures et vernis

VI.1.1. <u>Classe 1 : Peintures à l'eau</u>

Sont exclues de cette classe les émulsions, dispersions et peintures hydrosolubles reprises dans d'autres classes. On y trouve :

- Les badigeons et peintures à la colle, y compris les badigeons et peintures contenant des produits cellulosiques solubles dans l'eau, ainsi que les peintures à la caséine et aux caséinates.
- Les peintures silicatées destinées à la maçonnerie ; les peintures contenant des pigments métalliques sont dans la classe 10.

VI.1.2. <u>Classe 2 : Peintures aux huil</u>es et aux vernis gras

Dans ce cas on utilise, un mélange de pigments et d'huile siccative (le liant ou véhicule), permettant d'obtenir une pâte plus ou moins épaisse et grasse. Cette pâte s'applique à l'aide de brosses sur un support en toile apprêtée montée sur un châssis, ou marouflée sur un panneau rigide. D'autres supports sont aussi utilisés comme le carton ou le bois. Plusieurs types de diluants et de médiums à peindre sont employés pour en faciliter l'application, ou modifier sa texture. L'huile utilisée est généralement l'huile de lin ou l'huile d'œillette, voire l'huile de carthame ou de noix.

Dans la classe des huiles modifiées, on trouve les huiles styrénées, uréthanées, etc. Par ailleurs, les vernis gras contenant des résines naturelles, artificielles ou synthétiques sont aussi utilisés.

VI.1.3. Classe 3 : Semi-produits broyés pour peintures

Cette classe comprend les blancs broyés et les colorants concentrés en poudre, en paillettes, en copeaux ou en pâte. Elle ne comprend pas les produits contenant des pigments métalliques.

VI.1.4. Classe 4: Alkydes

Y compris les solutions, les émulsions et dispersions aqueuses aux résines alkydes. Cette classe d'alkydes séchant à l'air comprend les glycérophtaliques, les alkydes modifiées tels que alkydes uréthanées, alkydes styrénées, alkydes acrylées, etc.

Par ailleurs, il y a les alkydes moyennes ou courtes en huiles qui sont des produits exigeant un passage à l'étuve à une température supérieure à 80 °C pour acquérir leurs caractéristiques finales. Il existe aussi les alkydes hydrosolubles séchant au four, les alkydes carboxylées neutralisées par des amines en sont un exemple.

VI.1.5. Classe 5 : Cellulosiques

Les peintures cellulosiques souvent à base de nitrocellulose et autres dérivés en phase solvant ; présentent une bonne résistance à l'eau et aux agents atmosphériques, insensibles aux huiles lubrifiantes et à l'essence, dureté et résistance à l'abrasion. La formation du film est de nature purement physique, il se forme par simple évaporation des solvants, de ce fait ces peintures ont une forte teneur en substance volatile. Pour obtenir un film sec d'épaisseur donnée, il faut appliquer plusieurs couches. Le filmogène traité avec son solvant se redilue dans la peinture d'origine. Les peintures de finition cellulosiques demandent beaucoup de solvants très inflammables et polluants ; de plus, elles ne possèdent qu'un pouvoir remplissant, assez faible et ne permet pas de disposer d'un brillant direct.

VI.1.6. <u>Classe 6 : Polyesters et polyéthers sans brais</u>

On y distingue, les polyuréthanes qui sont des produits, lorsqu'ils contiennent des brais, sont à classer dans la classe 10 avec les esters époxydiques, les polyesters saturés improprement dénommés « alkydes sans huile» et enfin les polyesters insaturés y compris les polyesters à séchage par rayonnements.

VI.1.7. Classe 7 : Vinyliques, acryliques et copolymères

Il existe les peintures vinyliques en phase solvant et en phase aqueuse, cette subdivision comprend tous les produits à base d'acétate, de chlorure ou d'acétochlorure de vinyle ainsi que les butyrals, à l'exception des peintures primaires réactives. On distingue aussi les acryliques et polymères en phase solvant et en phase aqueuse.

La subdivision des peintures primaires réactives, comprend essentiellement les primaires à base de butyral de polyvinyle. Enfin, dans les copolymères acryliques, il s'agit des produits à séchage par rayonnements.

VI.1.8. Classe 8 : Dérivés du caoutchouc et élastomères

Il s'agit des caoutchoucs chlorés, des caoutchoucs cyclisés isomérisés et des polybutadiènes, polyéthylènes chlorés et autres élastomères.

VI.1.9. Classe 9 : Résines à base de produits bitumineux

Les résines appartenant à cette classe sont à base de :

- bitume naturel:
- brai de houille ;
- bitume de pétrole ;
- brai modifié aux résines synthétiques.

VI.1.10. Classe 10 : Autres liants

Il existe des peintures à base d'autres liants à l'exemple des :

- Résines naturelles ou synthétiques solubles dans l'alcool ou dans les huiles (gomme laque dure ou tendre, résine copal, colophane).
- Silicates, minéraux (alcalins) et silicates organiques (d'éthyle). Il s'agit essentiellement de peintures contenant des pigments métalliques.
- Résines de silicone ;
- Aminoplastes;
- Phénoplastes;
- Résines fluorées;
- Esters époxydiques ;
- Résines de coumarone-indène et résines de pétrole.

Ces produits, lorsqu'ils contiennent du brai, sont à classer dans la classe 9.

- divers autres : polyimides, polyvinylidène-chlorure, etc...

VI.2. Famille II : Revêtements plastiques épais

Il s'agit ici des revêtements plastiques épais tels qu'ils sont définis dans la norme NF T 30-700.

VI.2.1. Classe 1: Vinyliques

en phase solvant,

- en phase aqueuse.

VI.2.2. Classe 2 : Acryliques et copolymères

- en phase solvant,
- en phase aqueuse.

VI.2.3. Classe 3: Autres.

VI.3. Famille III : Enduits intérieurs de peinture

Cette famille comprend les enduits intérieurs de peinture tels qu'ils sont définis dans la norme NF T 30-608.

VI.3.1. Classe 1: Enduits en phase solvant

Cette classe comprend les enduits gras, maigres et assimilés.

VI.3.2. Classe 2 : Enduits en phase aqueuse

Cette classe comprend les enduits vinyliques, acryliques, à la colle, à la caséine, en émulsion, les glycérophtaliques, etc.

VI.4. Famille IV: Mastiques et autres enduits

Cette famille ne comprend pas les produits bitumineux.

- VI.4.1. <u>Classe 1</u>: Mastics de vitrerie à l'huile et aux vernis gras.
- VI.4.2. <u>Classe 2</u>: Autres mastics de vitrerie.
- *VI.4.3. Classe 3*: Mastics et enduits industriels.

Cette classe comprend notamment, les mastics et enduits « carrosseries », les enduits, mastics et bouche-pores pour le bois, les mastics et enduits sans solvant et pluricomposants.

VI.4.4. Classe 4 : Enduits extérieurs de peinture

- en phase solvant,
- en phase aqueuse.

VI.5. Famille V: Produits bitumineux

VI.5.1. Classe 1 : Enduits et mastics applicables à froid

- à base de bitume naturel ;
- à base de brai de houille ;
- à base de bitume de pétrole ;
- à base de brai modifié aux résines synthétiques.

Exemples : brai époxydique, brai polyuréthanne, brai vinylique.

VI.5.2. Classe 2 : Enduits, mastics et autres produits applicables à chaud

- à base de bitume naturel ;
- à base de brai de houille ;
- à base de bitume de pétrole ;
- à base de brai modifié aux résines synthétiques.

Température du produit à l'application supérieure à 30 °C.

Chapitre II Constituants des peintures et des vernis

I. Introduction

Les peintures et les vernis doivent répondre à une certaine composition, pour satisfaire à leur double objectif : protéger et décorer.

Une formule de fabrication de peinture ou de vernis comporte un grand nombre de composants (couramment de 10 à 18), différents par leur nature mais aussi dans les proportions relatives de leur mélange.

Les peintures contiennent les éléments principaux suivants :

- Les liants;
- Les durcisseurs :
- Les pigments et les charges minérales ;
- Les solvants ;
- Les additifs;
- Les plastifiants.

Une peinture se distingue d'un vernis par la présence de pigments. Il faut citer également les bouches pores et les enduits dans la famille des vernis.

Tous ces éléments constitutifs sont, lors de la fabrication de la peinture, si intimement mélangés que le produit final nous semble parfaitement homogène; nous ne pouvons identifier une peinture liquide que par sa nuance, accessoirement aussi par sa consistance et son odeur.

II. Les liants

Le liant appelé également résine ou polymère, est le constituant principal d'une peinture ou d'un vernis. C'est une substance d'origine naturelle ou synthétique capable de se présenter sous forme liquide, visqueuse ou solide. Il doit avoir de bonnes caractéristiques filmogènes (capacité à former un film liquide mince lorsqu'on étale la peinture ou le vernis).

Mises à part les propriétés optiques (couleur et opacité) toutes les autres qualités d'une peinture ou d'un vernis sec sont amenées par le liant dont la composition constitue l'essentiel de la formulation.

C'est le liant qui est responsable de la formation du film à partir de la peinture ou le vernis liquide grâce à son pouvoir filmogène propre ou provoqué. Il est aussi responsable de l'adhérence du film sur son support, par ailleurs la dureté du film et sa souplesse dépendent de la composition équilibrée du liant. Enfin, la nature chimique du liant filmifié assure par son inertie la qualité et la durabilité de la protection du support. Le liant est en quelque sorte l'âme de la peinture.

Le liant d'une peinture est lui-même constitué d'un mélange de résines, de gommes et souvent aussi de plastifiants ; cet ensemble complexe forme la partie non volatile de la peinture dans laquelle sont dispersés les pigments et les charges ; le tout, donne le film de peinture sèche.

Les matières utilisables comme liant pour peintures sont extrêmement nombreuses et variées. Certaines sont des produits naturels, d'origine le plus souvent végétale, transformés et améliorés par des procédés physiques et chimiques ; d'autres sont entièrement élaborés par synthèse totale à partir d'éléments simples tirés du pétrole.

Tableau II.1 : Exemples de liants naturels et synthétiques.

Produits naturels transformés	Produits de synthèse totale
 Liants cellulosiques (esters ou éthers) Résines oléoglycérophtaliques 	 Résines aminoplastes (urée formol ou mélamine formol) Résines phénoliques Résines vinyliques (acétates, chlorures ou
- Résines de caoutchouc chloré ou isomérisé	acétals) - Résines acryliques (méthacryliques) - Résines époxydiques - Résines de polyuréthannes
- Résines abiéto-maléique et gomme ester	

Beaucoup de ces résines sont miscibles entre elles pour donner des liants composés. Les possibilités de réalisation de liants par mélange sont pratiquement illimitées et permettent de formuler des vernis et peintures dont le séchage, le durcissement et les propriétés finales sont parfaitement adaptés à chaque cas particulier.

En ce qui concerne les peintures utilisées par la branche carrosserie, celles-ci font appel à des liants très divers, d'ailleurs ces peintures sont le plus souvent désignées par le nom caractéristique de la nature chimique de leur liant, c'est ainsi que nous avons :

- Les laques cellulosiques ;
- Les laques oléoglycérophtaliques (dites aussi synthétiques);
- Les laques acryliques ;
- Les peintures vinyliques ;
- Les peintures aux résines de polyuréthannes ;
- Les peintures de sous-couches aux polyesters.

II.1. Principaux liants pour peinture

Les produits filmogènes pour peinture ont été, pendant longtemps exclusivement d'origine naturelle, limités aux huiles siccatives, à quelques résines naturelles et à des colloïdes d'origine végétale ou animale. Aujourd'hui, ils sont généralement synthétiques, bien que les acides gras tirés des huiles végétales ou animales jouent toujours un rôle important dans la constitution des résines alkydes et quelques autres liants de synthèse. L'extrême variété des structures, introduite par la chimie dans les liants, permet de réaliser bien plus efficacement les compromis toujours, nécessaires entre les différentes propriétés requises des peintures.

II.1.1. <u>Huiles et résines naturelles (peintures de la classe 2)</u>

Ces produits aujourd'hui peu employés tels quels restent toutefois des matières premières pour la préparation d'autres résines de synthèse. Les huiles siccatives sont d'origine animale ou végétale. Ce sont des triesters du glycol et d'acides organiques à chaînes plus ou moins longues (C_{12} à C_{22}) et comportant ou non des liaisons éthyléniques ou acétyléniques.

Elles sèchent par oxydopolymérisation; leur caractère siccatif provient des insaturations et plus leur nombre est élevé plus la siccativité est prononcée. On les utilise généralement après modification chimique (huiles soufflées, maléinisées, styrénées ou uréthannées et standolies) ou comme source d'acide gras pour la synthèse des alkydes.

Les résines naturelles sont des sécrétions de végétaux résineux, soit actuels (colophane), soit fossiles (Copal, Damar, Kauri...) ou encore des sécrétions animales (gomme laque). Seule la colophane après modification chimique et la gomme laque ont encore un emploi en peintures et vernis.

II.1.2. <u>Résines alkydes (peintures de la classe 4)</u>

Longtemps appelées improprement résines glycérophtaliques, ce sont des polyesters obtenus par réaction de condensation entre un polyol (par exemple le glycérol) et un diacide gras provenant d'huiles végétales ou animales. Selon la proportion plus ou moins élevée d'acide gras, il s'agit d'alkydes longues, moyennes ou courtes en huile. Si les acides gras sont insaturés, il en résultera des peintures séchant par oxydopolymérisation (alkydes à séchage air). Dans le cas contraire, le séchage à l'air est impossible et la réticulation doit se faire par condensation ultérieure avec un partenaire réactionnel apportant des groupements susceptibles de réagir avec les groupements fonctionnels libres de l'alkyde (alkyde à séchage au four).

Les alkydes à séchage air doivent contenir une proportion suffisamment élevée d'acides gras insaturés pour que la réticulation soit à la fois rapide et suffisamment serrée. Des alkydes longues en huiles sont généralement utilisées dans ce cas. Les alkydes à séchage air ont presque totalement remplacé les peintures à huile dans le bâtiment et l'anticorrosion, grâce à la grande diversité de leurs propriétés et à leur séchage rapide.

Les alkydes à séchage four, dépendent peu ou pas du tout des insaturations des chaines grasses pour réticuler. Ce sont souvent des produits plus courts en huile contenant des acides gras provenant d'huiles non siccatives ou semi siccatives, pour éviter le jaunissement dans le temps. Elles sont généralement utilisées en présence d'aminoplastes et conduisent à des revêtements durs, brillants et résistants.

La proportion des constituants gouverne la fonctionnalité, mesurée par divers indices ; entre autres les indices d'acide, d'hydroxyle, d'iode etc. qui elle-même gouverne les diverses possibilités réactionnelles ultérieures.

Les produits à forts indice d'acide peuvent être neutralisés par des bases aminées, pour donner ces polyélectrolytes conduisant à des solutions colloïdales dans l'eau ou dans les mélanges eau-cosolvants. Ces alkydes dites hydrosolubles sont employées en peintures industrielles pour réduire la proportion des solvants volatils.

Les résines alkydes sont utilisées dans pratiquement tous les domaines des peintures et vernis, grâce à leur séchage soit par oxydopolymérisation soit par polycondensation. On peut les employer en milieu solvant ou aqueux. Elles s'emploient en primaire ou en impression comme en finition. Elles sont compatibles avec de très nombreux autres liants et peuvent être

utilisées sur des subjectiles très variés : bois, métal, maçonnerie. Cette polyvalence explique

leur place prépondérante parmi les peintures commercialisées.

Leur principal défaut reste leur sensibilité à l'hydrolyse due aux groupements esters.

Toutefois, cette résistance peut être améliorée par le choix des polyols (triméthylolpropane

CH₃CH₂C(CH₂OH)₃) ou des mono-acides à fonction stériquement encombrée.

Enfin les alkydes comportant des acides gras insaturés ont une tendance au

jaunissement au cours du temps, ce qui explique que, pour les peintures alkydes blanches à

séchage four utilisées par exemple en électroménager, on utilise des acides gras saturés non

jaunissants.

II.1.3. Dérivés cellulosiques (peintures de la classe 5)

La cellulose dont les chaînes sont trop fortement liées entre elles par des liaisons

hydrogène, doit subir une modification chimique pour être employée comme liant. Cette

modification réduit d'une part la masse moléculaire et d'autre part éloigne les chaînes par

introduction de groupements nouveaux. Les macromolécules deviennent alors solubles dans

les solvants organiques, à des concentrations acceptables pour des applications industrielles.

Les modifications chimiques principales sont :

Nitration: nitrocellulose;

Estérification : acétates et acétobutyrates de cellulose ;

Ethérification: éthylcellulose.

Ces liants sèchent généralement par voie physique. On les emploie assez rarement

seuls, mais surtout en combinaison avec d'autres résines. La nitrocellulose par exemple est

utilisée avec des résines acryliques, alkydes, des résines dures (aminoplastes, phénoplastes...)

qui viennent compléter les propriétés de la résine cellulosique.

Une des principales applications de la nitrocellulose est la fabrication de vernis pour

bois. Toutefois, les polyuréthannes, par leur ininflammabilité et des propriétés mécaniques

meilleures, s'implantent progressivement sur ce marché malgré un prix plus élevé.

15

II.1.4. <u>Résines polyesters et polyéthers (peintures de la classe 6)</u>

II.1.4.1. Polyuréthannes (classe 6a)

Les polyuréthannes proprement dits sont des polymères formés par la réaction d'addition entre polyisocyanates et polyols. En fait, on rattache à cette famille l'ensemble des polymères obtenus par réaction de polyisocyanates avec des composés à hydrogène mobile (amines, acides, eau...); si un au moins des partenaires réactionnels est trifonctionnel, on obtient un produit réticulé.

Les polyisocyanates sont aromatiques (tendance au jaunissement) ou aliphatique (non jaunissants). Compte tenu de la volatilité des produits de base et de leur effet physiologique, les prépolymères ou adduits sont utilisés. Ces adduits ont une volatilité négligeable et une fonctionnalité supérieure.

Parmi les partenaires réactionnels des isocyanates, les plus utilisés sont des polyols à chaînes longues et hydroxyles terminaux (polyesters-alcools et polyéthers-alcools). On peut également utiliser des alkydes à fort indice d'hydroxyle, des résines époxydiques ou des résines à fonction amine.

Par le choix de la fonctionnalité et de la structure des polyols et des adduits, on peut obtenir presque tous les degrés de souplesse et de dureté.

Les peintures polyuréthannes se présentent sous quatre formes principales :

- Les produits à deux composants présentés en deux emballages : Au moment de l'emploi, les deux constituants sont intimement mélangés puis appliqués. La réaction de réticulation est plus ou moins rapide selon la structure chimique des composants, la température et la présence ou l'absence de catalyseurs. La durée de vie en pot qui caractérise le temps disponible entre le mélange et l'application va de quelques dizaines de minutes à plusieurs jours.
- Les polyuréthannes à un composant durcissant à l'humidité : Le liant est constitué d'un prépolymère à fonction isocyanate. Au contact de l'humidité atmosphérique, une partie des groupes isocyanates se transforme en amines, qui peuvent réagir avec les autres groupes non transformés conduisant à un polymère réticulé.

- Les polyuréthannes à un composant séchant au four : On utilise un agent de blocage, molécule volatile à hydrogène mobile (phénol, oxime, caprolactame...) qui forme avec les isocyanates des composés instables à chaud. Au stockage à température ambiante, les groupes réactifs sont masqués. Par contre à chaud on régénère la fonction isocyanate, qui peut réagir avec les polyols présents dans la peinture.
- Les prépolymères : Polymères polyuréthannes qui sont soit des prépolymères thermoplastiques à longues chaînes linéaires, soit des produits de condensation des isocyanates sur les hydroxyles de résines alkydes. Ces derniers produits sèchent par oxydopolymérisation comme les alkydes à séchage air. Les liaisons uréthannes améliorent le brillant et la tenue à l'eau.

L'utilisation des polyuréthannes pour la mise en peinture et le vernissage des bois s'est très vite développée ; leur excellente résistance à l'abrasion, au nettoyage, aux réactifs divers et la durabilité de leur souplesse, les fait employer dans des situations difficiles : revêtements de sols, de parquets et meubles de cuisine.

