



***GUIDE DE REDUCTION DES COV
POUR LES ENTREPRISES UTILISATRICES
DE PEINTURES ET VERNIS***

*Action collective « Solvants en Aquitaine »
2006*



GUIDE DE REDUCTION DES COV POUR LES ENTREPRISES UTILISATRICES DE PEINTURES/VERNIS

SOMMAIRE

I. PREAMBULE	3
II. RAPPEL DE LA REGLEMENTATION	4
1/ SUR LA REDUCTION DES COV EMIS DANS L'ATMOSPHERE.....	4
a. <i>Les émissions liées à l'utilisation de solvants</i>	4
b. <i>Les plafonds d'émission nationaux</i>	9
c. <i>Les émissions liées à l'utilisation de vernis et peintures</i>	10
2/ SUR LA REDUCTION DES COV POUR DES ASPECTS HYGIENE ET SECURITE.....	11
a. <i>L'exposition aux risques CMR</i>	11
III. STATISTIQUES DE CONSOMMATION DES SOLVANTS EN FRANCE ET EN AQUITAINE	12
1/ UTILISATION DES SOLVANTS EN FRANCE.....	12
2/ UTILISATION DES SOLVANTS DANS LE DOMAINE DES PEINTURES/VERNIS.....	14
3/ UTILISATION DES SOLVANTS EN AQUITAINE (SOURCE – CRAM AQUITAINE – ACTUALITES EN PREVENTION – 16-17 MAI 2006 A BORDEAUX).....	15
IV. LES SOLVANTS DANS LES PEINTURES/VERNIS	17
1/ PROPRIETES DES SOLVANTS.....	17
2/ FAMILLES DE SOLVANTS.....	17
3/ LES RISQUES DES SOLVANTS	17
a. <i>Risque vis-à-vis de la sécurité : Inflammabilité et explosivité de certains solvants</i>	18
b. <i>Risque vis-à-vis de la santé des travailleurs : toxicité des solvants</i>	19
c. <i>Risque pour l'environnement : écotoxicité des solvants</i>	20
V. LES FAMILLES DE PEINTURES/VERNIS SOLVANTES	22
1/ FORMULATION D'UNE PEINTURE LIQUIDE.....	22
a. <i>Solvants et diluants</i> :.....	22
b. <i>Liants</i> :.....	22
c. <i>Les charges et additifs</i>	23
d. <i>Les pigments</i>	23
2/ LES PEINTURES SOLVANTEES	23
VI. LA GESTION DES EMISSIONS DE COV	25
1/ LE SCHEMA DE MAITRISE DES EMISSIONS (SME).....	25
2/ LE PLAN DE GESTION DES SOLVANTS (PGS).....	26
3/ LE CONTROLE DES EMISSIONS DE COV : ANALYSE DES POLLUANTS GAZEUX DANS LES ATMOSPHERES DES LIEUX DE TRAVAIL	26
VII. COMMENT REDUIRE LES EMANATIONS DE COV ?	29
1/ REMPLACEMENT DES PRODUITS SOLVANTES PAR DES PRODUITS NON SOLVANTES OU A FAIBLES EMANATIONS DE COV	29
a. <i>Les solvants (préparation des surfaces, nettoyage d'outils)</i>	29
b. <i>Les peintures alternatives aux produits solvantés</i>	32
2/ SUPPRIMER OU LIMITER LA PROPAGATION DES COV ET L'EXPOSITION DES OPERATEURS.....	47
VIII. QUELQUES EXEMPLES DE SUBSTITUTION REUSSIS	51
1/ CIRON	51
2/ TEDESCO.....	52
3/ LIXOL.....	53
IX. BIBLIOGRAPHIE	54
X. PARTENAIRES DE L'ACTION COLLECTIVE	56
XI. ANNEXE	58
1/ PHRASES DE RISQUES R ET S.....	58

I. PREAMBULE

Les composés organiques volatils (COV) constituent une famille de produits très large qui se trouvent à l'état de gaz ou s'évaporent facilement dans les conditions normales de température et de pression (20°C et 10⁵ Pa). Ce sont des polluants précurseurs de l'ozone, et certains d'entre eux sont considérés comme cancérigènes pour l'homme. Les émissions de COV sont essentiellement dues à la combustion et à l'utilisation de solvants, dégraissants, conservateurs ... et proviennent donc de sources très nombreuses.