La bonne tenue en extérieur des revêtements polyuréthannes aliphatiques les fait utiliser pour la peinture des avions, des autobus, des wagons de voyageurs. Les feuils sont durs, résistants à l'abrasion et faciles à nettoyer. Leur résistance aux rayonnements ionisants et leur décontamination facile les fait utiliser dans l'industrie nucléaire. La possibilité d'obtenir des revêtements très souples et élastiques permet la mise en peinture de subjectiles flexibles tels que caoutchouc, matières plastiques, cuir, etc.

Leur principal inconvénient est le caractère irritant des isocyanates pour les voies respiratoires. Il se trouve réduit sensiblement par l'emploi d'adduits non volatils, mais néanmoins des précautions sérieuses doivent être prises pour l'emploi des peintures isocyanates par pulvérisation, dont la ventilation et l'utilisation de protection individuelle.

II.1.4.2. Peintures époxydiques (classe 6b)

Les résines époxydiques sont caractérisées par la présence de groupes époxyde ou oxiranne, qui réagissent par addition sur les composés à hydrogène mobile. Une fois la réticulation effectuée, les résines époxydiques ne contiennent que des liaisons carbone-carbone et éther, ce qui explique leur excellente tenue à l'hydrolyse.

La présence de groupements polaires (OH, éthers) est à l'origine de leurs très bonnes propriétés d'adhésion. Enfin, la présence de nombreux cycles aromatiques reliés par des chaînes aliphatiques est à l'origine de leur dureté et de leur souplesse.

La réticulation des revêtements se fait soit à température ambiante, soit au four. Les agents réagissant à froid sont des polyamines ou des polyamides-amines, la durée de vie en pot peut alors aller jusqu'à 48h. Les agents de réticulation au four sont soit des résines phénoliques, soit des résines aminoplastes, la réaction se fait alors par polycondensation.

Les peintures époxydiques sont utilisées dans des domaines d'application très variés. Elles sont surtout employées quand les contraintes sont très élevées : revêtement de sols, peintures anticorrosion, peintures pour appareils électroménagers, vernis marins, revêtements intérieurs d'emballages, fûts...

Les résines époxydiques solides à température ambiante permettent de préparer des peintures en poudre.

Parmi leurs inconvénients, il faut signaler leur faible solubilité dans les solvants courants. Il faut avoir recours aux esters ou cétones pour les mettre en solution. Leur compatibilité avec d'autres résines est limitée, en outre elles possèdent une tendance au farinage en extérieur, qui se traduit par une perte de brillant des surfaces exposées aux intempéries et à la lumière solaire.

II.1.4.3. Polyesters saturés (peintures de la classe 6c)

Ces résines sont obtenues par polycondensation de polyols et de polyacides, sans introduction d'acides gras comme les alkydes. La réticulation se fait à chaud par polycondensation en présence de résines aminoplastes par exemple, et conduit à des revêtements ayant une excellente tenue en extérieur et de bonnes propriétés d'adhésion, de souplesse et de dureté.

Les résines polyesters saturées solides à température ambiante peuvent servir à préparer des peintures en poudre ; dans ce cas, elles sont réticulées en présence d'anhydrides, d'isocyanurates, d'isocyanates bloqués, etc. susceptibles de réagir avec les hydroxyles en excès. La principale application de ces poudres est la mise en peinture des éléments de façades métalliques.

II.1.4.4. Polyesters insaturés (peintures de la classe 6d)

Ce sont des produits de condensation de diols et d'acides portant des insaturations capables de réticuler avec des monomères vinyliques par voie radicalaire. Le monomère vinylique est généralement le styrène. Les polyesters insaturés sont utilisés en vernis de finition des meubles, où ils apportent leur dureté, leur résistance aux agents chimiques et une bonne tenue au jaunissement.

II.1.4.5. <u>Résines vinyliques</u>, <u>acryliques et copolymères (peintures de la classe 7)</u>

Ces résines, obtenues par polymérisation radicalaire, se présentent soit en phase solvant, soit en émulsion aqueuse.

Les dérivés vinyliques, utilisés en phase solvant sont des copolymères du chlorure de polyvinyle, de l'acétate de polyvinyle ou des acétals de l'alcool polyvinylique. Ces derniers sont utilisés comme primaires réactifs dans la protection contre la corrosion.

En phase aqueuse, ce sont surtout des copolymères à base d'acétate de vinyle et de divers autres monomères (chlorure de vinyle, éthylène, acide acrylique, versatate de vinyle) qui sont utilisés. Ce sont des produits thermoplastiques de tenue satisfaisante à la lumière, donnant des films plus ou moins sensibles à l'humidité et à l'hydrolyse, qui conduisent à des revêtements de bonne durabilité à condition de les appliquer sur support non alcalin, pour éviter la formation d'alcool polyvinylique, soluble dans l'eau, par hydrolyse de l'acétate de vinyle.

Les résines acryliques, sont le produit de la polymérisation radicalaire d'esters des acides acryliques et méthacryliques. Ces produits sont remarquables par leurs propriétés optiques : parfaitement incolores, excellente stabilité à la lumière et aucune tendance au jaunissement. La grande souplesse de synthèse de ces produits autorise l'introduction dans la molécule de groupements réactifs (hydroxyles, carboxyles...) assurant la possibilité de réactions ultérieures donc de réticulation.

En solution, les résines acryliques sont susceptibles de conduire à des revêtements réticulés possédant toutes leurs propriétés de tenue au vieillissement. En dispersion, elles ont de larges applications dans le bâtiment en extérieur et en intérieur.

II.1.4.6. Dérivés du caoutchouc (peintures de la classe 8)

Comme la cellulose, le caoutchouc naturel a une masse trop élevée et conduirait à des solutions trop visqueuses, même à faible concentration. Deux types de transformation sont utilisés pour en faciliter l'emploi en peinture : la chloration et l'isomérisation.

Par action du chlore, on obtient un produit solide, soluble dans les solvants aromatiques, esters et cétones. Il est trop cassant pour être utilisé en l'état, et doit être fortement plastifié. Son inertie chimique et son ininflammabilité le font employer en anticorrosion, sur des supports alcalins, en milieu agressif ou immergé, ou encore comme liant de peintures anti feu.

Le caoutchouc isomérisé est obtenu par traitement à chaud en présence de catalyseurs ; c'est un produit aux propriétés voisines de celles du caoutchouc chloré. On l'utilise souvent en présence de résines alkydes, en environnement agressif, compte tenu de sa résistance à l'hydrolyse.

II.1.4.7. <u>Liants divers (peintures de la classe 9)</u>

a/. Résines silicones

En condensant des résines polyesters hydroxylées avec des siloxanes à groupement hydroxy ou alkoxy, on obtient des résines polyesters-silicones qui présentent des propriétés intéressantes de stabilité thermique, de tenue au vieillissement, de résistance aux agents chimiques et de faible énergie superficielle (propriétés anti-adhérentes). La réticulation se fait à froid avec des isocyanates ou à haute température avec des aminoplastes, des phénoplastes, des polyépoxydes, des acryliques...Compte tenu de leur coût élevé, leur emploi est réservé aux applications demandant des tenues exceptionnelles.

b/. Résines aminoplastes

Elles sont largement utilisées en peinture, rarement comme liant principal, mais plus généralement comme agent de réticulation. Elles sont produites par réaction du formaldéhyde sur des amines (urées, mélamine, guanidine) et contiennent des groupements méthylol (-CH₂-OH) susceptibles de se condenser entre eux avec des hydrogènes mobiles.

Les dérivés de l'urée sont utilisés soit seuls (vernis pour bois), soit comme agent de réticulation de polymères hydroxylés (alkydes, polyesters). Les dérivés de la mélamine

conduisent à des films plus résistants et plus durs que les dérivés de l'urée. Les réactions sont accélérées par la chaleur et les catalyseurs acides.

c/. Résines phénoplastes

Ce sont les produits de réaction de phénols et du formaldéhyde. Ces résines comportent également des groupements méthylol susceptibles de donner les mêmes réactions que ceux des aminoplastes (réticulations).

Les phénoplastes sont rarement utilisés seuls car trop durs et cassants, mais après modification chimique (avec la colophane par exemple ou en combinaison avec des résines hydroxylées).

La présence de noyaux aromatiques provoque une tendance marquée au jaunissement, mais les revêtements obtenus sont à la fois durs et très résistants à une très large gamme d'agressions, thermiques, chimiques, solvants, etc, ce qui les fait utiliser comme revêtement protecteurs d'emballages par exemple.

III. Les durcisseurs

Un durcisseur est un composé chimique comportant des fonctions réactives capables de réagir avec d'autres fonctions réactives portées par le liant. Suivant sa fonctionnalité (nombre de fonctions réactives) et son taux d'incorporation, le durcisseur règle le degré de réticulation du liant.

Le rôle du durcisseur est de former un film réticulé pour conférer au liant avec lequel il réagit, les propriétés chimiques ou mécaniques nécessaires (résistance aux intempéries, aux agressions chimiques, dureté,...).

IV. Les pigments et les charges minérales

Le constituant pigmentaire d'une peinture est un solide amené à l'état finement pulvérulent pour pouvoir être intimement incorporé dans le liant résineux. Ce travail s'effectue au cours d'opérations mécaniques improprement appelées 'broyage' qui constitue une phase importante de la fabrication des peintures.

Les matières pulvérulentes utilisées pour la préparation des peintures sont de deux catégories :

IV.1. Les pigments

Les pigments proprement dits, sont des poudres fines (atomisées) ayant une couleur propre et de ce fait utilisés pour communiquer au film sec l'impression de couleur recherchée (pouvoir colorant) ainsi que l'opacité nécessaire et suffisante pour masquer le fond (pouvoir couvrant). Par le jeu de tous les mélanges de pigments possibles et imaginables on peut imposer à un objet quelconque une multitude d'aspects visuels. Par ailleurs, ils améliorent certaines propriétés physiques du film telles que la dureté, l'imperméabilité ou la résistance à la corrosion.

Au début les pigments furent d'origine naturelle (ocres, outremer, vermillon) mais aujourd'hui ils sont tous fabriqués par l'industrie chimique des matières colorantes. Un bon pigment doit avoir une teinte pure et vive, être solide à la lumière et à la chaleur, ne dégorger ni dans les huiles, ni dans les solvants. Son pouvoir couvrant par opacité doit être aussi élevé que possible ; il doit en outre se laisser facilement mouiller par les liants et ne pas avoir tendance à se réagglomérer pour ne pas donner lieu à la sédimentation ; ajoutons encore qu'il doit être chimiquement inerte vis-à-vis des autres constituants de la peinture.

Quand un rayon lumineux arrive à la surface d'un film de peinture, une partie est réfléchie à l'interface peinture-air. Cette fraction est d'autant plus grande que la peinture est brillante. La partie qui pénètre dans le feuil sera réfléchie et difractée aux diverses interfaces pigment-liant, qui sont orientées dans toutes les directions. Elle sera en outre progressivement absorbée. En absorbant ou en réfléchissant les rayons ultraviolets, les pigments protègent les liants contre la dégradation photolytique et contribuent ainsi à la durabilité du feuil de peinture.

Si la diffraction et la réflexion sont faibles, ce qui est le cas lorsque pigment et liant ont des indices de réfraction voisins, une fraction importante de la lumière incidente atteint le support, et après réflexion sur celui-ci, pourra émerger du feuil de peinture. On n'aura alors qu'un faible pouvoir opacifiant : le support sera visible à travers la peinture. Si au contraire la différence d'indice est grande, le pourcentage de radiation incidente qui réussira à atteindre le support et à ressortir du feuil de peinture sera minime. Lorsque ce phénomène de diffusion de la lumière de la lumière est combiné avec l'absorption sélective de certaines longueurs d'ondes, on a un revêtement opaque et coloré.

Les phénomènes de diffusion et d'absorption sont proportionnels au nombre d'interfaces rencontrées par la lumière. Plus le pigment sera fin, plus les pouvoirs opacifiant et colorant seront élevés. En fait, il existe une limite à cette finesse, car pour des tailles de particules inférieures au quart de la longueur d'onde moyenne de la lumière, les phénomènes de diffusion ne se produisent plus et les pigments deviennent transparents. La taille optimale qui dépend de la différence d'indice et de la longueur d'onde est par exemple de l'ordre de 0,2 µm pour le dioxyde de titane.

Les pigments sont classés en pigments minéraux et organiques. La norme NF T30-002 présente un classement des pigments minéraux.

Comme pigments blancs, qui sont les plus importants en tonnage et compte tenu de ce qui a été susmentionné, ne sont retenus que les produits à indice de réfraction élevé. Actuellement, le pigment le plus largement utilisé est le dioxyde de titane TiO₂, qui sous sa forme rutile, a un indice de réfraction de 2,76.

Les autres pigments minéraux sont des oxydes (fer, chrome), des spinelles (titanate de chrome, de nickel), des sulfures (cadmium, zinc), des séléniures (cadmium), des chromates (plomb, zinc), des chromomolybdates (plomb) et le noir de carbone. Les poudres métalliques sont utilisées pour apporter soit un effet métallisé (aluminium, bronze, cuivre), soit une protection contre la corrosion (plomb et surtout zinc).

Les pigments organiques sont des pigments azoïques (jaune, rouge), des phtalocyanines (bleu, vert), des pigments polycycliques d'iso-indoline, de quinacridone, d'anthraquinone, de thio-indigo, dioxazine, etc. La gamme des teintes est très vaste, mais leur emploi est plus restreint pour des raisons de prix et, pour certains d'entre eux, de stabilité insuffisante à la lumière, à la température et au vieillissement.

Certains pigments ne sont pas utilisés pour leur couleur mais à cause de leur composition chimique particulière :

- Soit qu'ils soient inhibiteurs de corrosion et utilisés comme agents actifs des peintures antirouille,
- Soit qu'ils soient doués d'une certaine toxicité et de ce fait constituent l'élément actif des peintures fongicides.

IV.2. Les charges minérales

Les charges minérales sont des substances généralement d'origine naturelle, insolubles dans les milieux de suspension. Elles se présentent sous forme de poudres fines de substances inertes sans pouvoir colorant propre, mais de nuance généralement blanche ou grise.

Les charges minérales sont incorporées dans les peintures dans le but d'obtenir certaines propriétés et pour de nombreuses raisons :

- Augmentation de la densité de la peinture ;
- Modification de la rhéologie de la peinture en pot, en général accroissement de la viscosité apparente ;
- Réduction de la tendance des pigments à sédimenter au stockage ;
- Renforcement de la résistance mécanique et chimique du feuil de peinture.

Par leur simple présence dans le liant elles interviennent dans le film sec :

- pour atténuer le brillant de la peinture jusqu'au mat absolu si la charge est très fine et fortement absorbante : elle s'appelle alors agent de matage ;
- pour augmenter le pouvoir de remplissage des sous-couches si elles sont peu absorbantes : elles sont dites matières de charge ;
- pour faciliter les opérations de nivellement par abrasion des sous-couches en particulier si leur structure est lamellaire, ce sont des agents de ponçage ;
- elles empêchent enfin la sédimentation massive des pigments et des charges denses dans les peintures liquides soit grâce à leur structure fibreuse ou à cause de leur pouvoir gélifiant;
- enfin les charges blanches et fines peuvent être associées à des pigments très colorants et fort chers pour en rendre le prix plus supportable, celles-ci doivent être considérées comme diluant minéral.

En aucun cas les matières de charge ne sont utilisées dans les peintures de carrosserie pour en augmenter artificiellement la densité. En outre, elles n'apportent pratiquement pas de propriétés optiques à la peinture, mais leur emploi optimisé sert à renforcer d'autres caractéristiques.

Ce sont des substances solides généralement minérales, dont les particules peuvent être fines ou plus grossières. Elles doivent être aussi peu colorées que possible pour ne pas interférer avec la coloration apportée par les pigments et avoir une bonne stabilité chimique.

Parmi les minéraux utilisés comme charge, on trouve :

```
- des oxydes : silice, alumine, certains oxydes de fer...;
```

- des silicates : talc, kaolin, mica...;

- des carbonates : craie, dolomie...;

- des sulfates : sulfate de baryum...

V. Les solvants

Les solvants, troisième élément constitutif des peintures, ont pour fonction essentielle d'amener la préparation liquide à la viscosité favorable pour sa bonne mise en œuvre par le procédé choisi. Ce rôle accompli, les solvants doivent disparaître par évaporation dans l'atmosphère ambiante aussi complètement que possible pour que le feuil atteigne ses propriétés définitives. On peut distinguer, parmi les composés volatils, les solvants et les diluants. Les solvants vrais sont capables de dissoudre le liant. Les solvants latents, seuls, ne dissolvent pas le liant, mais se comportent en solvants en présence de solvants vrais. Les diluants (white spirit...), quant à eux, sont des produits non solvants du liant, mais tolérés dans certaines limites par formulation. La sélection du mélange solvant d'une peinture est une opération de formulation délicate, guidée par la notion de paramètres de solubilité.

Les solvants, n'étant pas permanent sont à considérer comme économiquement négatif parce que c'est des matières premières qu'il faut payer pour être finalement perdues, en plus de l'effet polluant de l'air que nous respirons. C'est la raison pour laquelle de nombreux ingénieurs et techniciens des peintures et vernis cherchent et ont partiellement trouvé des moyens pour :

a/ en diminuer la quantité (pistolage à chaud, peintures à haute concentration);

b/ les supprimer en totalité (peintures en poudre);

c/ les remplacer par de l'eau (peintures hydrosolubles).

En effet, la tendance est actuellement à diminuer progressivement la part des solvants organiques, soit au profit de l'eau (peintures hydrosolubles ou peintures à base de polymères en émulsion), soit en augmentant l'extrait sec des peintures par emploi de résines de masses moléculaires plus faibles (haut extrait sec), soit encore par l'emploi de systèmes oligomères à deux composants mélangés au moment de l'emploi, de peintures en poudre ou de peintures et vernis réticulant sous rayons ultraviolets ou sous faisceaux d'électrons. Dans ces trois derniers cas, les produits ne contiennent plus du tout de constituants volatils.

L'origine de cette évolution se trouve dans l'augmentation du coût des produits pétroliers et dans certaines contraintes réglementaires qui se sont renforcées à l'exemple entre autres de la protection de l'environnement, du transport, du stockage et de l'étiquetage.

En attendant que beaucoup de difficultés techniques soient surmontées, et que les recherches aient débouché sur des peintures pratiquement utilisables au pistolet, le mélange des solvants d'une peinture continuera, grâce à son évaporation équilibrée, à assurer la bonne formation du film. C'est en effet de la vitesse d'évaporation du mélange des solvants d'une peinture, aussitôt après son application que dépend en grande partie :

- L'étalement ;
- La tension;
- Le brillant ;
- Le durcissement à cœur du film.

Pris isolément, un solvant est un composé chimique simple, liquide, incolore et neutre ; il doit en outre être stable et le moins toxique possible. Sa volatilité propre doit lui permettre de prendre rapidement la forme gazeuse à la température de séchage.

Pour être réellement utilisable dans les peintures et vernis, un liquide organique ayant ces propriétés doit aussi être capable de s'incorporer facilement dans les résines du liant pour les disperser et les fluidifier afin de ne former avec elles qu'une seule et même phase liquide et homogène appelée vernis. Ce phénomène ne présente d'ailleurs d'intérêt qu'en raison de sa réversibilité, c'est-à-dire que l'évaporation du solvant doit permettre de retrouver le liant chimiquement inchangé mais étalé sous forme d'une mince pellicule.

Tous les liquides organiques, et ils sont nombreux, ne présentent pas la même activité solvante vis-à-vis des résines utilisables comme liant. Trois cas peuvent se présenter :

- 1. la résine peut rester insensible, quelque soit la durée de contact avec le liquide ; celui-ci est alors dit absolument non solvant.
- 2. la résine peut perdre sa structure initiale, gonfler et devenir une masse collante sans pour autant parvenir à une dissolution complète quelle que soit l'agitation mécanique ou la quantité de solvant ; dans ce cas le solvant insuffisamment actif est dit gélatinisant.
- 3. La résine rapidement gélifiée se disperse au fur et à mesure de l'addition de liquide; c'est le cas du bon solvant ou solvant vrai de la résine qui donne un vernis clair et homogène (nif) dont la fluidité ne dépend que de la quantité de solvant.

Dans ce dernier cas la réversibilité du phénomène est totale et continue sans qu'il n'y ait jamais de concentration limite ou saturation pendant toute la durée de l'évaporation du solvant.

Pour un même liant résineux, le liquide qui sera le meilleur solvant sera celui qui, pour une même concentration, donnera à même température la viscosité la plus basse. Dans ce cas l'affinité de la résine pour le solvant est parfois si forte que celui-ci est énergétiquement retenu et freiné dans son évaporation ; c'est ce que l'on appelle la rétention de solvant.

Selon leur vitesse naturelle d'évaporation à température normale (20°C) les solvants sont classés en trois catégories :

- Les solvants dits légers, parce que très volatils ;
- Les solvants dits moyens, parce que relativement volatils;
- Les solvants dits lourds, parce que faiblement volatils.

Une peinture au pistolet renferme toujours un mélange de divers solvants dont le choix et les proportions ont été étudiés en fonction des propriétés particulières de chaque composant afin que l'évaporation simultanée réalise les meilleures conditions pour la formation du film.

Il faut en outre savoir que presque tous les solvants sont inflammables et que le mélange de leurs vapeurs avec l'air présente un danger d'explosion. Ce danger est d'autant plus grand que le solvant est volatil, c'est-à-dire qu'il se répand rapidement dans l'air, ce

danger est une propriété spécifique de chaque solvant et s'apprécie par la mesure conventionnelle de son 'point d'éclair'.

Tous les solvants utilisés couramment dans l'industrie des peintures et vernis appartiennent à différentes classes chimiques ; on distingue notamment :

- Les hydrocarbures aliphatiques, ex. : le white spirit ;
- Les hydrocarbures aromatiques, ex. : le xylène ;
- Les hydrocarbures terpéniques, ex. : la térébenthine ;
- Les alcools, ex. : l'alcool butylique (ou butanol) ;
- Les esters, ex. : l'acétate de butyle ;
- Les cétones, ex. : la méthyléthylcétone ;
- Les éthers, ex. : l'éthylglycol ;
- Les solvants chlorés, ex. : le trichloréthylène ;
- Les solvants, complexes, ex. : le diacétone alcool, l'acétate d'éthylglycol.

Les solvants doivent être le moins toxique possible. En effet, tous les solvants entrant dans la composition des peintures, vernis et de leurs diluants ont, à des degrés divers, une action physiologique défavorable à l'organisme humain. Le benzène générateur d'anémie grave est totalement prohibé; mais par ailleurs, les solvants dont l'odeur est désagréable ne sont pas forcément les plus nocifs.

Les solvants dissolvent puissamment les corps gras. Il est donc fortement déconseillé de se laver les mains par exemple avec des diluants, sinon la peau dégraissée devient sèche, se fendille et se crevasse ; la répétition du lavage aux solvants permet à ceux-ci de pénétrer à travers le derme et de passer dans les capillaires sanguins à partir desquels la circulation peut les véhiculer dans tout l'organisme. Certaines personnes délicates de peau ou présentant des allergies particulières pourront aussi avoir des éruptions cutanées de caractère eczémateux.

Mais c'est sous forme de vapeur que les solvants peuvent pénétrer dans l'organisme par les voies respiratoires et y provoquer soit une intoxication aiguë (si l'inhalation accidentelle a été massive) ou une altération progressive de la santé (foie, sang nerfs) si l'air respiré pendant le travail renferme une proportion de vapeurs trop élevée.

Il appartient donc au peintre de ne pistoler qu'à l'abri d'un masque respiratoire en bon état ; il en existe deux types, soit à cartouche filtrante, soit à alimentation d'air frais. Mais actuellement et notamment en carrosserie automobile, les locaux de travail sont constitués de cabines avec ventilation et extraction, c'est-à-dire qu'à côté d'une insufflation d'air frais, dépoussiéré par filtration et maintenu à 20-25°C, les vapeurs de solvants plus lourdes que l'air sont aspirées au niveau du sol et rejetées à l'extérieur; dans ces conditions, il n' y a pas de risque de contracter une intoxication chronique.

En outre, les personnes travaillant dans ce domaine devront d'une façon générale observer un mode de vie sain (alimentation régulière, sport de plein air, consommation modérée de tabac), et veiller à travailler dans des conditions rigoureuses de propreté, ne jamais boire ou s'alimenter sur les lieux de travail et enfin maintenir les divers récipients renfermant décapants, laques et diluants parfaitement fermés dans l'atelier.

Cela ne dispense pas le peintre professionnel de se soumettre régulièrement aux visites médicales prévues par la législation du travail, lesquelles doivent le rassurer sur l'efficacité des mesures de protection qu'il a prises.

VI. Les additifs

Sous le nom d'additifs, également appelés adjuvants, on désigne des produits de natures chimiques très variées qui peuvent être liant, pigment, charge ou solvant et dont l'addition aux peintures en petites proportions (parfois même à dose homéopathique-infinitésimale-, moins de 1% du poids total de la peinture) leur donne une propriété supplémentaire et spécifique de l'additif considéré. Ils maintiennent notamment l'homogéinité et la stabilité de la peinture.

Les principaux additifs utilisés sont : les antioxydants, siccatifs, agents de tension, agents dispersants, agents épaississants ou anti-déposants, agents thixotropiques, agents fongicides, agents anti-salissures.

Leur action intervient à toutes les étapes de la fabrication et de l'emploi de la peinture :

- fabrication : agents mouillants, dispersants, antimousses ;
- produit en pot : agents épaississants, antisédiments, antipeaux ;
- formation du feuil : agents de tension, modificateurs de rhéologie, antiflottation...;

- séchage : siccatifs, catalyseurs, agents de coalescence...;
- feuil sec : absorbeurs UV, fongicides...

Ces produits sont le plus souvent connus sous des noms commerciaux derrière lesquels se cachent des préparations spéciales, qui sont un peu comme les 'médicaments de la peinture'; ces additifs existent en grand nombre, ils sont utilisés pour corriger un défaut d'une peinture ou lui communiquer une propriété particulière, nécessitée par sa mise en œuvre ou par l'utilisation de l'objet peint.

On apprécie mieux le rôle irremplaçable de certains additifs dans les peintures modernes à travers ces exemples :

Les siccatifs: Ce sont des additifs qui accélèrent l'oxydation des peintures durcissables à froid par l'oxygène de l'air. Toutes les peintures à base de liant renfermant des huiles oxydables sont additionnées de siccatifs. Ces produits sont des sels métalliques (de cobalt, de plomb, de manganèse, de zirconium, de zinc, etc.) choisis pour leur miscibilité avec les liants gras. Les sels de cobalt ont une activité spécifique qui se caractérise par un durcissement superficiel rapide du film tandis que les siccatifs au plomb agissent surtout en profondeur. Cela explique pourquoi les siccatifs du commerce sont le plus souvent des mélanges de sels métalliques.

Les antipeaux : Ce sont des additifs qui, contrairement aux précédents s'opposent à l'oxydation des peintures siccatives tant que celle-ci n'est pas souhaitable. Leur rôle spécifique est en particulier d'empêcher provisoirement l'action des siccatifs au niveau de la surface de contact air-peinture liquide dans les emballages, et ce, aussi longtemps que ceux-ci sont gardés en stock. Lorsque la peinture est mise en œuvre, les antipeaux disparaissent le plus souvent comme les solvants.

Les agents thixotropants: Ce sont des additifs qui communiquent à la peinture la faculté de prendre une consistance gélatineuse au repos pour redevenir liquide par agitation mécanique. Cette propriété évite le dépôt des pigments et charges denses au fond des emballages; par ailleurs elle permet des applications en forte épaisseur sans coulures sur surfaces verticales.

Les agents d'étalement : Ces additifs appelés aussi agents de tension sont actifs au niveau des forces de tension superficielle qui se développent pendant la formation du film ; ils

combattent de ce fait les défauts de surface des peintures telles que stries, cratères, peau d'orange, etc.

Les antisilicones : Ce sont des agents d'étalements qui remédient à la formation des cratères caractéristiques de la pollution des surfaces par des poussières siliconées.

Dans le domaine de la protection, il existe des produits industriels qui ne renferment pas les trois éléments constitutifs connus. Dans ce cas, ce ne sont pas des peintures au sens propre du terme.

Exemples:

- 1. Si le produit ne renferme pas de pigment, le film sera transparent (même s'il est coloré par une matière colorante dissoute) dans ce cas nous sommes en présence d'un vernis. Les vernis sont utilisés en carrosserie comme ultime couche de finition pour donner au véhicule un plus grand brillant superficiel et aussi pour protéger certaines peintures à effet métallisé dont la pigmentation est, de par sa nature particulière, relativement fragile aux intempéries.
- 2. Si le produit ne renferme pas de solvant, il peut se présenter sous plusieurs aspects :
 - a. Sous forme de poudre colorée, applicable uniquement par certains procédés industriels incompatibles avec le travail de carrosserie ;
 - b. Sous forme de pâte plastique applicable par étendage mécanique à l'aide d'une lame d'acier ou de caoutchouc; c'est le cas des mastics à reboucher à base de résines de polyesters;
 - c. Sous forme d'enduit épais applicable par la technique du trempé à chaud (plastisols) pour de petites pièces industrielles.

Mis à part le cas du mastic polyester dont la fluidité du liant et l'application locale et manuelle, permet la formulation sans solvant, tous les autres produits pour le travail de carrosserie sont appliqués au pistolet (pneumatique, air-less ou même électrostatique) et nécessitent pour obtenir une bonne pulvérisation sur le support, que la peinture renferme une proportion élevée de solvants.

VII. Les plastifiants

Un plastifiant est un produit chimique dont la tension de vapeur est néégligeable dans les conditions d'utilisation. Le rôle du plastifiant est de conférer à la peinture ou vernis des qualités de souplesse au film, et ce, de manière durable.

Les plastifiants sont utilisés depuis des siècles pour assouplir les matériaux. L'eau, par exemple, joue ce rôle pour assouplir l'argile. Les plastifiants modernes relèvent de ce même principe. Combinés au PVC, les plastifiants lui confèrent des propriétés physiques et technologiques uniques exploitées dans un nombre croissant de produits qui améliorent notre confort au quotidien.

Les phtalates constituent la plus grande famille de plastifiants, ils représentent plus de 80% des 6 millions de tonnes de plastifiants utilisés chaque année dans le monde. D'une grande diversité, les phtalates sont divisés en trois sous-groupes dont seuls les deux plus importants, les phtalates courts et les phtalates longs, sont des plastifiants. Ces types de plastifiants recouvrent des propriétés scientifiques et des applications pratiques très différentes.

- Les phtalates très courts qui ne sont ni des plastifiants ni considérés comme reprotoxiques ;
- Les phtalates courts qui sont des plastifiants considérés comme reprotoxiques ;
- Les phtalates longs qui sont des plastifiants non considérés comme reprotoxiques.

Parmi tous les plastifiants, les phtalates longs sont les plus utilisés. Ils constituent plus de 80% des phtalates utilisés en Europe. Les phtalates courts constituent moins de 13% des phtalates utilisés en Europe. Ce chiffre connaît une baisse continue depuis plus de 10 ans.

Si les phtalates sont principalement employés pour produire du PVC souple, il s'agit de plastifiants polyvalents. Certains phtalates courts sont ainsi utilisés dans les produits en caoutchouc (BBP), les peintures (DBP, DIBP), les encres d'impression (DIBP, BBP), les adhésifs (DIBP) et les mastics d'étanchéité (BBP et DIBP).

- Phtatale de dibutyle (DBP)

Le phtalate de dibutyle (DBP) est utilisé dans une large gamme de produits d'usage courant, tels que des matières plastiques, peintures, encres et cosmétiques. Son usage très généralisé a soulevé des inquiétudes sur la sécurité de ce composé.

Le DBP est principalement utilisé comme plastifiant dans le PVC utilisé pour fabriquer des films plastiques, revêtements de sol, toitures, revêtements muraux, des tuyaux souples, tubes, cables, semelles de chaussure, des protections de bas de caisse pour les voitures et des mastics. Le DBP est également utilisé dans des produits sans PVC, y compris des adhésifs, mastics, peintures, encres d'imprimantes, lubrifiants, vernis à ongles et parfums, de même que dans des bombes aérosols, où il assure la suspension des corps solides et la prévention de la formation de mousse.

- *Di-isobutyl phthalate (DIBP)*

Le DIBP est un phtalate et un additif utilisé pour accroître la flexibilité et la souplesse des plastiques (plastifiant), souvent en combinaison avec d'autres phtalates. Il est utilisé dans les plastiques en nitrocellulose, les vernis à ongles, les matériaux explosifs ou encore dans la fabrication de laque.

Le DIBP n'a pas encore été évalué au niveau européen et n'est sujet à aucune interdiction au niveau de l'UE.

Dans la mesure où le DIBP a des propriétés d'application très similaires au DBP, qui est interdit dans les jouets et les articles de puériculture ainsi que dans les cosmétiques, il peut servir de substitut, par exemple dans les PVC, les peintures, les encres d'imprimerie et les adhésifs.

Chapitre III Fabrication des peintures

I. Introduction

La fabrication industrielle des peintures consiste à réaliser en atelier de production, les formules mises au point sur quelques kilogrammes dans un laboratoire d'étude, et ce à l'aide d'un matériel approprié aux tonnages à fournir.

Pratiquement, il s'agit de mélanger très intimement et par quantités importantes :

- du liant (mélange de résines) ;
- des pigments (accompagnés ou non de charges);
- des solvants.

Pour obtenir finalement la peinture liquide homogène prête à être conditionnée dans les emballages qui serviront à la faire parvenir sur les lieux de sa mise en œuvre.

C'est la réalisation de l'incorporation aussi parfaite que possible des éléments pulvérulents divers dans le liant composé, le tout dispersé dans un mélange de solvants appropriés, qui est l'opération essentielle de la fabrication ; cette opération est improprement appelée broyage. En réalité il ne s'agit pas de réduire mécaniquement sur des machines spéciales les dimensions des particules de pigments ou de charges mais de réaliser une dispersion aussi totale que possible des grains élémentaires de poudres impalpables dans un milieu fluide appelé vernis. Ce vernis est du liant préalablement obtenu par mise en solution des résines dans des solvants. L'opération dite de broyage est donc théoriquement terminée lorsque chaque particule élémentaire, si ténue (fine) soit-elle, est individuellement enrobée dans ce vernis.

Les peintures ne nécessitent pas obligatoirement un degré de broyage aussi poussé ; cela dépend de leur destination : peintures de sous-couche grossièrement ou moyennement broyées, laques de finition finement broyées.

Les poudres, à l'extrême degré de finesse que sont les pigments, ont leurs grains qui se rassemblent en agrégats sous l'influence de forces diverses généralement de nature électrostatique. Ces agrégats d'un ordre de grandeur d'une centaine de grains élémentaires sont pratiquement très difficiles à détruire ; d'où l'origine de l'expression de broyage.

En outre, les poudres pigmentaires sont conditionnées en unités de livraison importantes : sacs de 25 à 50 kg ; leur transport provoque un certain compactage d'où la

formation d'agglomérats de plusieurs milliers de grains qu'il est relativement plus facile de réduire que les agrégats.

II. <u>Caractéristiques des installations de production des peintures et des vernis</u>

Les incidences sur l'environnement sont analysées sur base des étapes du processus de production des peintures et des vernis. Les principales étapes sont les suivantes :

II.1. Stockage et manutention des matières premières

Les matières premières sont en général acheminées par camion vu la diversité des matières utilisées. Les matières premières solides sont stockées soit en petits conditionnements (sacs), soit en vrac dans des silos. Les matières liquides en petites quantités sont conditionnées dans des bidons, tandis que les grandes quantités dans des tanks (réservoirs).

Vu l'utilisation importante de produits liquides et volatils, les conditions de stockage et de manutention doivent être étudiées en détail.

L'acheminement des matières solides vers les cuves de préparation s'effectue via des bandes transporteuses ou des systèmes pneumatiques. Par contre, les matières liquides sont pompées (à l'aide de pompes antidéflagrantes pour les liquides inflammables).

II.2. Préparation des matières premières

Les matières premières peuvent faire l'objet d'un prétraitement tel que par exemple :

- une pré-dispersion ;
- un pré-mélange ou une pré-dissolution ;
- un traitement granulométrique (broyage d'agglomérats de pigments);
- une préparation des pigments sous forme de poudre ou enrobés de vernis.

La préparation des pigments sous forme de poudre sèche consiste à filtrer la suspension de base des synthèses et récupérer les pigments sous forme d'agrégats (par exemple par filtration) et de les sécher, les broyer par la suite. La préparation des pigments sous forme d'enrobé dans un vernis ou sous forme de flushs, l'eau qui enrobe les pigments dans ce cas est remplacée par un vernis sous vide et à température élevée.

II.3. Mise en œuvre des matières premières

On peut distinguer deux grandes familles de procédés qui peuvent être présents conjointement:

- Les procédés faisant intervenir une réaction chimique (polymérisation),
- Les procédés basés sur des propriétés physico-chimiques.

Le processus se déroule généralement dans des réacteurs munis d'agitateurs, avec la possibilité d'introduire un gaz inerte. Il peut être réalisé par batch (groupe, lot) ou en continu.

Lorsqu'une réaction chimique est mise en œuvre, les conditions de température et de pression sont préalablement fixées. Les réacteurs sont parfois équipés d'une colonne de distillation d'un condenseur tubulaire et d'un séparateur d'eau ainsi que d'un système de circulation d'un gaz inerte.

Dans le cas de processus faisant intervenir des réactions exothermiques, un refroidissement est nécessaire afin de réguler la température ; dans le cas de réactions endothermiques, un apport de chaleur est nécessaire.

II.4. Post-traitement

Les peintures et vernis sont des produits pouvant faire l'objet de traitements supplémentaires tels que :

- Un complétage (mélange provenant du disperseur des primaires et des phases broyage respectant la formulation) ;
- Un teintage (contrôle de la teinte et des aspects physiques tels que durabilité, finesse, densité, pouvoir couvrant);
- Un refroidissement;
- Une filtration;
- Un broyage (à bille, tri cylindres) pour diminuer la taille des agrégats de pigments.

II.5. Conditionnement et stockage des produits finis

Les peintures et les vernis sont conditionnés en petites quantités (fûts métalliques ou en plastiques, pots,...) ou en vrac (citernes). L'accent est mis sur le conditionnement et les stockages afin de limiter les risques d'épanchements sur le sol.

III. Procédé de fabrication

Fabriquer une peinture ou une encre consiste à disperser les matières pulvérulentes dans une solution ou une dispersion de résine. C'est parfois le même processus qui est utilisé dans la fabrication des colles et adhésifs qui contiennent des charges minérales. Le processus peut se schématiser de la façon suivante :

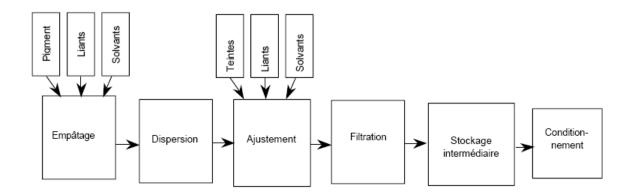


Figure III.1: Processus de fabrication des peintures.

La fabrication de peinture peut être classifiée comme traitement par lots et impliquant généralement le mélange de résines, de colorants, des solvants, et d'additifs. On distingue deux grands groupes de procédés de fabrication des peintures. Il s'agit des procédés à bases de solvants organiques basés sur la dissolution des matières dans le solvant, et des procédés à base d'eau qui impliquent une dispersion de polymère dans la phase aqueuse.

La fabrication traditionnelle de peinture et d'encre se compose de quatre processus principaux:

III.1. Préassemblage et prémélange

Les matières premières liquides sont assemblées et puis mélangées dans des récipients pour former un mélange visqueux auquel des colorants sont ajoutés.

Pour **les peintures à base de solvant**, les matières premières se composent de résines, de solvants organiques, de plastifiants, de colorants secs, et d'unités d'extension de colorant.

Pour **les peintures à base d'eau** les matières premières incluent l'eau, l'ammoniaque, le dispersant, le colorant, et les unités d'extension de colorant.

Il est clair que la différence majeure entre les deux procédés réside dans l'utilisation de solvant ou d'eau.

III.2. Broyage, meulage et dispersion des pigments

Cette étape implique l'incorporation du pigment dans la peinture afin de permettre la dispersion des particules. Elle se déroule en trois phases dont, l'humectation le meulage et la dispersion.