Bien qu'extrêmement efficaces dans de nombreuses applications industrielles (dégraissage, collage, peinture,...) les solvants présentent des inconvénients environnementaux majeurs. Par conséquent, l'utilisation de ces substances émettrices de COV est fortement affectée par l'évolution de la réglementation avec la mise en oeuvre des dispositions réglementaires liées à la directive 1999/13/CE. Cette réglementation doit conduire à :

- une plus grande maîtrise des émissions de COV,
- l'arrêt ou la nette diminution de l'utilisation de certains.

Pour répondre aux exigences qui en découlent, les utilisateurs doivent évaluer les voies d'améliorations à leur disposition qui consistent schématiquement à :

- réduire leurs consommations de solvants,
- changer la nature chimique des solvants utilisés,
- revoir les conditions d'élimination de leurs solvants usés,
- à basculer vers des procédés qui n'utilisent plus de solvants.

Parmi les voies d'améliorations, la réduction des consommations de solvants est fortement préconisée par opposition à un traitement aval. Une telle démarche est généralement plus efficace, et elle est particulièrement favorable lorsqu'elle permet d'éviter l'incinération des solvants et donc des émissions de CO₂.

Le délai pour conformité fixé par la Directive européenne 99-13-CE du 11 mars 1999 au 31 octobre 2007, anticipé dans sa transposition au droit français au 30 octobre 2005 (Arrêté du 2 février 1998 (modifié)), a contraint les industriels utilisateurs de solvants à engager des actions de réduction, de la substitution par un solvant environnementalement plus acceptable jusqu'au changement complet de technologie (en particulier pour des technologies voie aqueuse).

Face aux sollicitations industrielles et avec le soutien des financeurs publics, DRIRE, ADEME et Conseil Régional d'Aquitaine, les structures technologiques implantées en Aquitaine (CETIM, IFTS, RESCOLL, CREACOL, ITERG, APESA), épaulées par les animateurs du transfert de technologie (Innovalis) se sont rassemblées pour proposer un programme d'action concertée.

Dans le prolongement de cette action, les partenaires ont établi des guides spécifiques aux activités ciblées :

COLLAGE

VERNIS, PEINTURES

DEGRAISSAGE LESSIVIEL

Avec la volonté d'apporter des réponses aux questions que se posent les industriels et de les accompagner dans leur démarche, chaque guide propose un rappel réglementaire, présente les principales solutions de réduction ou de substitution des solvants et restitue des cas pratiques d'études menées par les partenaires au bénéfice des industriels.

II. RAPPEL DE LA REGLEMENTATION

L'évolution des connaissances toxicologiques ou scientifiques sur les COV se traduit par une réglementation environnementale et une classification sanitaire de plus en plus sévère. Aussi, il convient pour les industriels de suivre régulièrement cette évolution et de bien se renseigner préalablement sur les solvants qu'ils consomment et utilisent afin de pouvoir éventuellement anticiper un changement de classification de leurs produits.

Pour aborder la réglementation concernant la protection de l'environnement, on peut citer 2 familles de réglementations :

- la première est issue du protocole de Montréal et est destinée à protéger la couche d'ozone stratosphérique, cette partie extérieure de l'atmosphère qui empêche les ultraviolets de trop pénétrer dans l'atmosphère. Suite à ce protocole, un certain nombre de solvants chlorés ont été bannis.
- la seconde concerne les composés organiques volatils (COV). Tous les solvants sont des COV et, relargués dans l'atmosphère, plus précisément dans la troposphère, à proximité du sol, ils créent par réaction avec les rayons solaires des « smog photochimiques » avec production d'ozone qui accroissent les risques pour les personnes ayant déjà des problèmes respiratoires.

Dans le domaine de la santé et de la sécurité au travail, le décret de février 2001 sur la prévention des risques liés aux produits cancérigènes, mutagènes ou toxiques pour la reproduction concerne un certain nombre de solvants.

1/ *Sur la réduction des COV émis dans l'atmosphère*

a. Les émissions liées à l'utilisation de solvants.

Dispositif communautaire

La directive du Conseil n° 1999/13/CE du 11 mars 1999 porte sur la réduction des émissions de composés organiques volatils dues à l'utilisation de solvants organiques dans certaines activités et installations (JOCE n° L85 du 29 mars 1999, rect. JOCE n° L 188 du 21 juillet 1999 et rect. JOCE n° L 87 du 8 avril 2000).

La directive COV du 11 mars 1999 s'applique à 21 activités, pour lesquelles elle :

- fixe des **valeurs limites d'émission (VLE)** pour les émissions **canalisées** et **diffuses**
- définit des valeurs limites spécifiques pour les composés à phrases de risques (cancérigènes, mutagènes, toxiques et halogénés)
- propose l'utilisation d'un **Schéma de Maîtrise des Emissions** (contrainte sur le flux global de l'installation) comme alternative aux VLE. Au lieu de respecter les valeurs limites fixées pour chaque point d'émission canalisée et pour les émissions diffuses, il permet de se conformer à une valeur limite équivalente fixée sur le flux total de COV émis.
- impose le contrôle des émissions par le **Plan de Gestion de Solvant**.

21 types d'activités sont répertoriés, parmi lesquelles l'activité de revêtement, le nettoyage à sec, la fabrication de revêtements, de vernis, d'encres et de colles, la fabrication de produits pharmaceutiques, l'impression, la conversion de caoutchouc ou la retouche de véhicules. Dans chaque cas, le nettoyage de l'équipement est inclus, mais pas le nettoyage du produit fini, sauf indication contraire.

Son application est immédiate pour les nouvelles installations autorisées et fixée au 30 octobre 2005 pour les installations existantes au 1er janvier 2001, sauf dispositions particulières.

Dispositif français

Cas des ICPE soumises à autorisation

La directive européenne a été transposée par l'arrêté du 29 mai 2000 (JO du 13 août 2000) portant modification de l'[arrêté du 2 février 1998](#) relatif aux prélèvements et à la consommation d'eau ainsi qu'aux émissions de toute nature des installations classées pour la protection de l'environnement soumises à autorisation.

Les prescriptions de l'arrêté préfectoral reprennent les dispositions de l'arrêté intégré.

Cas des ICPE soumises à déclaration

Les arrêtés-types reprennent les dispositions de l'arrêté du 2 février 1998.

Les prescriptions de l'arrêté préfectoral de déclaration reprennent les dispositions de l'arrêté type.

Obligations de l'exploitant

- respecter les valeurs limites d'émissions (VLE) canalisées (VLEc) et diffuses (VLEd)
- respecter les valeurs limites pour les COV visés à l'annexe III : 20 mg/m³ si flux horaire > 0,1 kg/h
- remplacer les substances présentant une des phrases de risques : cancérigènes, mutagènes, toxiques (R 45, R 46, R 49, R 60 ou R 61) et halogénées, et à défaut, respecter la VLE spécifique (2 mg/m³), définie par l'AP.