III.3. Mélange et finition du produit

Des spécifications du produit final telles que la couleur, la viscosité, et d'autres caractéristiques liées à l'enduit sont réalisées dans l'étape de finition du produit. Ce processus comprend normalement l'amincissement, la mise de l'enduit et le mélange. La plupart des solvants, des teintes, et des nuances sont ajoutées lors de cette étape.

Les peintures à base de solvants impliquent l'ajout de diverses combinaisons de colorants, solvants organiques, et de résines.

Pour les peintures à base d'eau, un conservateur, un agent anti-mousse, une émulsion polyvinylique d'acétate et de l'eau sont ajoutés dans cette étape du processus de fabrication.

III.4. Remplissage et emballage du produit

Pendant l'étape de remplissage, la filtration est effectuée pour enlever les impuretés et pour attraper les petites particules des milieux de meulage. Les peintures peuvent être filtrées par une multitude de moyens et l'utilisation finale du produit détermine le type de filtration. Certains produits exigent seulement un filtre à manches de tissu et d'autres produits exigent un équipement de filtration tel que des tamis ou des passoires.

IV. Consommation d'eau

Les industries de production des peintures utilisent principalement l'eau comme composant à intégrer dans le processus et dans les produits, comme moyen de refroidissement, de condensation et de production de vapeur.

V. Nature et origine des rejets

Les nuisances liées à la fabrication de peinture proviennent surtout des Composés Organiques Volatils (COV). Cela est dû à la nature des constituants (liant, solvant...). La figure ci après reprend les différentes étapes de production en précisant les types d'émissions de polluants pour chaque étape.

Les principaux rejets de l'industrie de fabrication de la peinture sont par ordre d'importance :

- Produits périmés ou retournés par les clients ;
- Restes de pigments inorganiques dans les emballages et poussières collectées au niveau des filtres à manche ;
- Déversement accidentels et lots ne répondant pas aux spécifications ;
- Cartouches de filtres ;
- Rejets de lavage des équipements.

La nature et le volume des rejets de lavage des équipements, dépendent du type de peinture fabriquée :

- Peinture à l'huile

Le lavage se fait avec un solvant. L'effluent de lavage est soit réutilisé dans d'autres opérations de lavage soit réintégré dans la formulation de la peinture ou bien traité par distillation pour en récupérer les solvants.

- Peinture à l'eau

Le lavage se fait avec de l'eau. La quantité d'eau de lavage dépend de la taille de l'équipement et de la pression de travail, plus celle-ci est élevée, plus le volume d'eau utilisé est faible.

Tableau III.1 : Aperçu non exhaustif des matières premières les plus souvent rencontrées et leur impact potentiel sur l'environnement.

Composant	Produit	Emissions dans l'air	Emissions dans l'eau	Déchets
Liants	Résines cellulosiques Huiles Résines alkydes Résines acryliques Résines vinyliques Résines époxydes Résines polyuréthanes Caoutchouc chlorés Résines bitumeuses Résines aminoplastes Résines phénoliques Résines polyesters Résines polyéthers Résines silicones Résines d'hydrocarbure	Emissions de monomères volatils (COV)	Monomères	Liants non conformes Résines non polymérisées
Durcisseurs	Polyisocyanates Polyamines Polyamides Polyaminoamides Alcoxyaminoplastes Acrylamides		Emission de composés organiques	Durcisseurs hors normes
Pigments	Pigments minéraux métalliques (oxydes métalliques, métaux, complexes métalliques,) Pigments organiques (dérivés de phtalocyanine, dérivés azoïques, dérivés de thioindigo, d'anthraquinone, de pérylène, quinacridone, noir de carbone	Poussières	Métaux lourds Composés organiques	Pigments hors normes
Charges minérales	Carbonates Sulfates Silice Silicates Alumines	Poussières	Métaux Matières en suspension	Charges hors normes
Solvants	Hydrocarbures aliphatiques Hydrocarbures terpéniques Hydrocarbures aromatiques Hydrocarbures chlorés Alcools Ethers-oxydes Cétones	Emissions de COV Emissions de solvants chlorés Odeurs	Emission de composés organiques	Solvants usagés
Plastifiants	L'eau Esters lourds de mono ou diacide Esters phosphoriques		Acides organiques Composés organiques	Plastifiants hors normes

Chapitre IV Processus de séchage et de réticulation

I. Introduction

Tout produit du type peinture existe sous deux états :

- Etat initial où le produit fabriqué et conditionné, se présente dans des emballages sous forme d'un liquide plus ou moins épais,
- Etat final où, le produit, après sa mise en œuvre, se retrouve sous forme d'une pellicule adhérente sur un support qu'elle protège et décore.

Ce passage de l'état liquide prêt à l'emploi à l'état solide pelliculaire est généralement appelé séchage ou durcissement. Le nom 'séchage' consacré par l'usage est souvent un terme impropre pour désigner l'ensemble des processus physiques et chimiques qui font passer le revêtement de l'état liquide à l'état solide. Puisque la protection d'un support et sa décoration, en un mot la finition de l'objet peint, est le résultat de la formation d'un film à sa surface, le mot filmification sera préférentiellement utilisé.

La filmification des peintures repose sur quatre mécanismes principaux. On distingue généralement le séchage physique ne faisant intervenir aucune modification chimique des molécules du liant et le séchage chimique, souvent précédé d'une phase d'évaporation des constituants volatils où une réaction chimique assure la formation d'un réseau macromoléculaire tridimensionnel qui apportera au revêtement les propriétés de cohésion, d'adhésion et de résistances mécanique et chimique.

II. Séchage physique

Un certain nombre de peintures durcissent aussitôt après l'application du fait de la simple évaporation des solvants dans l'atmosphère; dans ce cas, la filmification est un séchage vrai, il s'agit d'un phénomène physique simple. Ce type de filmification, le plus simple, n'est possible qu'avec certains liants dont les résines sont naturellement filmogènes.

II.1. Résines en solution

Le départ des diluants ou des solvants vrais, laisse les molécules enchevêtrées (embrouillées), les liaisons intermoléculaires assurant la cohésion de l'ensemble. La maîtrise du départ des solvants après application de la peinture est essentielle pour les propriétés du feuil de peinture :

- La vitesse ne doit pas être trop grande, ce qui produirait des défauts d'aspect et de structure de la pellicule (bulles, piqûres...),
- L'ordre de départ des constituants est essentiel : ce sont les solvants vrais qui doivent être éliminés en dernier ; ce qui explique pourquoi il faut éviter d'utiliser d'autres produits que ceux préconisés par le fabricant pour ajuster la viscosité au moment de l'emploi au risque de déséquilibrer le mélange des composants volatils conduisant à des vitesses de séchage inadéquates, à des défauts d'aspect, voire à des précipitations de liant.

Si la peinture sèche uniquement par processus physique, les molécules de liant dans le feuil sec sont les mêmes que celles de la peinture liquide. Or, pour obtenir des solubilités et des viscosités compatibles avec des extraits secs acceptables, on ne peut employer que des masses moléculaires petites ou moyennes. Cela a des conséquences sur les propriétés du film après séchage, notamment au point de vue de la souplesse. Il est souvent nécessaire de plastifier de tels liants. En outre, le film reste sensible aux solvants susceptibles de remettre le liant en solution. Ce type de peinture ne devra donc jamais être utilisé s'il y a des risques de contacts avec des solvants agressifs.

Les principaux liants séchant par évaporation sont les dérivés de la cellulose (nitrocellulose, éthylcellulose, acétobutyrate), les dérivés du caoutchouc, les résines vinyliques et acryliques ; et bien d'autres produits utilisables en mélange avec les précédents tels : les résines artificielles obtenues à partir de la colophane naturelle.

Les peintures formulées à partir de ces liants (ou de leurs mélanges) semblent donc à première vue très commodes à mettre en œuvre puisqu'il suffit pour les utilisateurs de les diluer suffisamment pour permettre leur bonne pulvérisation au pistolet pneumatique, puis d'attendre l'évaporation des solvants. Elles ne nécessitent qu'un matériel classique et leur durcissement est non seulement rapide mais aussi gratuit.

Une étude plus approfondie de ce type de peinture nous permet de déceler très rapidement les défauts qui leur sont imputables et qui ne sont en fait que la contre partie de leur caractère filmogène.

- a. La constitution chimique très élaborée de ces liants a pour conséquence leur faible solubilité, c'est-à-dire que pour amener les résines sous forme de vernis il faut beaucoup de solvants qui devront être très actifs et comme tels seront aussi des solvants d'un prix élevé. Il en est de même pour les diluants de ces peintures qui devront leur être mélangés à volume égal. L'application des peintures à simple séchage à l'air est générateur d'un gaspillage de solvants et ce d'autant plus, que le résidu sec très peu élevé conduit à un film d'une épaisseur insuffisante pour constituer à lui seul un revêtement couvrant et protecteur; plusieurs applications successives sont donc nécessaires, chacune espacée par la durée du séchage entre couches. La constitution d'une finition en laque de cette nature est donc en définitive couteuse en matière, en temps et aussi en main-d'œuvre.
- b. De même la constitution chimique de ces liants est responsable du fait qu'ils n'acceptent que peu de pigment sous peine de donner des films d'un brillant médiocre, incompatible avec le caractère esthétique d'une laque de carrosserie. Aussi ces revêtements doivent-ils le plus souvent, subir une opération de finissage (polissage et surtout lustrage) pour donner à leur surface l'éclat désiré.

C'est là encore une perte de temps et de main-d'œuvre.

c. Enfin les films donnés par les liants directement filmogènes sont réversibles parce qu'ils restent toujours susceptibles d'être redissous par leurs solvants. Si cette propriété est favorable à l'adhérence des couches successives par détrempe (délayer, mouiller) superficielle il n'en reste pas moins que la résistance chimique du revêtement final est très limitée et résiste mal à l'attaque des divers ingrédients susceptibles d'être à son contact. Sa résistance à l'agressivité de l'air humide et des agents de pollution divers est également très modeste, ce qui se traduit par une perte de brillant qu'il faut alors rattraper par un nouveau lustrage.

Ces inconvénients correspondent bien aux défauts que l'on reproche aux laques de finition cellulosiques et c'est la raison de leur désaffection (perte d'intérêt) par la plupart des utilisateurs de peinture en carrosserie automobile.

Ces défauts se retrouvent mais à un degré moindre dans les laques à l'air dont le liant est de nature acrylique ; ces finitions sont non jaunissantes et ont un brillant de surface qui ne nécessite pas toujours un lustrage, mais elles sont attaquées par les carburants et leurs propriétés mécaniques, notamment la dureté superficielle, sont trop variables avec la température des régions où peut se déplacer un véhicule.

Ce qui est un défaut pour des couches de finition peut devenir qualité pour des peintures de sous-couche et notamment les peintures primaires.

C'est ainsi que la rapidité de séchage et la relative minceur des films sont favorables à la réalisation de la couche d'adhérence sur métal nu ou d'une couche isolante sur vieux fonds difficiles : la grande vitesse de séchage permet la poursuite du travail sans perte de temps tandis que le film mince, adhérent et souple n'alourdit pas inconsidérément le revêtement total.

C'est la raison pour laquelle la plupart des primaires pour métaux ou les isolants utilisés en carrosserie réparatrice sont des peintures à base de liant vinylique.

II.2. Résines en émulsion

Le polymère du liant se trouve sous forme d'une dispersion aqueuse de particules de polymères de taille très fine (de $0,1\mu m$ à quelques μm), totalement insolubles dans le milieu de dispersion. La viscosité n'est plus déterminée par la masse moléculaire du liant qui peut donc être très élevée.

Après évaporation de l'eau et si la température est supérieure à la Température Minimale de Filmification (TMF), les particules de polymères viennent au contact et fusionnent par un processus de coalescence (formation de gouttes à partir de gouttelettes en suspension) sous l'action de forces capillaires. On peut régler la TMF par incorporation d'agents de coalescence qui sont des solvants à évaporation lente et qui agissent par plastification temporaire des particules de polymères.

Les masses moléculaires élevées de ces liants apportent des propriétés de souplesse bien plus grandes qu'avec les liants en solution séchant par simple évaporation. La résistance aux solvants est améliorée. Ce type de liant a trouvé un très large emploi dans le bâtiment, précisément grâce à cette souplesse qui permet de supporter les déformations du support (microfissures), l'absence de solvants organiques et la facilité de nettoyage à l'eau des instruments d'application.

Les principales résines présentées ou émulsion sont des copolymères acryliques et des copolymères vinyliques, mais beaucoup d'autres liants peuvent être émulsionnés dans l'eau et conduire à des feuils par coalescence : alkydes, esters de résines époxydiques, polyuréthannes, huiles, standolies (huiles végétales portées à très haute température sous vide. En fonction du temps de passage dans le réacteur, la viscosité sera plus ou moins élevée...).

III. Séchage par réaction chimique

Dans ce cas le passage de l'état liquide à l'état solide se fait par départ des constituants volatils suivi d'une réaction de réticulation ou pontage entre chaînes, conduisant à des macromolécules tridimensionnelles dont les propriétés sont radicalement différentes de celles des molécules initiales des liants.

Pour les applications de type industriel, on voit se développer des émulsions réticulables qui combinent au séchage physique par coalescence une réaction chimique ultérieure de réticulation renforçant la résistance chimique et la résistance aux solvants des peintures ainsi appliquées.

III.1. Oxydopolymérisation

C'est le processus de durcissement des huiles siccatives, des alkydes et des autres liants contenant des acides gras instaurés et dits à *séchage air* (esters de résines époxydiques, vernis oléorésineux...).

Le processus chimique mis en jeu est complexe et fait intervenir la réactivité des liaisons insaturées de la chaîne des acides gras présents dans les molécules de liant. C'est une réaction spontanée lorsque le liant en pellicule mince est en contact avec l'oxygène de l'air. Elle est d'autant plus rapide que les chaînes sont plus insaturées, mais il est nécessaire de la catalyser pour atteindre des temps de séchage raisonnables. Cs catalyseurs appelés siccatifs sont généralement des mélanges de sels d'acides organiques de métaux (plomb, cobalt, manganèse, cérium, zirconium).

Ce processus ne nécessite aucun apport extérieur d'énergie et conduit à des revêtements souples, résistants, brillants. On peut donc utiliser les liants séchant par oxydopolymérisation sur des objets ou des structures qu'il est impossible d'étuver. Comme la réaction conduit à une réticulation du liant, celui-ci perd sa solubilité dans les solvants mais il

pourra néanmoins gonfler sous l'action de solvants puissants (principe des décapants à base de chlorure de méthylène).

Le phénomène d'oxydopolymérisation ne se termine pas une fois le feuil durci ; il se poursuit dans le temps, à vitesse faible certes, mais non nulle. Les réactions ont pour effet de provoquer un vieillissement du film qui perd progressivement ses propriétés initiales de souplesse et de brillant pour devenir dur, cassant et mat. Ce processus très lent est impossible à bloquer et il est indispensable de prévoir des réfections régulières de tels revêtements.

Même catalysées, les phénomènes de séchage par oxydopolymérisation sont trop lents pour des applications industrielles sur chaîne. Il faut en effet attendre plusieurs heures entre couches (entre 4 et 24), si on ne veut pas détremper le produit déjà appliqué par la peinture liquide. Si on souhaite des revêtements résistants aux diverses agressions et réticulant vite, il faudra mettre en œuvre des réactions plus rapides.

Plusieurs mécanismes sur l'autoxydation d'hydrocarbures et des lipides ont été proposés mais le modèle cinétique classique développé par Bolland et Bateman est le plus amplement utilisé. Les étapes d'autoxydation décrites précédemment peuvent être représentées par ce modèle.

Amorçage:

$$RH \xrightarrow{k_i} radicaux \ libres, R., ROO., RO., HO.$$

Propagation:

$$R \cdot + O_2 \xrightarrow{k_{p1}} ROO \cdot$$

$$ROO \cdot + RH \xrightarrow{K_{p2}} ROOH + R \cdot$$

Terminaison:

$$2R \cdot \xrightarrow{K_{t1}} R - R$$

$$RO \cdot + R \cdot \xrightarrow{K_{t2}} ROR$$

$$ROO \cdot + R \cdot \xrightarrow{K_{t3}} ROOR$$

Le substrat est représenté par RH, où R est un hydrocarbure ayant un atome d'hydrogène labile H. Les constantes de vitesse des réactions d'initiation, de propagation et de terminaison sont représentées respectivement par k_i , k_p et k_t .

III.2. Polycondensation

Sous l'action de la chaleur, on peut déclencher une réaction chimique entre deux groupements réactifs qui vont créer une liaison avec élimination d'une petite molécule (eau, alcool, etc...). Cette réaction ne se produit qu'à chaud, donc la peinture peut être conservée fluide jusqu'à son application. En revanche, sous l'action d'un étuvage, elle sera rapide et complète et conduira à un produit qui n'évoluera plus selon ce processus après retour à température ambiante. Donc, contrairement aux peintures séchant par oxydopolymérisation, la réaction de polycondensation ne produira pas un vieillissement du feuil. Celui-ci conservera ses propriétés si aucune autre agression ne vient modifier les molécules de liant.

La réaction de condensation la plus simple est la réaction d'estérification :

$$R \rightarrow OH + HO-R' \rightarrow R \rightarrow OR' + H_2O$$

On mélange des liants compatibles à fonction acide et à fonction alcool, ou on part de molécules portant simultanément les deux groupements fonctionnels pour qu'à chaud se produise, en présence éventuelle de catalyseurs, la réaction conduisant à des résines réticulées (résines polyesters, acryliques...).

Les réactions de polycondensation ne sont pas limitées aux fonctions acides et alcool. On rencontre fréquemment des réactions avec élimination d'eau entre groupements hydroxyméthylés et des hydroxyles ; c'est le cas des résines aminoplastes et phénoplastes, réagissant avec des polymères hydroxylés :

$$R_{NOH} + R'-OH \longrightarrow R_{NOR'} + H_2O$$

On peut également éliminer une molécule de formol entre un éther et un hydroxyle (réaction des aminoplastes) :

$$R_{NOCH_3} + R'-OH \longrightarrow R_{NOCH_3} + HCHO + H_2O$$

Soit encore une molécule de formol entre deux hydroxyméthyles :

$$HO \nearrow R$$
 + $HO \nearrow R'$ \longrightarrow $R \nearrow R'$ + $HCHO$ + H_2O

(réaction des aminoplastes et des phénoplastes).

A l'heure actuelle, la plupart des peintures industrielles étuvées réticulent par réaction de condensation. Les agents assurant la réticulation sont souvent des résines aminoplastes et phénoplastes.

Selon la nature de la liaison chimique formée, on a des résistances chimiques différentes; ainsi les liaisons ester restent sensibles à l'hydrolyse et les peintures correspondantes ne peuvent pas être utilisées en milieu alcalin ou fortement acide. Les liaisons éther sont par contre beaucoup plus résistantes aux attaques chimiques.

III.3. Polyaddition

Il existe des groupements chimiques susceptibles de réagir dès la température ambiante avec des composés à hydrogènes mobiles sans élimination de petites molécules. Les principaux groupes fonctionnels correspondants sont les époxydes ou oxirannes et les isocyanates.

Epoxydes:

Isocyanates:

$$R-N=C=O$$
 + $H-R'$ $R \setminus R'$

La vitesse de la réaction varie considérablement selon la nature des partenaires, leur structure, la présence éventuelle de catalyseurs (amines tertiaires pour les époxydiques, amines tertiaires ou dérivés de l'étain pour les polyuréthannes), mais elle est en général suffisante pour interdire, la réalisation de formules complètes dont la stabilité soit compatible avec des délais de commercialisation normaux. On est donc obligé de présenter de telles peintures dans deux emballages, chacun contenant l'un des réactifs qui sont mélangés juste avant l'emploi. En jouant sur la formulation, on peut trouver un compromis entre ces deux exigences contradictoires : rapidité de la réaction et durée de vie en pot du produit après mélange.

La difficulté de mise en œuvre des produits à deux composants, résines époxydiques et polyuréthannes, n'a pas empêché leur développement car les propriétés de revêtement obtenues sont particulièrement intéressantes : résistance chimique, adhésion, souplesse, dureté et surtout très grande latitude de formulation par le jeu simultané sur la nature chimique et la structure des deux partenaires réactionnels.