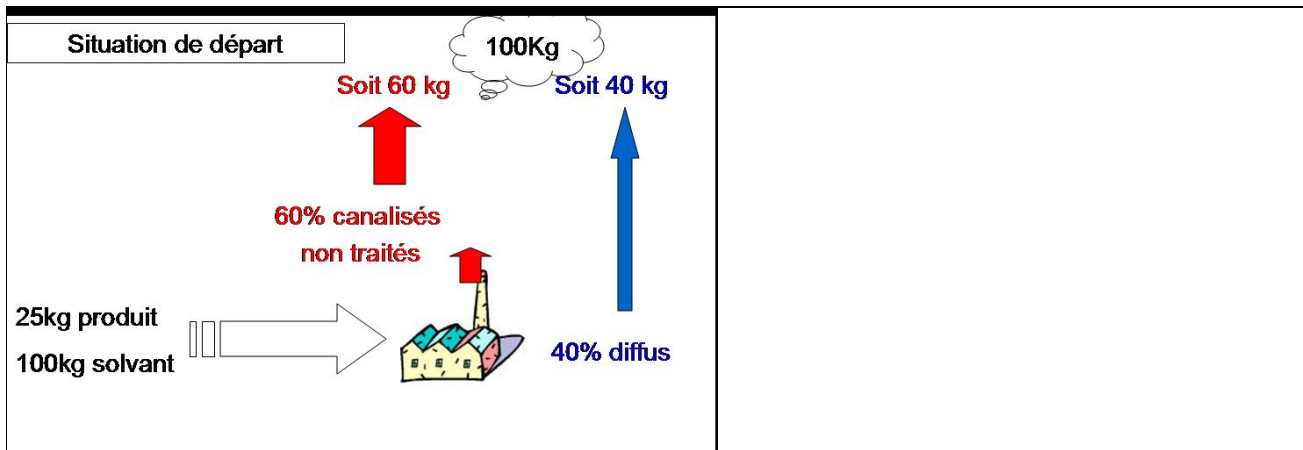
Schéma de maîtrise des émissions

- concerne les ICPE soumises à déclaration et à autorisation
- dispense l'installation concernée du respect des valeurs limites mais garantit un flux total annuel équivalent => **alternative au respect des VLE**
- concerne uniquement les COV (les COV particuliers restent soumis aux valeurs limites)
- est élaboré à partir d'un niveau d'émission de référence de l'installation correspondant au niveau atteint quand aucune mesure de réduction des émissions de COV n'était mise en œuvre.
- est applicable à compter du 30 octobre 2005, sauf dérogations.

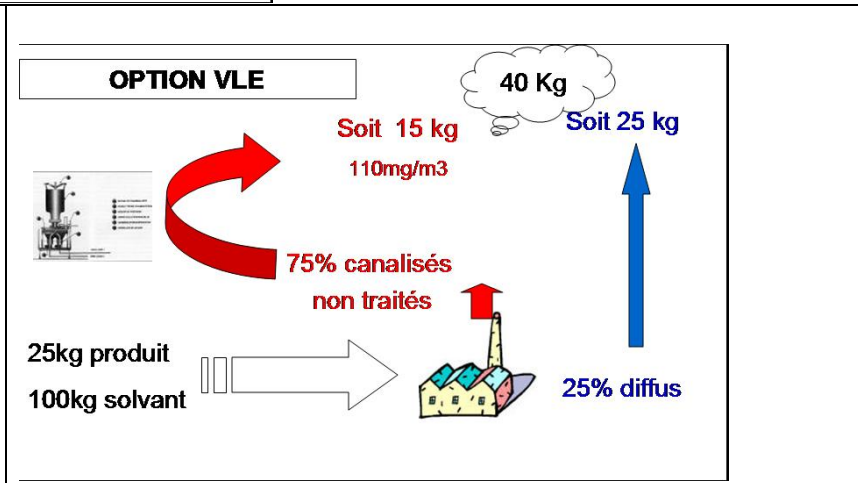
Il existe un certain nombre de guides de rédaction d'un SME de COV. Vous pouvez les télécharger à l'adresse suivante : http://www.ademe.fr/entreprises/polluants/polluants/includes/SME_COV.htm

Les différentes options de prise en compte sont proposés dans le tableau ci-dessous et illustrés sur la page suivante :