Ce sont les produits qui permettent de conjuguer les avantages des peintures à séchage air à ceux des peintures séchant par étuvage : application à température ambiante sur des subjectiles impossibles à étuver parce que sensibles à la chaleur, fixes ou trop volumineux et revêtement fortement réticulé donc très résistant aux agressions diverses.

La réaction de polyaddition peut bien sûr se faire à chaud, ce qui permet alors d'accélérer le processus et d'utiliser des systèmes moins réactifs (isocyanates aliphatiques, par exemple) mais intéressants pour leurs propriétés (résistances chimique et mécanique).

III.4. Polymérisation radicalaire

Ce processus de polymérisation largement répandu dans la fabrication des matières plastiques techniques (polyoléfines, polyvinyles...) présente des particularités qui ont rendu son introduction dans les peintures assez délicate. En effet, une fois déclenchée, la réaction est rapide et on ne peut la lancer que peu de temps avant l'emploi. D'autres part, les radicaux libres indispensables à la réaction sont fortement inhibés par l'oxygène atmosphérique, ce qui laisse souvent une surface collante et mal polymérisée.

C'est dans le cas des vernis polyesters insaturés pour bois que le problème a été résolu pour la première fois : l'introduction de paraffine soluble dans le vernis avant polymérisation, laisse une mince pellicule qui évite le contact avec l'air et à l'abri de laquelle la réaction peut se poursuivre avec peu d'inhibition.

Dans ce cas, la réaction est déclenchée par des initiateurs radicalaires classiques du type peroxyde. On peut également provoquer une polymérisation radicalaire par voie radiochimique en utilisant soit des rayonnements UV en présence de photo-initiateurs, soit l'action de rayons β (bombardement électronique). Ici encore, l'inhibition peut être suffisamment importante pour nécessiter l'emploi d'atmosphère inerte. La rapidité de la réaction (une fraction de seconde à quelques secondes) et le fait qu'elle se passe à température

ambiante, est un avantage souvent décisif pour des supports fragiles (papier, carton, matières plastiques, bois...).

Les différentes étapes d'une polymérisation radicalaire amorcée par voie photochimique sont décrites ci-dessous :

Amorçage:

$$PA \longrightarrow PA^* \longrightarrow R$$

$$R \cdot + M \longrightarrow RM$$

Propagation:

$$RM_n \longrightarrow RM_{n+1}$$

Terminaison:

$$RM_n + RM_p$$
 Polymère (Processus bimoléculaire: dismutation ou recombinaison)

 RM_n Polymère (Processus monomoléculaire : occlusion)

Le photoamorceur (PA) passe à l'état excité (PA*) sous l'action de la lumière et génère des radicaux amorceurs ($R \cdot$) par coupure ou en réagissant avec un co-amorceur. Ce radical agit sur le monomère (M) et conduit à l'ouverture de la double liaison et à la formation d'un nouveau radical ($RM \cdot$). Ce dernier réagit à son tour avec une nouvelle molécule de monomère et la réaction de polymérisation se propage ainsi par une réaction radicalaire en chaîne. La polymérisation s'achève par un processus de terminaison bimoléculaire ou monomoléculaire quand la viscosité du milieu devient très élevée.

Chapitre V

Préparation des surfaces, choix des systèmes de peinture et procédés d'application

A. PREPARATION DES SURFACES ET CHOIX DES SYSTEMES DE PEINTURE

Il s'agit là de deux aspects d'égale importance pour l'efficacité d'une protection par peinture.

I. Préparation des surfaces

Afin que la peinture garde ses propriétés tout au long de l'utilisation du produit peint, le support doit être préparé. On distinguera la préparation mécanique (ponçage), de la préparation chimique (décapage, dégraissage).

Une préparation adaptée rend la pose de la peinture plus facile, diminue le risque d'erreurs susceptibles d'entrainer plusieurs heures de nettoyage et de plus garantit un travail de qualité et de longue durée.

L'état de la surface préparée avant mise en peinture va déterminer la longévité du revêtement. On peut dire qu'à elle seule, une préparation défectueuse est à l'origine de plus de désordres que l'ensemble des autres raisons. Le traitement de la surface dépend de la nature du subjectile, de son état, de la présence éventuelle de revêtements anciens et de l'objectif attendu de la peinture. Son but est d'assurer que le feuil ne se recouvrira pas de sources potentielles de désordres ultérieurs : zones non adhérentes, poussières, graisses, rouille, produits corrosifs, etc., et que l'adhésion entre peinture et subjectile sera bonne.

Tous les supports recouvrables d'un revêtement peinture sont concernés par un traitement de surface. Chaque support a son traitement de surface approprié. Deux techniques de préparation de surface peuvent être utilisées selon le type de support :

- Le traitement physique ou mécanique.
- Le traitement chimique.

I.1. Les surfaces métalliques

I.1.1. Traitement physique (mécanique)

Le traitement physique ou mécanique est représenté par quatre 4 techniques différentes caractérisées par la nature des abrasifs employés :

- Le grenaillage;
- Le sablage;
- Le microbillage;
- Le ponçage.

Le traitement mécanique permet d'obtenir une surface nettoyée des traces d'oxydes et d'une rugosité améliorant l'adhérence du revêtement peinture.

Les trois premières techniques consistent à projeter sur une surface des particules solides de dureté variable, appelées abrasifs, afin de donner à cette surface une nature et une structure définies.

Deux types d'abrasifs sont utilisés :

- Les abrasifs durs (scorie, quartz, corindon, grenaille de fonte dure ou d'acier) Ces abrasifs sont utilisés pour décalaminer et éliminer la rouille. Ils laissent une surface mate et rugueuse.
- Les abrasifs mous (les granulats de polyamides, de coques de noix, etc.) Ces abrasifs étant plus mous que la surface à traiter, ils ne servent qu'à éliminer les éléments étrangers adhérant sans endommager le support.

Le degré de soin et de rugosité recherché déterminera le choix des abrasifs.

Dans tous les cas, un dégraissage préliminaire est indispensable pour éliminer les huiles et corps gras, afin de ne pas prendre le risque de polluer le type d'abrasif choisi. Un abrasif pollué détruira la qualité du traitement de surface quel que soit le degré de soin et la rugosité choisis (inclusion de corps gras en surface du métal, provoquant des défauts d'adhérence de la peinture).

Le ponçage est employé principalement sur de l'acier galvanisé. Il s'agit d'un ponçage très léger dans le but d'éliminer les pics ou irrégularités de surface dus à la galvanisation.

I.1.2. Traitement chimique

Le traitement chimique est composé de cinq opérations principales :

- le dégraissage ;

- le décapage;
- la conversion;
- la passivation (facultative);
- les rinçages.

I.1.2.1. Le dégraissage

Cette opération a pour mission principale d'éliminer les huiles, les graisses, les poussières et de créer la mouillabilité des supports permettant la continuité et l'homogénéité des traitements ultérieurs.

Il y a trois types de dégraissage :

- dégraissage alcalin ;
- dégraissage acide ;
- dégraissage par solvants.

a/ Dégraissage alcalin : C'est le procédé le plus utilisé en raison de son large spectre de dégraissage et de sa forte capacité à émulsionner les huiles. On distingue deux types de dégraissants alcalins :

- Les dégraissants doux,
- Les dégraissants dérochants.

b/ Dégraissage acide : Le pouvoir dégraissant de ce produit est généralement faible, mais les températures d'utilisation sont basses. Ces produits sont constitués de mélanges d'acides (acide sulfurique, acide phosphorique).

c/ Dégraissage par solvants: Les solvants utilisés sont des hydrocarbures chlorés ou de la famille des hydrocarbures aliphatiques lourds, utilisés soit en phase vapeur soit au trempé.

I.1.2.2. Le décapage

Après avoir parfaitement dégraissé le support, le décapage a pour mission d'éliminer la rouille, la calamine et d'obtenir une surface nue et homogène. Il y a 2 types de décapage :

- Le décapage acide,

- Le décapage alcalin.

a/ Décapage acide : Ce procédé est utilisé pour le décapage de l'acier et met en œuvre des acides du type phosphorique, sulfurique ou chlorhydrique.

b/ Décapage alcalin : Ce procédé est généralement employé sur aluminium. On utilise soit une lessive sodique suivie d'un bain à base d'acide nitrique ou nitro-chromique, soit directement un bain à base d'acide phosphoro-fluorhydrique.

I.1.2.3. <u>La conversion</u>

Cette opération est destinée à constituer à la surface du métal, une mince couche de sels métalliques d'un composé insoluble, parfaitement adhérente. Cette couche peut être composée:

- de phosphates de zinc (phosphatation cristalline) sur l'acier, le zinc ou l'aluminium
- de phosphates et d'oxydes de fer (phosphatation amorphe, de type alcalin) sur l'acier.
- de chromates sur le zinc ou l'aluminium.

I.1.2.4. <u>La passivation (optionnelle)</u>

Le rôle principal de cette opération est de «fixer» la couche de conversion et d'éliminer les dépôts salins actifs pour stabiliser la surface du support vis a vis de la corrosion. Les produits employés sont à base d'acide chromique ou de résines organiques.

I.1.2.5. Le rinçage

Cette opération de traitement est souvent réalisée en cascades. Il est nécessaire de prévoir plusieurs rinçages, un après chacune des étapes précédemment exposées. Leurs missions principales sont d'éliminer tous les résidus provenant du bain qui les précède, afin de ne pas polluer le bain suivant et d'évacuer le film liquide actif qui reste à la surface des pièces. La qualité de l'eau peut être un paramètre important, l'eau de ville peut être utilisée, mais l'eau déminéralisée est recommandée voire parfois indispensable pour le rinçage final.

La mise en œuvre du traitement de surface peut se faire soit par Aspersion soit par Immersion.

L'Aspersion apporte un effet mécanique qui favorise l'élimination des salissures sur les pièces. L'immersion permettra de traiter toutes les surfaces de la pièce et notamment, l'intérieur des tubes.

I.2. Les surfaces en bois

I.2.1. <u>Le ponçage</u>

L'opération de ponçage est une phase primordiale dans le processus de traitement des surfaces et ce, dans plusieurs buts:

- Calibrer les objets à la taille requise
- Eliminer les rayures, les éclats de bois, les marques de crayon, les résidus de colles et les autres défauts de surface.
- Poncer les fibres du bois remontées par l'humidité de la peinture
- Assurer une bonne adhérence entre le revêtement et la surface à traiter
- Pour réduire la consommation de peinture résultant de son absorption par le support lorsque le ponçage est insuffisant ou en cas de remontée de fibres
- L'aspect final dépend pour une large part du soin apporté au ponçage
- Faire ressortir l'esthétique naturelle du bois et de sa structure

I.2.2. <u>Techniques de ponçage</u>

C'est une bande abrasive qui est utilisée à cet effet, elle est constituée d'une bande de papier recouverte de grains abrasifs collés sur la surface. Selon l'utilisation de la bande abrasive, le grain sera de taille différente. Les oxydes d'aluminium, le zirconium et le carbone de silicone sont les plus utilisés. Il existe 10 niveaux de granulométrie (échelle de Mohs). La dureté n° 10 équivaut à la dureté du diamant. Les grains abrasifs sont préalablement polis et ensuite triés. On parle de granulométrie étagée. Ces niveaux dont définis par des numéros à chiffres ronds (40, 60, 80, 100, 120, 150, 180...). Plus le chiffre est élevé plus il y a de grains et plus ils sont fins.

Les papiers de verre sont classifiés en fonction de leur densité : Papier A : 60-80 g/m², papier B : 95-105 g/m², papier C : 114-126 g/m², papier D : 146-158 g/m², papier E : 218-242g/m². Il existe différents types de bandes abrasives ; à grains fins et à gros grains. C'est ce qui détermine le pouvoir polissant de la bande. Ce choix se fera en fonction du type de bois à

poncer. Outre les bandes abrasives, il existe de nombreux types de ponçage : disque, touret, brosse, éponge...

I.2.3. Matériel de ponçage

Les machines les plus couramment utilisées pour le ponçage le long des fibres sont les ponceuses larges (avec rouleau ou à tampon). Pour le ponçage à travers les fibres, on utilise par exemple une ponceuse étroite, à vibrations ou circulaire. Les ponceuses à structures spéciales sont utilisées pour le ponçage des bords et des profils. Il est souvent possible de combiner différentes techniques de ponçage pour obtenir un meilleur résultat.

I.3. Les murs

Poncer un mur est une tâche pas si ardue mais indispensable à un résultat de qualité. Le ponçage d'une surface permet de la rendre lisse et de mieux préparer les murs avant la peinture. Les fissures, trous de clous et crevasses ayant fait l'objet d'un rebouchage doivent absolument être poncés afin d'égaliser et de lisser parfaitement la surface. Pour cela du papier de verre à grain fin est utilisé. Le ponçage permet aussi de décaper les surfaces vernies afin que la peinture adhère mieux.

I.3.1. Les petits ponçages

Voici quelques éléments sur les petits ponçages à effectuer sur un mur :

- Cas des rebouchages pas trop étendus :
 - Le ponçage du mur peut se faire à la main en utilisant impérativement une cale à poncer, de forme rectangulaire pour permettre d'accéder aux angles et de taille proportionnelle à la surface de mur à poncer.
 - Au vu de la quantité de poussière fine produite par le ponçage de l'enduit, il peut être judicieux de s'équiper d'une cale à poncer aspirante reliée à un aspirateur pour ponceuse.
 - Le ponçage de l'enduit de rebouchage se fait impérativement à sec en utilisant un papier à poncer de grain fin (120).
- Dans le cas des rebouchages plutôt étendus, poncer un mur à main nue doit être banni, car le résultat final ne sera qu'approximatif.

I.3.2. Les grands ponçages

Pour poncer une grande surface de mur :

- Les grands ponçages de mur en plâtre ou de murs rebouchés ne sont possibles qu'à l'aide d'une cale à poncer aspirante ou en utilisant une ponceuse girafe.
- Pour un mur crépi, il est indispensable de casser dans un premier temps les pointes les plus hautes de crépi avant d'entamer un ponçage avec une ponceuse à bande (si le crépi n'est pas en plâtre) qui soit obligatoirement une ponceuse aspirante reliée à un aspirateur pour ponceuse.

Remarque : le ponçage de l'enduit de rebouchage ne doit se faire qu'avec les indispensables, masque anti-poussières et lunettes de protection.

II. Sélection des systèmes de peinture

La très grande diversité des systèmes de peinture, conjuguée à la variété des surfaces à peindre et des conditions de service des objets peints, rend délicat le choix d'un système de peinture. Il est exceptionnel que l'ensemble des objectifs fixés à un revêtement puisse être rempli par une seule couche de produit, si on attend protection et effet décoratif.

Les systèmes multicouches permettent, par un choix judicieux, de remplir les exigences souvent contradictoires de bon accrochage sur les subjectiles, de protection et d'aspect esthétique :

- Un primaire ou une impression sert à préparer les fonds, à recevoir la peinture et à promouvoir son adhérence ;
- Les couches intermédiaires assurent la résistance et la protection ;
- La couche de finition apporte l'aspect et la durabilité.

Les points les plus importants à préciser pour spécifier un système de peinture sont :

- Nature de la surface et type de préparation ;
- Nature et intensité des agressions en service normal ;
- Facilité ou difficulté et coût prévisible de l'entretien normal et la remise en état ;
- Durée de vie prévue de l'objet peint ;
- Prix des revêtements appliqués ;

- Mode d'application et coût.

Lorsque plusieurs systèmes sont en compétition, il faut se souvenir que le coût de la peinture ne reflète qu'imparfaitement le prix total du produit fini. Compte tenu de la préparation de surface et de main d'œuvre d'application, le prix de la peinture ne représente souvent que 15% du coût total du système protecteur. L'emploi de produits bon marché de qualité inférieure n'est souvent qu'une fausse économie, qui se traduira soit par des difficultés à l'application, soit par des frais d'entretien ou de rénovation élevés par suite de désordres apparus prématurément.

D'un autre côté, il est inutile de prescrire des systèmes de peinture onéreux, si leurs performances ne sont pas nécessaires.

Les coûts de main d'œuvre peuvent être réduits à l'application, par le choix de systèmes de préparation de surfaces modernes, à rendement élevé, de systèmes de peinture réduisant le nombre de couches nécessaires, de méthodes d'application plus efficaces ou automatiques.

Les coûts d'entretien peuvent être radicalement modifiés selon qu'il s'agit de remettre simplement en état la couche protectrice qui a subi un vieillissement normal, ou qu'il est nécessaire de faire une réfection totale avec mise à nu des fonds, nouvelle préparation de surface avant remise en peinture, parce que le système choisi auparavant n'avait pas rempli efficacement ses fonctions protectrices.

Il est indispensable de se procurer les fiches techniques détaillées du fabricant de peinture pour juger des propriétés et des caractéristiques du produit : nature des liants, extraits secs, concentration pigmentaire volumique, conditions d'application, solvants, diluants, préparation des surfaces à peindre, compatibilité entre couches, résistances mécanique et chimique, entretien, etc.

Les critères de choix dans le cas des peintures sur métal et des peintures pour le bâtiment sont présentés dans le tableau V.1.

Tableau V.1 : Choix des systèmes de peinture.

Subjectile	environnement	Système de peinture	Epaisseur
		<i>P</i> : primaire, <i>I</i> : intermédiaire, <i>F</i> : finition	μm
Acier	rural, peu agressif	P : alkyde au phosphate de zinc	50
		F: 1 ou 2 couches d'alkyde longue en huile	1x40 ou 2x40
Acier		P : alkyde au tétraoxychromate de zinc	40
	industriel, modérément agressif	F: alkyde longue en huile	60
Acier	industriel agressif	P : vinylique en phase solvant-chromate de zinc	50
		<i>I</i> : époxy-polyamide	
		F : époxy-polyamide ou polyuréthanne	40
			40
Acier	industriel très agressif	P : zinc-silicate (minéral ou organique)	75
		<i>I</i> : époxy-polyamide	60
		F : époxy-polyamide ou polyuréthanne	60
Acier		P : zinc-époxyde	40
	marin immergé	<i>I</i> : époxyde-polyamide	50
		F : époxyde-polyamide (ou polyuréthanne)	80
Acier	marin immergé	P : zinc-silicate minéral	50
		<i>I</i> : époxyde-brai	200
		F: époxyde-brai	200
		impression : alkyde longue huile	20
Bois extérieur brillante		F: 1 ou 2 couches d'alkyde longue en huile	1x40 ou 2x40
		impression: dispersion acrylique	15
Bois	extérieur satinée	F: 1 ou 2 couches de dispersion acrylique satinée	1x40 ou 2x40
		impression : alkyde longue huile	20
Bois	Intérieur	F : alkyde longue huile	40
		impression : dispersion acrylique	15
Béton	Extérieur	F: 1 ou 2 couches de dispersion acrylique	1x40 ou 2x40
		Ou	
		impression :acrylique-styrène en phase solvant	15
		F: 1 ou 2 couches acrylique-styrène en phase solvant	1x40 ou 2x40
		impression : époxy-polyamide	15
Sol ciment	Intérieur	F: époxy-polyamide	40
		impression : dispersion acrylique ou vinylique	15
		F: dispersion acrylique ou vinylique satinée ou	30
		mate	
Plâtre	intérieur	Ou	
1 14110		impression : alkyde longue en huile	20
		F : alkyde longue en huile satinée ou brillante	30

III. <u>Peinture sur métal</u>

Si l'objectif principal est la protection contre la corrosion, il importe de définir l'agressivité de l'environnement pour sélectionner le type de système qui comprendra un primaire, une ou plusieurs couches intermédiaires et une finition.

Les primaires doivent :

- assurer l'adhésion du système à la surface, après préparation de celle-ci ;

- empêcher la propagation de la corrosion à partir des défauts de continuité du film de peinture ; cette propriété est obtenue par incorporation de pigments inhibiteurs (chromates, phosphates, poudre de zinc...) ;
- avoir si nécessaire une résistance chimique égale à celle des autres couches du système.

Les primaires à base de résine alkyde ont de bonnes propriétés d'adhésion, mais sont limités en résistance chimique (hydrolyse).

Les primaires époxydiques ont une bonne résistance chimique et une bonne adhésion. Ceux qui peuvent être réticulés à haute température ont les meilleures résistances chimiques. Les primaires à base de résines vinyliques ou de caoutchouc chloré ont une excellente résistance aux attaques chimiques, mais, étant thermoplastiques, sont très sensibles aux solvants.

Les primaires riches en zinc sont largement utilisés sur acier, le zinc métallique assurant une protection cathodique. Ce sont soit des primaires zinc-silicate à liant minéral, soit des produits à liants organiques. Ils sont très employés en tant que primaires d'atelier pour assurer une protection temporaire jusqu'au montage final d'éléments structuraux qui seront alors peints (acier grenaillé –réduit en grains- prépeint).

Le rôle des couches intermédiaires est d'assurer l'épaisseur du système soit pour masquer les irrégularités du support, soit pour apporter un effet barrière à la migration d'espèces chimiques agressives. Enfin, elles doivent assurer une liaison entre primaire et couche de finition.

La finition assure à la fois la première barrière entre l'environnement et le subjectile peint et confère son aspect à l'ensemble. Elle devra donc rester intacte pour jouer son rôle et avoir une résistance suffisante. Tous les types de liants peuvent être utilisés, chacun apportant ses propriétés spécifiques en fonction du cahier des charges.

Des règles simples et évidentes doivent être impérativement respectées pour obtenir les protections recherchées :

- la mise en peinture des surfaces métalliques par le primaire doit se faire le plus tôt possible après la préparation de la surface ;

- un soin particulier doit être apporté aux zones difficiles qui sont souvent les premières à manifester des désordres : arêtes, cordons de soudure, zone de jonction des assemblages rivés ou vissés, etc. ;
- appliquer les épaisseurs recommandées de façon régulière (des couches de couleurs distinctes mettent mieux en évidence les manques ou les défauts d'épaisseur);
- faire toutes les applications en respectant les spécifications du fabricant : temps de séchage entre couches, viscosité, nature des diluants et en tenant compte des conditions climatiques (température, humidité...), en particulier, il ne faut jamais appliquer la peinture sur des surfaces dont la température est proche du point de rosée.

IV. Peinture bâtiment

Il faut distinguer peintures intérieures et extérieures, pour lesquelles les types d'agression sont très différents, notamment insolation, écarts de température et intempéries. Les types de support sont très variés : béton, mortier, brique, parpaings, plâtre, bois, métal...

Sauf les surfaces métalliques, les subjectiles rencontrés en bâtiment sont des supports absorbants ; il est donc indispensable de les recouvrir d'une couche d'impression pour assurer un bon ancrage sur un tel support. Il est souvent nécessaire de préparer les surfaces en rebouchant trous et fissures au moyen d'un enduit approprié ; l'application ne doit se faire que sur des supports dépoussiérés et secs.

Dans ce cas également, la sélection du système de peinture doit tenir compte de la nature de la surface, de son état, de la présence éventuelle d'un revêtement précédent, du mode d'application, de la durabilité et de la résistance souhaitée : lavabilité, résistance à l'abrasion, aux taches pour l'intérieur, résistance aux intempéries, durabilité de l'aspect pour l'extérieur.

IV.1. Peintures intérieures

On emploi largement les alkydes pour tous les types de peintures : brillantes, satinées et mates. Les dispersions acryliques et vinyliques sont de plus en plus utilisées pour les satinées et les mates.

Les autres liants aux performances plus élevées ne sont utilisés que pour les zones où une durabilité particulière est exigée : sols en ciment peint ou parquets.

IV.2. Peintures extérieures

Le subjectile est dans la plupart des cas du béton. Les surfaces à peindre doivent être dépoussiérées, exemptes d'agents de démoulage (huiles) et préparées par rebouchage. Les revêtements sont généralement mats ou satinés et doivent avoir une excellente résistance aux intempéries, sans jaunissement. Ils ont en général une microporosité qui permet à l'eau contenue dans le matériau d'être assez proche de l'équilibre avec le milieu extérieur. Les revêtements trop étanches sur des subjectiles sont sujets à des cloquages et décollements (cas des bétons, bois, plâtres...).

Les principaux liants utilisés sont des copolymères vinyliques ou acryliques en émulsion. Leurs masses élevées leur donnent la souplesse et la durabilité nécessaires. Ils doivent être choisis pour leur résistance à la saponification, s'ils sont appliqués directement sur supports alcalins (béton frais), sinon il faut les isoler par une impression résistant à l'hydrolyse.

Les copolymères acryliques en solution sont également utilisés, car ils permettent une application même par des conditions atmosphériques défavorables qui empêchent la coalescence des films d'émulsion (basse température, humidité relative élevée) et sont plus tolérants sur une préparation médiocre des fonds, où leur pénétration capillaire assure une consolidation des couches superficielles qui manquent de cohésion.

Si le subjectile est du fer ou du bois, les systèmes les plus fréquemment utilisés sont à base de résines alkydes avec des finitions généralement brillantes.

B. PROCEDES D'APPLICATION DES PEINTURES

I. Procédés manuels

I.1. Brosses, pinceaux, rouleaux à main

Les applications à la brosse, au pinceau ou au rouleau sont largement utilisées dans les domaines du bâtiment, des peintures marines et partout où il est difficile, voire impossible, d'installer des appareils de pulvérisation ou autres (manque de force motrice, difficulté d'accès...). Ce sont en outre généralement les outils du particulier.

La qualité des résultats obtenus dépend beaucoup de l'habileté de l'utilisateur. Il ne faut pas non plus négliger le choix de l'outil utilisé et de la rhéologie de la peinture. C'est cette dernière propriété qui gouverne la facilité d'application, l'épaisseur de la couche déposée et son aspect final (tendu et brillant notamment). Il est primordial de l'ajuster selon les indications du fabricant.

Dans le cas des applications au rouleau, le choix de la garniture est important. Celle-ci peut être en peau de mouton, en tissus synthétiques à poils plus ou moins longs, ou en mousses synthétiques.

Les rouleaux à poils longs ont tendance à incorporer de l'air dans le feuil déposé, ce qui peut conduire à des bulles, surtout en cas de séchage rapide, ou encore à des piqûres si les bulles crèvent sans que l'écoulement de la peinture arrive à combler le vide laissé.

Pour les peintures brillantes, on utilisera donc des garnitures à poils courts (quelques millimètres) et un mélange de solvant s'évaporant plus lentement, pour laisser aux forces de tension superficielles le temps d'égaliser la surface avant séchage trop prononcé.

L'application au rouleau est plus rapide, moins fatigante et demande une maind'œuvre moins qualifiée que l'application à la brosse.

II. Procédés par pulvérisation

II.1. Pistolage pneumatique

Ce mode d'application est utilisé dans pratiquement tous les domaines d'emploi des peintures : industrie générale, automobile, bâtiment, anticorrosion, marine...

On distingue le pistolage sous haute pression d'air $[(4 \text{ à } 6) \text{ x } 10^5 \text{ Pa}]$ et le pistolage basse pression $[(1 \text{ à } 5) \text{ x } 10^4 \text{ Pa}]$; l'air comprimé est fourni par un compresseur à piston ou un turbocompresseur, éventuellement à plusieurs étages. La pulvérisation est obtenue dans une buse $(\emptyset 0,8 \text{ à } 2,5 \text{ mm})$ où l'air sous pression provoque la fragmentation très fine de la veine de peinture liquide venue du réservoir. Ce dernier peut être porté par le pistolet ou être constitué par un réservoir sous pression, la peinture allant au pistolet par un tuyau souple. A la sortie de la buse, les gouttelettes forment un jet conique, qui est général aplati par deux jets d'air latéraux orientables.

La manipulation correcte d'un pistolet demande un certain tour de main : il faut le tenir à la distance correcte du subjectile ; une pulvérisation trop rapprochée donne un feuil trop humide avec des risques de coulures ; une distance trop grande conduit à une pulvérisation sèche et à un revêtement granuleux. La pulvérisation doit être régulière, le recouvrement des passages doit être léger.

Il faut régler la pression de l'air en fonction des caractéristiques de la peinture, après avoir ajusté la viscosité de celle-ci. Le contrôle de la viscosité se fait au moyen de coupes d'écoulement [NF T 30-014 Peintures. Détermination de la consistance des vernis, peintures et préparations assimilées].

La pulvérisation provoque un brouillard, il est indispensable d'en protéger l'opérateur, soit par une ventilation adéquate (cabine de pistolage), soit par des mesures de protection individuelles (masques cagoules, combinaisons..). La dispersion de fines particules riches en solvant risquant de créer des atmosphères explosives, il faut éviter de se trouver au-delà des limites inférieures d'explosion. En fait, les vitesses frontales d'air à l'entrée des cabines (0,25 à 0,5 m/s) sont toujours suffisantes ; l'air des cabines est filtré soit sur des filtres secs, soit par un rideau d'eau.

La pulvérisation sous haute pression d'air produit un brouillard fin dont les particules sont véhiculées par l'air de pulvérisation. Les filets d'air qui contournent l'objet à peindre entraînent donc une part importante de la peinture pulvérisée au-delà du subjectile ; les rendements en peinture appliquée sont de l'ordre de 50 à 60%. En réduisant la pression de pulvérisation, on réduit le brouillard en formant des gouttelettes plus grosses, moins sensibles à l'entraînement par l'air de pulvérisation. L'aspect du feuil est toutefois moins bon.

II.2. Pistolage à chaud

Les viscosités permettant une pulvérisation pneumatique efficace sont relativement faibles. Pour une qualité de pulvérisation donnée, l'ajustement de la viscosité peut se faire par adjonction de diluant ou par élévation de température, lorsque la peinture s'y prête. Cette dernière solution permet de pulvériser directement des produits à extrait sec plus élevé qui, après avoir atteint le subjectile à température ambiante, vont se refroidir instantanément, voir leur viscosité augmenter, empêchant ainsi les coulures, même pour des épaisseurs de couche humide élevées (80 à 100 µm).

Les avantages sont multiples :

- réduction de l'emploi de solvants de dilution, donc diminution de la pollution, des risques d'incendie et des défauts du film liés à une présence excessive de solvants (bulles et piqures),
- possibilité d'appliquer en une seule passe des épaisseurs qui, à froid, auraient nécessité plusieurs couches avec un séchage intermédiaire, d'où réduction des temps et des coûts d'application.

Toutes les peintures ne sont pas applicables à chaud, par exemple celles dont la viscosité varie peu avec la température, ou les systèmes à deux composants, trop réactifs (polyuréthannes).

La peinture est réchauffée, soit directement dans le godet du pistolet (godets chauffant), soit au moyen d'un serpentin placé entre le réservoir sous pression et le pistolet. Le réchauffage de la peinture est compatible avec les différents types de pistolage : pneumatique, haute pression sans air, électrostatique.

II.3. Pistolage haute pression sans air

On peut obtenir un rendement d'application de peinture plus élevé en effectuant la pulvérisation sans air comprimé, en opérant sous haute pression. La pulvérisation sans air se fait selon le même principe que la pulvérisation d'un jet d'eau à la sortie d'un tuyau d'arrosage : l'énergie potentielle de pression est transformée dans la buse en énergie cinétique, les filets de peinture portés à très grande vitesse sont instables et se brisent en gouttelettes. Cette formation de particules peut être aidée par la chute brutale de pression, qui

peut provoquer l'évaporation d'une partie des solvants volatils, améliorant ainsi la finesse de la pulvérisation. Dans ce système, la peinture n'est pas transportée par l'air comprimé, mais uniquement par son énergie cinétique. L'effet d'entraînement est réduit et le rendement de l'application amélioré (jusqu'à 30% d'économie de peinture) le jet étant net et sans brouillard perdu au fond de la cabine.

Le pistolage haute pression sans air permet de pulvériser des peintures plus visqueuses que le pistolage pneumatique donc éviter l'emploi de quantités importantes de diluant. Cette technique permet de déposer en une seule passe des couches épaisses (jusqu'à 100 µm) sans risque de coulures, d'autant que les peintures thixotropes se pulvérisent très bien avec ce genre de matériel.

Un avantage très important est le débit élevé permettant de peindre rapidement de grandes surfaces (charpentes, immeubles, etc.).

L'alimentation en peinture se fait sous haute pression 10 à 15 MPa (100 à 150 bar) avec des cas extrêmes pouvant aller jusqu'à 40 MPa (400 bar). Cette mise en pression est faite par des pompes spéciales, souvent pneumatiques, pour opérer sans danger en présence de vapeurs de solvant, ou électriques, qui sont des pompes à membranes très rapides (1500 coups/min), ou plus rarement à piston. Seuls des matériels à sécurité intrinsèque sont utilisés en présence de vapeurs de solvant.

La très grande vitesse de la peinture accroît l'effet abrasif des matières pulvérulentes ; les buses sont donc généralement réalisées en carbure de tungstène ; les diamètres sont plus faibles que pour le pistolage pneumatique (0,18 à 2mm).

Des mesures particulières de sécurité doivent être prises lors du pistolage haute pression :

- Le jet ne doit jamais être dirigé vers les personnes, car son énergie est telle qu'il peut provoquer des accidents ;
- Le démontage ne doit jamais être fait sans avoir ramené tous les circuits à pression normale ;

- Enfin, les écoulements à grande vitesse de fluides non conducteurs provoquent des accumulations de charges électrostatiques; il est donc indispensable de mettre la pompe et la pièce à peindre à terre, pour éviter toute étincelle.

II.4. Pistolage mixte

En combinant une pulvérisation haute pression avec deux jets d'air comprimé latéraux, on combine les avantages du pistolage pneumatique et du pistolage haute pression : débit plus faible permettant de déposer des couches moins épaisses, régularité de la répartition de la peinture dans le cône aplati issu de la buse, possibilité d'utiliser des produit faiblement dilués. Ce type de pistolet commercialisé par la société Kremlin sous la marque déposée *Airmix* permet en peinture industrielle des pulvérisations de bonne qualité avec peu de formation de brouillard de peinture.

II.5. Pulvérisation électrostatique

Cette pulvérisation consiste à charger électriquement les particules de peinture obtenues par un procédé mécanique et à les diriger au moyen d'un champ électrique vers l'objet à peindre mis à terre. C'est un procédé qui peut être manuel, mais aussi entièrement automatique sur des chaînes de mise à peinture.

Installations fixes: la peinture est amenée régulièrement au centre d'un organe de pulvérisation en rotation rapide: bol, disque, cloche; porté à une tension élevée (30 à 70 kV), ce qui nécessite de sévères mesures de protection contre la production d'étincelles ou la possibilité de chocs électriques.

Sous l'action des forces centrifuges et du champ électrique, la peinture est dispersée en fines gouttelettes, en quittant les arêtes de la pièce tournante. Ces gouttelettes sont chargées et suivent les lignes de champ qui vont de l'organe de pulvérisation jusqu'à la pièce à peindre au potentiel zéro. Comme ces lignes de champ courbes et atteignent toute la surface de l'objet, les particules de peinture se déposent même à l'arrière. Une pièce cylindrique peut ainsi être recouverte sur toute sa surface bien que la peinture n'ait qu'une source fixe.

• Installations mobiles: on peut trouver des systèmes portatifs analogues aux installations fixes (pistolet avec bol centrifugeur et tête chargée

électrostatiquement). Afin d'éviter le phénomène cage de *Faraday* et d'augmenter le débit de peinture il a été ensuite crée un matériel combinant le pistolage classique (pneumatique ou haute pression sans air) avec l'électrostatique. L'appareil se présente comme un pistolet classique dont la tête est à 70 à 80 kV de différence de potentiel avec les pièces à peindre. Dans certains appareils c'est le brouillard de pistolage qui est chargé par une pointe (corne) en bout de pistolet. Le rendement inférieur, est compensé par la facilité d'utilisation et le débit plus élevé.

Pour tous ces usages la résistivité de la peinture doit être soigneusement réglée (en fonction du matériel), afin d'éviter toute irrégularité dans la distribution des particules dans le champ.

Ce procédé d'application par pulvérisation est celui dont le rendement est le plus élevé (jusqu'à 90%).

III. Procédés automatiques

III.1. Machines à rouleaux

Les surfaces planes peuvent être mises en peinture grâce à des rouleaux sur lesquels est déposé un film de peinture d'épaisseur uniforme et régulière; l'épaisseur du film est déterminée par l'entrefer réglable entre un rouleau doseur métallique et le rouleau applicateur à surface caoutchoutée. Un rouleau de contre-pression permet l'application de l'objet à peindre contre le rouleau applicateur. En modifiant la géométrie de l'ensemble, on peut varier l'épaisseur déposée qui est très régulière. Contrairement aux applications par pulvérisation, il n'y a pas de perte due au brouillard.

Ce mode d'application est utilisé pour le bois, les panneaux de particules, les matières plastiques, le carton, les tôles métalliques, etc.

Prélaquage de bande (coil coating) : il s'agit de la mise en peinture continue de tôles d'acier ou d'aluminiums laminés présentées en rouleaux et qui, dans la même installation, sont dégraissées, reçoivent un traitement de surface et une application de primaire et de finition sur les deux faces, l'ensemble étant réticulé par passage au four. Les vitesses de défilement atteignent 100m/min. Les temps de séchage sont donc courts et, pour que les réactions soient complètes, on opère la cuisson à très haute température (250 à 300°C).

Les tôles d'acier prélaquées sont utilisées en construction : parements de façades, bardage métallique ; en électroménager, dans l'industrie automobile.

Les tôles d'aluminium prélaquées ont un large emploi dans les caravanes et maisons mobiles, en construction (volets roulants, jalousies) et en emballage.

III.2. Procédés par trempage

III.2.1. Trempé classique

La mise en peinture au trempé est un procédé très simple, qui consiste à immerger l'objet à peindre dans un bain de peinture. Après avoir laissé égoutter l'excédent, il reste à la surface un film de peinture régulier et tendu. Les pertes sont très réduites si le produit égoutté est récupéré et retourné au bain. L'immersion de l'objet à peindre doit se faire avec précaution, en évitant d'introduire de l'air conduisant à des mousses ; l'immersion doit être assez lente pour éviter la formation de coulures et de *draperies*.

La viscosité de la peinture va régler en grande partie l'épaisseur restant après égouttage. Il faut la contrôler régulièrement pour éviter une évolution due à l'évaporation des solvants. Comme cette viscosité est relativement faible, une agitation permanente du bain, généralement par pompage, est nécessaire pour éviter la sédimentation des pigments. La température du bain doit également être bien contrôlée pour éviter des fluctuations néfastes de viscosité.

Le trempage peut se faire à la main pour les petites pièces, mais aussi sur chaîne où, pour des objets volumineux et lourds, la trempe se fait avec des appareils permettant de contrôler les vitesses d'immersion. Après le trempé, les pièces subissent un préséchage à température ambiante, pour éliminer les solvants avant de passer en étuve si nécessaire.

L'inconvénient majeur du trempé est le volume de peinture nécessairement immobilisé dans un bain. Lorsque la peinture contient des quantités importantes de solvants, les risques d'incendie sont aggravés par la grande surface d'évaporation et la quantité de matières combustibles. Ceci explique l'évolution vers des trempés avec des résines hydrosolubles ou vers l'électrodéposition.

III.2.2. Electrodéposition

Les liants pour peinture électrodéposée sont des électrolytes, polyacides ou polybases, dont les fonctions chimiques sont salifiées, rendant la molécule soluble dans un mélange eaucosolvant très riche en eau.

Sous l'action d'un champ électrique, les macromolécules vont se décharger sur la pièce à peindre et s'insolubiliser, entraînant avec elles les pigments et additifs. Par un phénomène d'électro-osmose, l'eau est expulsée de la pellicule, laissant sur l'objet une couche compacte et adhérente de revêtement. Les bains d'électrophorèse ont des extraits secs compris entre 12 et 15%. Après dépôt, les revêtements contiennent environ 80% de solides. Ils sont suffisamment adhérents et cohérents pour pouvoir être rincés par aspersion, afin d'éliminer le film de peinture du bain entraîné lors de l'émersion.

Au fur et à mesure du dépôt, la couche déposée joue le rôle d'isolant électrique, réduisant ainsi la vitesse de dépôt et forçant celui-ci à se faire dans les zones plus difficilement accessibles par les lignes de courant (pouvoir de pénétration dans les corps creux).

Si la résine est anionique donc riche en groupements carboxyliques salifiés par les amines, la peinture se déposera sur la pièce à peindre placée à l'anode (anaphorèse); avec les résines cationiques, riches en fonctions amines ou ammonium quaternaire, le dépôt se fait sur la pièce placée à la cathode (cataphorèse).