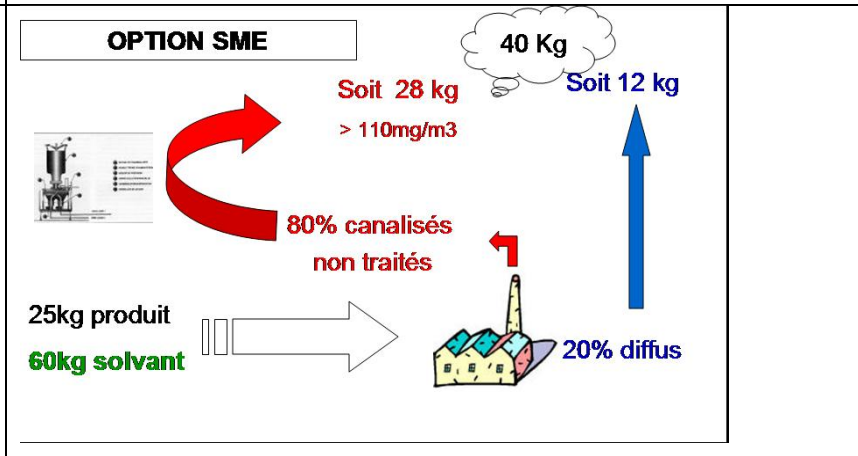
Option choisie	Situation de départ		VLE		SME 1		SME 2		Réduction à la source
Quantité solvant consommée	100 kg		100 kg		60kg réduction 40% à la source		60kg réduction 40% à la source		40kg réduction 60% à la source
Rejet Diffus	40%	40kg	25%	25kg	20 %	12kg	40 %	24kg	40%
Rejet Canalisé	60%	60kg	75%	15kg	80%	28kg	60%	16 kg	60%
Traitement des COV	NON		OUI + respect 110mg/Nm ³ Réduction 80%		OUI Réduction 42%		OUI Réduction 55%		NON
Total rejet COV	100 kg		40 kg		40 kg		40kg		40kg



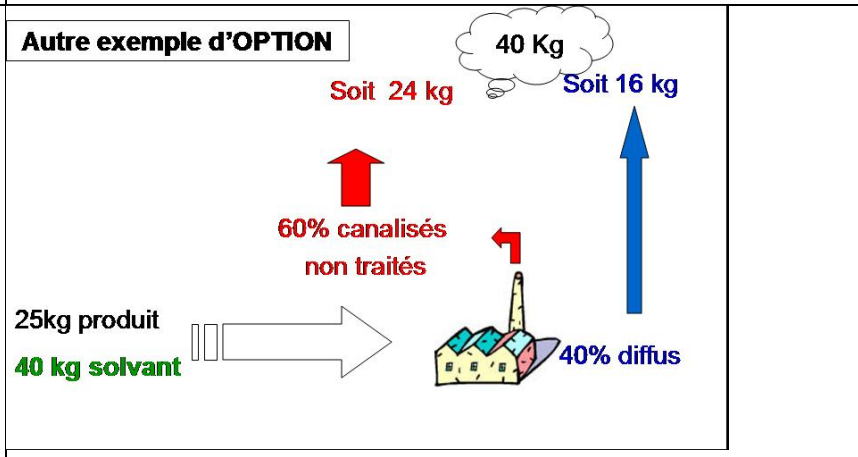
Traitement + Respect VLE
VLE canalisée et diffuse



Traitement (non respect VLEc)
+ Réduction à la source



Réduction à la source



Surveillance des émissions

Le plan de gestion de solvants (PGS)