En anaphorèse, la décharge des molécules de liant se conjugue à une dissolution anodique du métal, provoquant dans le cas des tôles phosphatées, une réduction des propriétés de protection contre la corrosion. Cet inconvénient n'existe pas en cataphorèse, ce qui explique sa rapide et très large pénétration dans l'industrie automobile pour l'application de primaires anticorrosion.

Les tensions appliquées vont de 100 à 300 V ; les épaisseurs déposées sont de 20 à 40 μm , obtenues en 3 ou 4 minutes d'immersion pour l'anaphorèse. En cataphorèse, des épaisseurs plus faibles (10 à 15 μm) sont suffisantes pour atteindre une protection équivalente à 40 μm de primaire anaphorétique.

Dans les deux cas, la conduite du bain est primordiale pour la qualité du revêtement obtenu :

Contrôle du pH;

- Contrôle de la température ;
- Contrôle de l'extrait sec ;
- Elimination des ions et contre-ions en excès par électrodialyse et ultrafiltration.

III.2.3. Autophorèse

Il s'agit d'un procédé de trempé dans lequel la peinture est suffisamment agressive vis-à-vis du métal à recouvrir pour provoquer sa dissolution. Le polyélecrolyte constituant la résine en présence de cations polyvalents coagule et se dépose sur le métal en un film continu et adhérent de polymère précipité. Ce procédé, développé par la société Amchem, permet d'appliquer sur des supports ferreux des épaisseurs de 25 à 40 µm en 1,5 à 2 minutes. L'épaisseur du revêtement n'est pas fonction du temps d'immersion, puisqu'il isole la surface métallique du milieu agressif. Le pouvoir de pénétration n'est pas limité, comme en électrodéposition, par des effets de cage de Faraday; l'épaisseur est uniforme partout. Cette technique présente malheureusement à l'heure actuelle des défauts au niveau de la souplesse des liants.

III.3. Procédé par aspersion (Flow coat)

Les techniques de trempé peuvent immobiliser des volumes de peintures considérables (plusieurs mètres cubes). La méthode d'aspersion qui consiste à arroser la pièce à peindre avec des jets mous (sans pression) de peinture liquide, réduit considérablement les quantités de produit nécessaires. Comme pour le trempé, la pièce est égouttée et la peinture en excès, filtrée, est remise en circulation grâce à une pompe. Ce mode d'application est particulièrement adapté aux pièces compliquées (radiateurs à éléments, fenêtres, etc.).

Comme pour les autres techniques de trempé, les pertes de peinture sont réduites, mais l'évaporation des solvants est importante. Il faut compenser régulièrement ceux qui se sont évaporés. De plus l'atmosphère saturée des solvants rend ces appareils dangereux. Les peintures hydrodiluables ont relancé ce matériel très économique sur le plan des investissements.

III.4. Machines à rideau

La peinture est contenue dans un réservoir ouvert à sa partie inférieure par une fente réglable en largeur. Il se forme par écoulement un rideau de peinture, d'épaisseur constante.

L'objet à peindre traverse ce rideau perpendiculairement et se retrouve recouvert d'une pellicule régulière. L'excès de peinture est repris par une pompe et renvoyé au réservoir.

Les avantages sont multiples : peu de temps morts, les changements de teinte sont rapides ; les vitesses d'application sont grandes (jusqu'à 100 m/min), les épaisseurs déposées variables dans un assez large domaine ($10 \text{ à } 100 \text{ } \mu\text{m}$) ; mis à part la pompe, il n'y a pas de pièce en mouvement ; enfin, les volumes de peinture immobilisés sont réduits.

Dans le cas des peintures à deux composants un double rideau peut être utilisé : le mélange peinture accélérée – peinture catalysée se fait sur la pièce et la réticulation intervient rapidement (vernissage du bois.)

Chapitre VI Réglementation applicable aux peintures et aux vernis

I. Introduction

Les Sources de danger potentiel apportées par les peintures et vernis tiennent soit à leur composition, soit à leur application.

Les entreprises manipulant de façon régulière des peintures sont soumises à la réglementation des établissements classés, qui prévoit des mesures particulières visant à la protection des ouvriers, du voisinage et la prévention des incendies et des explosions.

La réglementation concerne particulièrement les travaux de mise en peinture par pulvérisation, la prévention des intoxications par les peintures et vernis contenant des mélanges toxiques et la prévention des incendies lorsque les produits contiennent des solvants inflammables. Cette réglementation est établie en application du code de travail.

Pour l'utilisateur, la source essentielle d'information sur les risques potentiels apportés par une peinture est son étiquetage. L'étiquette apporte en effet toutes les informations nécessaires pour apprécier les dangers dus à la manipulation et à l'emploi des peintures.

L'étiquette donne des informations sur les risques d'inflammabilité basés sur le point d'éclair de la préparation :

- Facilement inflammable (point d'éclair < 21°C),
- Inflammable (point d'éclair entre 21 et 55°C).

Les différents risques pour la santé sont évalués à partir de ceux des composants, pondérés par leur concentration. On distingue par ordre croissant de risque, les substances irritantes, corrosives, nocives et toxiques.

L'étiquette porte les noms des constituants à l'origine des risques et porte en outre des précisions sur la nature de ces risques particuliers et des conseils de prudence.

Peu de produit de peinture sont classés dans les catégories à risque élevé, les fabricants cherchant à mettre sur le marché des formules présentant le moins de risque possible pour l'utilisateur.

Des phrases spéciales d'avertissement sont ajoutées dans le cas des préparations contenant plus de 0,5% en masse de plomb et pour les préparations dangereuses destinées à être pulvérisées.

Une mention particulière doit être faite pour les peintures destinées à entrer en contact avec les denrées alimentaires et les peintures pour jouets : le cadre de la réglementation est fourni par la directive européenne du 23 novembre 1976, qui impose des critères de pureté des matières premières et des limites de migration spécifique et globale dans les aliments.

II. Maladies professionnelles

Parmi les tableaux des maladies professionnelles, les seuls concernant les peintures sont les suivants :

Tableau n°1- Affections dues au plomb et à ses composés.

Désignation des maladies	Délai de prise en charge
A. Anémie (hémoglobine sanguine inférieure à 13g/100 ml chez l'homme et 12g/100 ml chez la femme) avec une ferritinémie normale ou élevée et une plombémie supérieure ou égale à 800μg/L, confirmée par une deuxième plombémie de même niveau ou par une concentration érythrocytaire de protoporphyrine zinc égale ou supérieure à 40μg/g d'hémoglobine.	3 mois
B. Syndrome douloureux abdominal apyrétique avec constipation, avec plombémie égale ou supérieure à 500μg/L et confirmée par une deuxième plombémie de même niveau ou une concentration érythrocytaire de protoporphyrine zinc égale ou supérieure à 20μg/g d'hémoglobine.	30 jours
C. 1. Néphropathie tubulaire, caractérisée par au moins 2 marqueurs biologiques urinaires concordants témoignant d'une atteinte tubulaire proximale (protéinurie de faible poids moléculaire : retinol binding protein (RBP), alpha-1-microglobulinurie, béta-2-microglobulinurie), et associée à une plombémie égale ou supérieure à 400µg/L, confirmée par une deuxième plombémie de même niveau ou une concentration érythrocytaire de protoporphyrine zinc égale ou supérieure à 20µg/g d'hémoglobine.	1 an
C. 2. Néphropathie glomérulaire et tubulo-interstitielle confirmée par une albuminurie supérieure à 200 mg / 1 et associée à deux plombémies antérieures égales ou supérieures à 600 µg / 1 après exclusion des affections acquises susceptibles d'entraîner une macro albuminurie (complications d'un diabète).	10 ans (sous réserve d'une durée minimale d'exposition de 10 ans)
 D. 1. Encéphalopathie aiguë associant au moins deux des signes suivants : hallucinations; déficit moteur ou sensitif d'origine centrale; amaurose; coma; convulsions, avec une plombémie égale ou supérieure à 2 000 μg / L. 	30 jours

D. 2. Encéphalopathie chronique caractérisée par des altérations des fonctions cognitives constituées par au moins trois des cinq anomalies suivantes :	
- ralentissement psychomoteur ;	1 an
- altération de la dextérité ;	
- déficit de la mémoire épisodique ;	
- troubles des fonctions exécutives ;	
- diminution de l'attention	
et ne s'aggravant pas après cessation de l'exposition au risque.	
Le diagnostic d'encéphalopathie toxique sera établi, après exclusion des troubles	
cognitifs liés à la maladie alcoolique, par des tests psychométriques et sera	
confirmé par la répétition de ces tests au moins 6 mois plus tard et après au	
moins 6 mois sans exposition au risque. Cette encéphalopathie s'accompagne	
d'au moins deux plombémies égales ou supérieures à 400 µg / L au cours des	
années antérieures.	
D. 3. Neuropathie périphérique confirmée par un ralentissement de la	
conduction nerveuse à l'examen électrophysiologique et ne s'aggravant pas après	
arrêt de l'exposition au risque.	1 an
L'absence d'aggravation est établie par un deuxième examen	
électrophysiologique pratiqué au moins 6 mois après le premier et après au	
moins 6 mois sans exposition au risque.	
La neuropathie périphérique s'accompagne d'une plombémie égale ou supérieure	
à 700 µg / L confirmée par une deuxième plombémie du même niveau ou une	
concentration érythrocytaire de protoporphyrine zinc égale ou supérieure à 30	
μg / g d'hémoglobine.	
E. Syndrome biologique, caractérisé par une plombémie égale ou supérieure à	
500 μg / L associée à une concentration érythrocytaire de protoporphyrine zinc	
égale ou supérieure à 20 μg / g d'hémoglobine. Ce syndrome doit être confirmé	30 jours
par la répétition des deux examens dans un délai maximal de 2 mois.	5 0 J 0 6 15
Les dosages de la plombémie doivent être pratiqués par un organisme habilité	
conformément à l'article R. 4724-15 du code du travail.	

Les principaux travaux susceptibles de provoquer ces maladies dans :

- $\bf A$: Extraction, traitement, préparation, emploi, manipulation du plomb, de ses minerais, de ses alliages, de ses combinaisons et de tout produit en renfermant.
- **B** : Récupération du vieux plomb. Grattage, brûlage, découpage au chalumeau de matières recouvertes de peintures plombifères.

Tableau n°16- Affections cutanées ou affections des muqueuses provoquées par les goudrons de houille, les huiles de houille (comprenant les fractions de distillations dites phénoliques, naphtaléniques, acénaphténiques, anthracéniques et chryséniques), les brais de houille et les suies de combustion du charbon. *Application de peintures au brai ou au goudron (peintures bitumineuses)*.

Liste indicative des principaux travaux susceptibles de		
provoquer ces maladies		
Préparation, emploi et manipulation des goudrons, huiles et		
brais de houille et des produits en contenant, notamment		
dans : - les cokeries ; - les installations de distillations de goudrons de houille ; - la fabrication d'agglomérés de		
houille ; - la fabrication et l'utilisation de pâtes et		
revêtements carbonés notamment lors de la fabrication de l'aluminium selon le procédé à anode continue ; - la		
fabrication d'électrodes de carbone et de graphite ; - la		
fabrication de carbure et de siliciure de calcium ; - la		
sidérurgie, lors de l'utilisation des masses de bouchage ; -		
les fonderies, lors des travaux de moulage et de noyautage,		
de coulée et de décochage ; - les travaux de ramonage et		
d'entretien de chaudières et de cheminées ; - les travaux		
routiers ; - le bâtiment, lors des travaux d'étanchéité, de		
revêtement de toitures ou terrasses et d'application de		
peintures au brai ou au goudron ; - l'imprégnation de		
briques réfractaires.		

NB: le délai de prise en charge est de 7 jours.

Tableau n°16 bis- Affections cancéreuses provoquées par les goudrons de houille, les huiles de houille, les brais de houille et les suies de combustion du charbon.

Désignation des maladies Délai de prise en charge		Liste limitative des travaux susceptibles de provoquer ces maladies	
A		A	
Epithélioma primitif de la peau.	20 ans (sous réserve d'une durée d'exposition de 10 ans)	 Travaux comportant la manipulation et l'emploi de goudrons de houille, huiles et brais de houille, exposant habituellement au contact cutané avec les produits précités. Travaux de ramonage et d'entretien de chaudières et foyers à charbon et de leurs cheminées ou conduits d'évacuation, exposant habituellement au contact cutané avec les suies de combustion du charbon. 	

В		В
Cancer bronchopulmonair e primitif.	30 ans (sous réserve d'une durée d'exposition de 10 ans)	1. Travaux en cokerie de personnels directement affectés à la marche ou à l'entretien des fours ou à la récupération et au traitement des goudrons, exposant habituellement à l'inhalation des émissions des produits précités. 2. Travaux ayant exposé habituellement à l'inhalation des émissions des produits précités dans les unités de production de gaz de ville. 3. Travaux de fabrication de l'aluminium dans les ateliers d'électrolyse selon le procédé à anode continue (procédé Söderberg), exposant habituellement à l'inhalation des émissions des produits précités. 4. Travaux de pose de joints à base de brai de houille (pâte chaude) pour la confection ou la réfection de cathodes (brasquage), exposant habituellement à l'inhalation des émissions des produits précités. 5. Travaux de mélangeage, de malaxage et de mise en forme lors de la fabrication d'électrodes destinées à la métallurgie, exposant habituellement à l'inhalation des émissions des produits précités. 6. Travaux de chargement de pâte en boulets à base de brai ou de soudage de viroles dans le procédé à anode continue en électrométallurgie de ferroalliages, exposant habituellement à l'inhalation des émissions des produits précités. 7. Travaux de fabrication par pressage des agglomérés de houille (boulets ou briquettes), exposant habituellement à l'inhalation des émissions des produits précités. 8. Travaux de coulée et de décochage en fonderie de fonte ou d'acier utilisant des sables au noir incorporant des brais, exposant habituellement à l'inhalation des émissions des produits précités. 9. Travaux de pose de masse à boucher au goudron, et nettoyage et réfection des rigoles de coulée des hautsfourneaux, exposant habituellement à l'inhalation des émissions des produits précités. 10. Travaux de ramonage et d'entretien de chaudières et foyers à charbon et de leurs cheminées ou conduits d'évacuation, exposant habituellement à l'inhalation des emissions des produits précités.

С		С
Tumeur primitive de l'épithélium urinaire (vessie, voies excrétrices supérieures) confirmée par examen histopathologique ou cytopathologique.	30 ans (sous réserve d'une durée d'exposition de 10 ans)	 Travaux en cokerie de personnels directement affectés à la marche ou à l'entretien des fours exposant habituellement aux produits précités. Travaux de fabrication de l'aluminium dans les ateliers d'électrolyse selon le procédé à anode continue (procédé Söderberg), impliquant l'emploi et la manipulation habituels des produits précités. Travaux de ramonage et d'entretien de chaudières et foyers à charbon et de leurs cheminées ou conduits d'évacuation ou à la récupération et au traitement des goudrons, exposant habituellement aux suies de combustion du charbon. Travaux au poste de vannier avant 1985 comportant l'exposition habituelle à des bitumes goudrons lors de l'application de revêtements routiers.

Tableau n°49- Affections cutanées provoquées par les amines aliphatiques, alicycliques ou les éthanolamines, Affections respiratoires provoquées par les amines aliphatiques, les éthanolamines ou l'isophoronediamine.

Désignation des maladies	Liste indicative des principaux travaux susceptibles de provoquer ces maladies
	Préparation, emploi et manipulation des amines aliphatiques, alicycliques ou des éthanolamines ou de produits en contenant à l'état libre.

NB: le délai de prise en charge est de 15 jours.

Tableau n°49 bis- Affections respiratoires provoquées par les amines aliphatiques, les éthanolamines ou l'isophoronediamine.

Désignation des maladies	Liste indicative des principaux travaux susceptibles de provoquer ces maladies
Rhinite récidivant en cas de nouvelle exposition au risque ou confirmée par test.	Préparation, emploi et manipulation des amines aliphatiques, des éthanolamines ou de produits en contenant à l'état libre ou de l'isophoronediamine.
Asthme objectivé par explorations fonctionnelles respiratoires récidivant en cas de nouvelle exposition au risque ou confirmé par test.	

NB: le délai de prise en charge est de 7 jours.

Tableau n°51- Maladies professionnelles provoquées par les résines époxydiques et leurs constituants.

Désignation des maladies	Liste limitative des travaux susceptibles de provoquer ces maladies	
récidivant en cas de nouvelle	Préparation des résines époxydiques. Emploi des résines époxydiques : - fabrication des stratifiés ; - fabrication et utilisation de colles, vernis, peintures à base de résines époxydiques.	

NB: le délai de prise en charge est de 15 jours.

- (*) Certains constituants des résines époxydiques, utilisés comme durcisseurs ou adjuvants, peuvent induire des maladies respiratoires allergiques professionnelles indemnisables. Il s'agit en particulier :
- des amines aromatiques : rhinite et asthme (tableau 15 bis (voir annexe)) ;
- des amines aliphatiques : rhinite et asthme (tableau 49 bis) ;
- des anhydrides d'acides volatils : rhinite et asthme (tableau 66 (voir annexe)), pneumopathie d'hypersensibilité (tableau 66 bis) ;
- de l'azodicarbonamide : rhinite et asthme (tableau 66 (voir annexe)).

Tableau n°61- Maladies professionnelles provoquées par le cadmium et ses composés (pigments).

Désignation des maladies	Délai de prise en charge	Liste indicative des principaux travaux susceptibles de provoquer ces maladies
Broncho-pneumopathie aiguë.	5 jours	Extraction, préparation, emploi du cadmium, de ses alliages et de ses
Troubles gastro-intestinaux aigus, avec nausées, vomissements ou diarrhées.	3 jours	composés, notamment : préparation du cadmium par voie sèche » ou électrométallurgie du zinc ; découpage au
Néphropathie avec protéinurie.	2 ans	chalumeau ou soudure de pièces
Ostéomalacie avec ou sans fractures spontanées, accompagnée ou non de manifestations douloureuses, radiologiquement confirmée.	12 ans	cadmiées ; soudure avec alliage de cadmium ; fabrication d'accumulateurs au nickel-cadmium ; fabrication de pigments cadmifères, pour peintures, émaux, matières plastiques.

Tableau n°61 bis- Cancer broncho-pulmonaire provoqué par l'inhalation de poussières ou fumées renfermant du cadmium.

Désignation des maladies	Liste limitative des travaux susceptibles de provoquer		
Designation des maiadies	ces maladies		
Cancer broncho-	Fabrication d'accumulateurs et de piles électriques au		
pulmonaire primitif.	nickel-cadmium. Récupération de matières métalliques recyclables contenant du cadmium.		

NB: le délai de prise en charge est de 40 ans (sous réserve d'une durée d'exposition de 10 ans *et d'un temps écoulé depuis le début de l'exposition de 20 ans*).

Tableau $n^{\bullet}62$ - Affections professionnelles provoquées par les isocyanates organiques (peintures peolyuréthannes).

Désignation des maladies	Délai de prise en charge	Liste indicative des principaux travaux susceptibles de provoquer ces maladies
Blépharo-conjonctivite récidivante.	3 jours	
Rhinite récidivant en cas de nouvelle exposition au risque ou confirmée par test.	7 jours	
Syndrome bronchique récidivant.	7 jours	
Asthme objectivé par explorations fonctionnelles respiratoires récidivant en cas de nouvelle exposition au risque ou confirmé par test.	7 jours	Travaux exposant à l'inhalation ou à la
Lésions eczématiformes récidivant en cas de nouvelle exposition au risque ou confirmées par un test épicutané.	15 jours	manipulation d'isiocyanates organiques, notamment : - fabrication et application
Pneumopathie interstitielle aiguë ou subaiguë d'hypersensibilité objectivée par : - des signes respiratoires (toux, dyspnée) et/ou des signes généraux ; - des signes radiographiques et/ou tomodensitométriques compatibles, lorsqu'ils existent ; - une diminution de la DLCO ou une hypoxie d'effort ; - des signes immunologiques significatifs : présence d'anticorps précipitants dans le sérum contre l'agent pathogène présumé responsable ou, à défaut, lymphocytose au lavage broncho-alvéolaire.	30 jours	de vernis et laques de polyuréthanes, fabrication de fibres synthétiques; - préparation des mousses polyuréthanes et application de ces mousses à l'état liquide; - fabrication et utilisation des colles à base de polyuréthanes; - fabrication et manipulation
Pneumopathie d'hypersensibilité chronique avec altération des explorations fonctionnelles respiratoires (trouble ventilatoire restrictif ou obstructif), signes radiologiques compatibles et signes immunologiques significatifs : présence d'anticorps précipitants dans le sérum contre l'agent pathogène présumé responsable ou, à défaut, lymphocytose au lavage broncho-alvéolaire.	3 ans	de peintures contenant des isocyanates organiques.