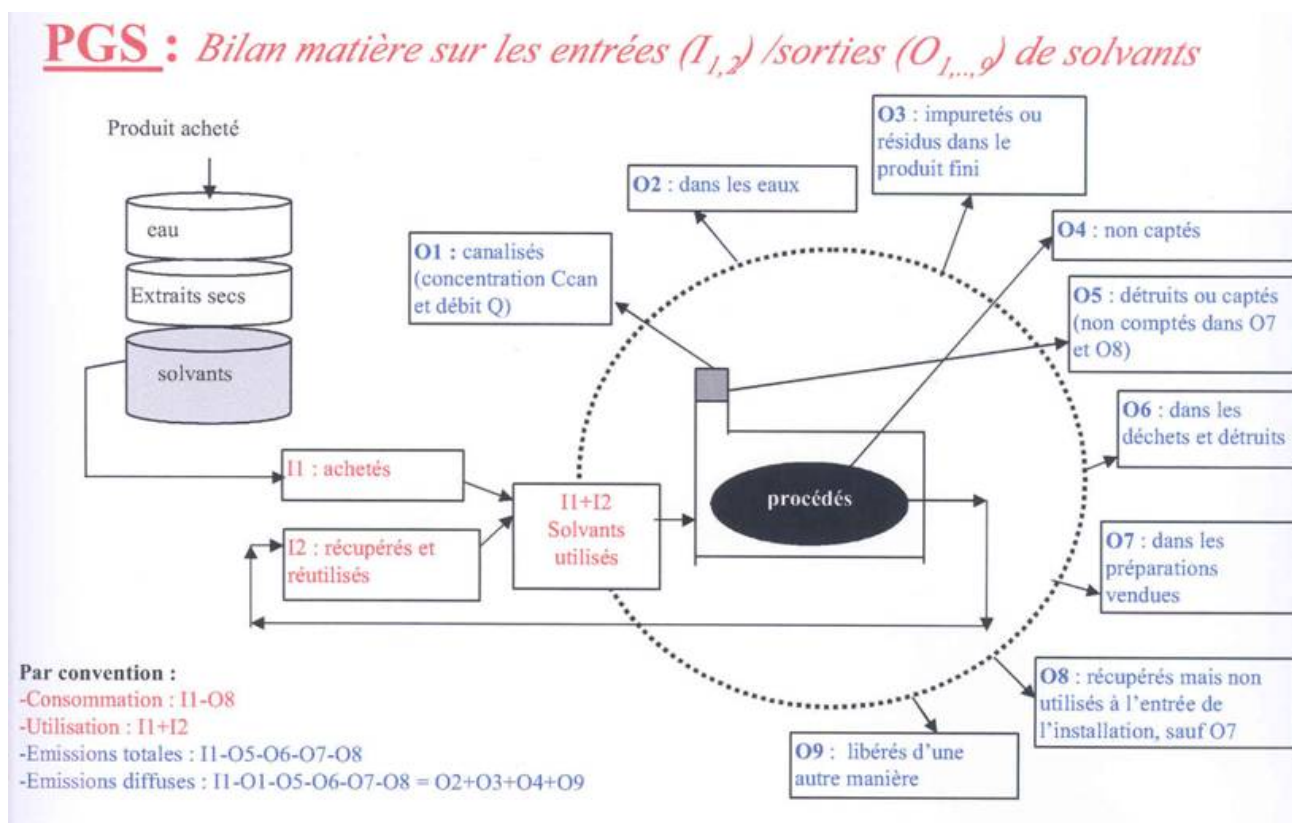
- mise en place obligatoire si **consommation > 1 t/an**
- transmission à l'inspecteur des ICPE et information sur les actions de réduction si **consommation > 30 t/an**

La surveillance en permanence obligatoire des rejets :

- si flux horaire maximal de COVNM > **15 kg/h** (cas général)
- si le flux horaire maximal de COVNM > **10 kg/h** (si équipement d'épuration des gaz chargés en COV nécessaire)
- si le flux horaire maximal de COVNM > **2 kg/h** (COV visés à l'annexe III, ou présentant une phrase de risques, ou composés halogénés)

La surveillance des effets sur l'environnement

- si rejets dans l'atmosphère > **150 kg/h** (20 kg/h dans le cas des COV visés à l'annexe III)