III. <u>Surveillance médicale</u>

A la surveillance médicale spéciale pour l'application des peintures et vernis par pulvérisation dont le contenu est laissé à l'appréciation du médecin du travail sont ou peuvent être associées d'autres surveillances médicales spéciales : exposition aux substances dangereuses, exposition au bruit des systèmes de ventilation notamment.

III.1. Surveillance réglementaire

a/Visite médicale

- Visite d'embauche : visite préalable à l'affectation,
- Visites périodiques : examen clinique un mois après l'affectation puis tous les 6 mois au moins.

b/ Examens complémentaires

Aucun examen complémentaire n'est obligatoire au cours de la surveillance médicale des salariés faisant des applications de peintures et vernis par pulvérisation. Cependant, les composants des peintures peuvent faire l'objet d'une surveillance particulière pour laquelle la législation impose des examens complémentaires (plomb notamment).

III.2. Surveillance conseillée

a/ Visite médicale

• Examen clinique complet.

b/ Examens complémentaires

- Numération Formule Sanguine (NFS) et numération des plaquettes ;
- Titrage des ASpartate Amino Transférase (ASAT) et ALanine Amino Transférase (ALAT);
- Epreuves fonctionnelles Respiratoires (EFR).

a/Vaccinations

• Rappel DTPolio (Diphtérie. Tétanos. Poliomyélite) tous les 10 ans.

III.3. Suivi post-professionnel

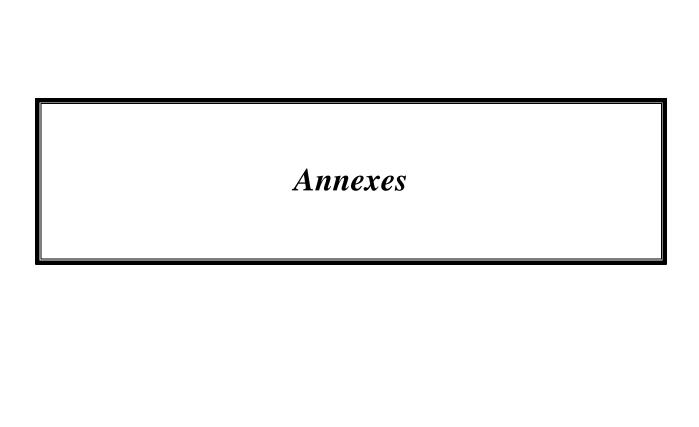
• Selon la nature des composants.

III.4. Dossier médical

- En raison de l'exposition à des substances dangereuses, le dossier médical doit comporter :
 - o Une copie de la fiche d'exposition que doit lui fournir l'employeur ;
 - o Les dates et les résultats des examens complémentaires.
- Le dossier médical doit être conservé au moins 50 ans après la fin de la période d'exposition.

Références bibliographiques

- [1]. A. Camou. *Revêtements organiques dans l'industrie*. Technique & Documentation, L/540. 214.
- [2]. K. Weissermel. Chimie organique industrielle. Masson. L/540. 120
- [3]. L. Cleuet. *Peintures industrielles au pistolet*. Technique & Vulgarisation. L/540.
- [4]. Techniques de l'ingénieur, A 7 650, 2, 1984.
- [5]. http://www.terres-et-patines.fr/pdf_terres-et-patines/classification_des_peintures.pdf.
- [6]. http://depot-e.uqtr.ca/6703/1/000650489.pdf.
- [7]. J.L.Bolland. Kinetic Studies in the Chemistry of Rubber and Related Materials. 1. The Thermal Oxidation of Ethyl Linoleate. Proc. Roy. Soc. A 186:218-236, 1946.
- [8]. L. Bateman. Olefin Oxidation, Quat. Rev. 8:147-168 (1954).
- [9].http://www.legifrance.gouv.fr/affichCode.do?idSectionTA=LEGISCTA000006126943&cidTexte=LEGITEXT000006073189.
- [10]. http://www.interpon.fr/expertise_topics/corrosion-protection/substrate-pre-treatment-prior-to-coatings/.



Annexe I

Informations utiles sur les causes probables des défauts les plus fréquemment rencontrés avec les solutions et les précautions à prendre

Défaut	Causes probables	Solutions
Fissures	 revêtement appliqué trop épais taux d'humidité trop élevé quantité de durcisseur incorrect séchage insuffisant, mauvaises conditions de stockage produit non adapté au support expiration de la durée de vie en pot du mélange 	 appliquer une couche plus fine réduire le taux d'humidité vérifier le rapport de mélange vérifier les conditions de séchage et de stockage vérifier la compatibilité de la surface et du produit utiliser un mélange neuf
Couleur définitive est différente de celle de l'échantillon	- la couleur de la teinte appliquée sur le bois dépend de plusieurs facteurs, comme la structure de base et la forme du ponçage ; la quantité de peinture appliquée et son application ; finition finale appliquée par dessus de la teinte ; exposition de la surface peinte à la lumière ; réactions chimiques entre la peinture et des substances contenues dans le bois.	- la correspondance entre couleur de la surface finie et la couleur des échantillons doit être évaluée
Mauvaise tension de surface	- solvant incorrect ou pas assez de diluant - revêtement trop fin - surface pas assez préparée	 appliquer une quantité correcte de diluant. utiliser un diluant plus lourd si nécessaire appliquer plus d'une couche de finition sur la surface poncer plus intensément et remplir le support.
Surface irrégulière et traînées	 réglage de pistolet incorrect, défauts et impuretés dans la buse le convoyeur et le pistolet ne sont pas Synchronisés 	 vérifier et ajuster les réglages du pistolet. vérifier et nettoyer la buse du pistolet synchroniser les mouvements du pistolet avec la vitesse du convoyeur
Décollement	 égrenage intermédiaire insuffisant temps trop long entre l'égrenage et l'application de la finition trop de durcisseur trop de récupération de produit ajouté au nouveau 	 vérifier le ponçage et la ponceuse poncer juste avant l'application de la finition vérifier la quantité de durcisseur ajoutée au mélange utiliser du produit neuf
Problème de silicone	- des lubrifiants, de l'air comprimé et de la crème pour les mains ont contaminé le produit	- garder l'espace de travail propre. - concernant la crème pour la peau, voir « cratères » ci-dessous
Contamination de la surface traitée	 poussière sur la surface vernie ou peinte non sèche résidus secs dans le circuit dissous dans le nouveau mélange 	 - vérifier l'échange et la circulation d'air dans la zone de travail - nettoyer entièrement l'unité de finition avec un diluant. Remplacer le tuyau si nécessaire
Plis	 la finition appliquée est trop épaisse le diluant s'évapore trop lentement pendant le séchage - la finition est appliquée avant que la 	- utiliser moins de finition - utiliser un autre diluant - laisser sécher le primaire complètement avant

	couche de primaire soit sèche	l'application de la finition
	- viscosité de la finition trop basse	- vérifier la viscosité du produit
Coulures de la	- la distance entre le pistolet et l'objet n'est pas	- ajuster le réglage du pistolet et
finition	assez grande ou le pistolet n'est pas bien dirigé	utiliser des méthodes de travail
imition	par rapport à la surface traitée.	correctes
	- la buse du pistolet est défectueuse et la	– vérifier la largeur de
	pulvérisation est inégale	pulvérisation et la buse du pistolet
	- trop de durcisseur dans le mélange	- vérifier la dose de durcisseur dans
Décoloration	- le choix des produits hydro ne sont pas	le mélange
	adaptés au traitement du hêtre, du chêne	- utiliser un produit hydro adapté à
	- décoloration rose du produit après contact	toutes les essences de bois
	avec la rouille.	- mettre les produits dans des
		emballages vernis intérieur ou
		plastiques
	- la finition a été absorbée par le primaire	- utiliser des produits adaptés -
Points mats	- la finition a été appliquée avant le séchage	Fonds et finitions
	complet du primaire ou de la couche	- laisser la finition sécher
	précédente	complètement avant d'en appliquer une nouvelle
	- la finition appliquée est trop épaisse	- appliquer une finition plus fine
Frisage	- la finition est appliquée avant le séchage	- laisser le produit sécher
Tribuge	complet de la couche précédente	complètement avant toute nouvelle
	r	application
	- la teinte contient une trop grande quantité de	- utiliser une solution avec moins
Surface teintée	pigments	de pigments
insuffisante	- la teinte n'a pas pénétré les pores	- traiter le revêtement encore
	- le bois absorbe plus de teinte sur les cotés	humide avec une brosse à rouleau
	- la teinte est dissoute par la finition appliquée	- traiter les cotés avec une teinte
		transparente avant l'application de
		la teinte
		- utiliser une teinte qui n'est pas
	- application irrégulière du revêtement lors de	dissoute par l'application du vernis - vérifier le pistolet de
Ton et brillance	la pulvérisation	- vérifier le pistolet de pulvérisation et utiliser des
irréguliers	- vitesse de transport instable ou rideau non	méthodes de travail adaptées
ireguiers	parallèle	- ajuster le rideau, vérifier la
	- trop de produit de récupération rajouté au	vitesse du convoyeur
	neuf	- vérifier la viscosité du revêtement
	- la surface traitée a des défauts ou absorbe le	et utiliser du produit neuf
	produit de façon inégale	- éliminer les défauts et utiliser un
		primaire Garnissant
	- la vitesse de transport est trop élevée lorsque	- réduire la vitesse du convoyeur
Débordements sur les	les pièces passent sous le rideau	- utiliser un diluant plus rapide ou
chants	- diluant incorrect	moins de diluant
Cratàres	- huile, silicone ou humidité sur le revêtement - surface poreuse	- vérifier les sources possibles de
Cratères	- viscosité incorrect du revêtement	contamination (emballages, mains propres, air comprimé,
	- diluant incorrect	containers). Les crèmes pour la
		peau ne doivent pas être utilisées.
		- utiliser un process de ponçage
		adapté à la surface abîmée et
		utiliser un primaire garnissant
		- vérifier la viscosité du revêtement
i		
		- utiliser un diluant plus lourd
	- le primaire n'a pas rempli les pores	- utiliser un primaire avec un
Taches grises	- les pores contiennent de la poussière	- utiliser un primaire avec un meilleur pouvoir mouillant
Taches grises		utiliser un primaire avec un meilleur pouvoir mouillantutiliser de l'air comprimé pour
Taches grises	- les pores contiennent de la poussière emmagasinée lors du ponçage	 utiliser un primaire avec un meilleur pouvoir mouillant utiliser de l'air comprimé pour enlever la poussière
Taches grises Surfaces irrégulières	- les pores contiennent de la poussière	utiliser un primaire avec un meilleur pouvoir mouillantutiliser de l'air comprimé pour

		- appliquer une couche plus fine
	- le rideau est trop haut	- réduire la hauteur du rideau
Coupure de rideau	- formation de bulles et de mousse dans le	- ôter les bulles et la mousse en
	rideau	utilisant un filtre. S'assurer qu'il
lors de l'application en machine à rideau	- air excessif près du rideau	n'y a pas de fuite au niveau de la
en machine a rideau	- température du revêtement trop basse	
	- temperature du revetement trop basse	pompe et qu'elle ne véhicule pas
		d'air
		- couvrir le rideau
		- stocker le matériel dans un
		endroit chaud avant l'application
36	- séchage incomplet car la température est trop	- vérifier la température de séchage
Mauvais séchage	basse et la vitesse du convoyeur est trop rapide	et le temps. Essayer différentes
	- température du préchauffage trop élevée	température de séchage. Vérifier la
	- une quantité incorrect de durcisseur a été	température de la surface traitée
	ajouté	après le préchauffage, le séchage et
		le refroidissement car une
		température trop basse peut
		entraîner un temps de séchage plus
		long. Vérifier l'échange et la
		circulation d'air. Un échange d 'air
		lent affecte l'échange thermique et
		l'évaporation du solvant ou de
		l'eau. Vérifier la ventilation et les
		filtres.
		- s'assurer que la quantité de
		durcisseur est correcte
	- température ou vitesse de l'air trop élevée	- enlever les bulles en utilisant un
Formation de bulles	dans la zone de séchage. Le temps de débullage	filtre et s'assurer qu'il n'y as pas
	est trop court, augmentation de la température	de fuites dans le circuit de
	dans la zone de séchage.	pulvérisation
	- un diluant incorrect a été utilisé	- diminuer la température et la
	- taux d'humidité du bois trop bas	vitesse de l'air dans la zone de
	- saleté sur la surface traitée	séchage. Prolonger le temps de
	- pulvérisation incorrect - distance de	séchage en réduisant la vitesse du
	pulvérisation trop proche, viscosité trop élevée	convoyeur
	ou la température du revêtement trop basse	c- utiliser un diluant plus lourd
		- augmenter le taux d'humidité du
		bois
		- la surface traitée doit avoir été
		nettoyée au préalable
		- utiliser des méthodes correctes de
		pulvérisation, ajuster les pressions,
		ajouter du diluant au produit et
		augmenter la température
	- un mauvais diluant a été utilisé ou la quantité	- ajouter la quantité nécessaire de
Effet peau d'orange	est insuffisante	diluant, si nécessaire utiliser un
	- la température entre le revêtement et la	diluant plus lourd
	surface traitée change	- vérifier et ajuster si nécessaire la
	- pression du pistolet ou distance avec la	température du revêtement et de la
	surface traitée incorrectes	surface traitée
	- circulation d'air excessive dans la zone de	- ajuster le pistolet et suivre les
	pulvérisation et de séchage	instructions d'emploi
	- l'humidité relative de l'air est trop basse	- vérifier et ajuster la circulation de
		l'air dans les zones de
		pulvérisation et de séchage
		- augmenter l'humidité de l'air
		dans la pièce
	- la finition appliquée est plus claire ou plus	- utiliser un primaire et un fond de
Faible pouvoir	foncée que la couleur de base - trop de diluant	la même couleur - ajouter du
couvrant	ajouté - le diluant appliqué est trop lourd ou la	produit concentré (et non pas du
	J Transfer and the same of the	1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1

température de la surface traitée est trop haute	dilué) - utiliser un durcisseur plus
entraînant un revêtement trop fin la couche	rapide et vérifier la température de
de produit est fine la largeur du pistolet n'est	la surface traitée - appliquer plus
pas bonne - le produit n'a pas été assez	de produit sur la surface - ajuster la
mélangé et les pigments sont restés au fond du	largeur du jet de pulvérisation -
bidon.	bien mélanger les produits

Annexe II

Tableaux des maladies professionnelles

Tableau n°15 bis- Affections de mécanisme allergique provoquées par les amines aromatiques, leurs sels, leurs dérivés notamment hydroxylés, halogénés, nitrés, nitrosés, sulfonés et les produits qui en contiennent à l'état libre.

Désignation des maladies	Délai de prise en charge	Liste indicative des principaux travaux susceptibles de provoquer ces maladies
Dermite irritative	7 jours	Utilisation des amines aromatiques, de leurs sels, de leurs dérivés et des produits
Lésions eczématiformes récidivant en cas de nouvelle exposition au risque ou confirmées par un test épicutané. Rhinite récidivant en cas de nouvelle exposition au risque ou confirmée par test.	15 jours 7 jours	qui en contiennent à l'état libre, tels que matières colorantes, produits pharmaceutiques, agents de conservation (caoutchouc, élastomères, plastomères), catalyseurs de polymérisation, graisses et huiles minérales.
Asthme objectivé par explorations fonctionnelles respiratoires récidivant en cas de nouvelle exposition au risque ou confirmé par test.	7 jours	

Tableau n•66- Rhinite et asthmes professionnels.

Désignation des	Liste limitative des travaux susceptibles
maladies	de provoquer ces maladies
a. Rhinite récidivant	1. Travail en présence de toute protéine en aérosol.
en cas de nouvelle	
exposition au risque ou	
confirmée par test.	
b. Asthme objectivé	2. Elevage et manipulation d'animaux (y compris la préparation et le
par explorations	conditionnement d'arthropodes et de leurs larves).
fonctionnelles	
respiratoires récidivant	
en cas de nouvelle	
exposition au risque ou	
confirmé par test.	
c. Insuffisance	3. Utilisation et conditionnement de carmin et poudres d'insectes.4.
respiratoire chronique	Préparation et manipulation des fourrures et feutres naturels. 5.
obstructive secondaire	Préparation, emploi, manipulation de produits contenant de la séricine.
à la maladie	6. Emploi de plumes et de duvets. 7. Travaux exposant aux résidus
asthmatique.	d'extraction des huiles, notamment de ricin et d'ambrette. 8. Broyage
	des grains de céréales alimentaires, ensachage, utilisations de farines.
	9. Préparation et manipulation des substances d'origine végétale
	suivantes : ipéca, quinine, henné, pollens et spores, notamment de
	lycopode. 10. Ouverture des balles, cardage, peignage, filature et
	tissage de textiles d'origine végétale (notamment coton, sisal, kapok,
	chanvre, lin). 11. Travaux comportant l'emploi de gomme végétales :

pulvérisées (arabique, adragante, psyllium, karaya notamment). 12. Préparation et manipulation du tabac. 13. Manipulation du café vert et du soja. 14. Exposition à des poussières végétales, notamment asparagées, légumineuses, papilionacés, ombellifères, solanacées, pyrèthres. 15. Manipulation de gypsophile (Gypsophila paniculata). 16. Manipulation ou emploi des macrolides (notamment spiramycine et oléandomycine), de médicaments et de leurs précurseurs, notamment : glycols, salbutamol, pipérazine, cimetidine, hydralazine, hydralazine de l'acide nicotinique (isoniazide), chlorure d'acide de la phényl glycine, tétracyclines, alpha-méthyl-dopa. 17. Travaux exposant aux sulfites, aux bisulfites ou aux persulfates alcalins. 18. Préparation, emploi, manipulation de chloroplatinates pentoxyde de vanadium, notamment dans la fabrication des catalyseurs. 19. Travaux exposant à l'inhalation d'anhydrides d'acides volatils, notamment anhydrides maléique, phtalique, trimellitique, tétrachlorophtalique, hexahydrophtalique, himique. 20. Fabrication, manipulation et utilisation de fungicides, notamment les phtalimide et tetrachlorophtalonitrile. 21. Travaux exposant à la colophane chauffée, notamment de la soudure en électronique. 22. Travaux exposant à des émanations de produits de pyrolyse du chlorure de polyvinyle (notamment dans sa soudure thermique), fréons, polyéthylène, polypropylène. 23. Travaux exposant à l'azodicarbonamide, notamment dans l'industrie des plastiques et du caoutchouc et au styrène, isophoronediamine, aziridine polyfonctionnelle, triglycidyl isocyanurate. 24. Préparation et mise en œuvre de colorants, notamment à hétérocycles halogénés, acryloylamines ou vinylsulfones, pipéridinyl triazine, ninhydrine. 25. Préparation et utilisation de colles au cyanoacrylate. 26. Travaux exposant à des émanations de glutaraldéhyde. 27. Travaux exposant à des émanations d'oxyde d'éthylène, notamment lors de la stérilisation. 28. Travaux de désinfection et de stérilisation exposant à des émanations de : chlorhexidine, hexachlorophène, benzisothiazoline-3-one et ses dérivés, organomercuriels, ammoniums quaternaires et leurs dérivés, benzalkonium et 1e notamment 1e chlorure lauryl dimethylbenzylammonium. 29. Fabrication et utilisation de détergents, notamment l'isononanoyl oxybenzène sulfonate de sodium. 30. Fabrication et conditionnement de chloramine T. 31. Fabrication et utilisation de tétrazène. 32. Synthèse des polypeptides exposant notamment au dicyclohexyl carbodiimide, 4méthyl-morpholine, dichlorobenzène sulfonate. 33. Travaux de reprographie exposant notamment aux sels de diazonium ou à l'hydroquinone. 34. Travaux exposant aux dérivés aminés des produits chlorés tels que la chloramine dans les piscines.

NB: le délai de prise en charge pour **a** et **b** est de 7 jours, pour **c**, il est de 1 an.