Source INERIS

Imprimerie (article 30-19°)	Impression sur rotative offset à sécheur thermique		VLEc = 15 mg/m ³ VLEd = 30%	
	Héliogravure d'édition :		VLEc = 75 mg/m ³	si la consommation est > 25 tonnes/an VLEd = 10% (installations autorisées après le 31/12/00) et 15% (installations autorisées avant le 01/01/01)
	Autres ateliers	VLEc = 75 mg/m ³	si la consommation est < 25 tonnes/an VLEd = 25%	si la consommation est > 25 tonnes/an VLEd = 20%
Revêtement adhésif (article 30-20°)	consommation < 5 t/an cas général = 110 mg/m ³ VLE fixée par AP ou arrêté-type		5 t/an < consommation < 15 t/an : VLEc = 50 mg/m ³ (150 mg/m ³ en cas de réutilisation) VLEd = 25% de la quantité de solvant utilisé	Consommation > 15 t/an : VLEc = 50 mg/m ³ (150 mg/m ³ en cas de réutilisation) VLEd = 20%
Revêtement sur un support en bois (article 30-21°)	consommation < 15 t/an VLEc = 110 mg/m ³ VLEd fixée par AP		15 t/an < consommation < 25 t/an : VLEc = 100 mg/m ³ VLEd = 25% de la quantité de solvant utilisée	consommation > 25 t/an VLEc = 50 mg/m ³ pour le séchage et 75 mg/m ³ pour l'application VLEd = 20%
Produit de préservation du bois (article 30-21°)	consommation < 25 t/an VLEc = 110 mg/m ³ VLEd fixée par AP ou arrêté-type		consommation > 25 t/an : VLEc = 100 mg/m ³ (sauf créosote) et VLEd = 45% ou 11 kg de COV par m ³ de bois imprégné	
Revêtement sur métal, plastique, textile, carton, papier (article 30-22°)	consommation solvants < 100 t/an VLEc = 110 mg/m ³ VLEd fixée par AP		100 t/an < consommation < 1 000 t/an VLEc = 110 mg/m ³ VLEd = 5% de la quantité de solvant utilisée	consommation > 1 000 t/an VLEc = 110 mg/m ³ VLEd = 3%
Emploi ou réemploi de caoutchouc (article 30-24°)	consommation < 15 t/an VLEc = 110 mg/m ³ VLEd fixée par AP		consommation > 15 t/an VLEc = 20 mg/m ³ (150 mg/m ³ en cas de réutilisation) VLEd = 25% de la quantité de solvant utilisé	
fabrication de bois et de plastique stratifié (article 30-26°)	consommation < 5 t/an cas général VLEc = 110 mg/m ³ VLEd fixée par AP		consommation > 5 t/an total des émissions < 30 g/m ²	
Laquage en continu (article 30-30°)	consommation solvants < 25 t/an cas général VLEc = 110 mg/m ³ VLEd fixée par AP		consommation solvants > 25 t/an VLEc = 50 mg/m ³ (150 mg/m ³ en cas de réutilisation) VLEd = 5% (installations autorisées après le 31/12/2000) et 10% (installations autorisées avant le 01/01/01) de la quantité de solvants utilisés	
Revêtement sur véhicules (article 30-33°)	consommation solvants < 10 t/an cas général VLEc = 110 mg/m ³ VLEd fixée par AP		consommation solvants > 10 t/an contraintes sur les émissions totales par type de matière traitée en kt de matière traitée	
Nettoyage de surface (article 30-36°) Solvants ordinaires	consommation solvants < 2 t/an cas général VLEc = 110 mg/m ³ VLEd fixée par AP		2 t/an < consommation solvants < 10 t/an VLEc = 75 mg/m ³ VLEd = 20% de la quantité de solvants utilisés	consommation solvants > 10 t/an VLEc = 75 mg/m ³ VLEd = 15% de la quantité de solvants utilisés
Nettoyage de surface (article 30-36°) Composés à phrases de risques et halogénés précités	consommation solvants < 1 t/an cas général VLEc = 2 ou 20 mg/m ³ , VLEd fixée par AP		1 t/an < consommation solvants < 5 t/an VLEc = 2 mg/m ³ (20 mg/m ³ pour les R 40) VLEd = 15% de la quantité de solvants utilisés	consommation solvants > 5 t/an VLEc = 2 mg/m ³ (20 mg/m ³ pour les R 40) VLEd = 10% de la quantité de solvants utilisés

b. Les plafonds d'émission nationaux.

Dans le cadre de la convention sur la pollution atmosphérique transfrontière à longue distance, adoptée à Genève en 1979, il a été signé à Göteborg, en 1999, un protocole relatif à la réduction de l'acidification, de l'eutrophisation et de l'ozone troposphérique. Ce protocole résulte d'une approche qui a conduit à établir des plafonds d'émission pour chacun des pays adhérents à la Convention de Genève, à l'issue de travaux de modélisation visant à optimiser les coûts des efforts de réduction des émissions de polluants au niveau européen.

En suivant la même démarche « multi-polluants (SO₂, NO_x, COV et NH₃) et multi-effets », ces travaux ont été repris par la Commission européenne pour préparer la Directive relative « aux plafonds d'émission nationaux de certains polluants atmosphériques ». Des plafonds d'émission ont été fixés pour chacun des Etats membres pour les émissions de SO₂, NO_x, COV et NH₃, plafonds généralement plus contraignants que ceux établis dans le cadre du protocole de Göteborg.

Dispositif communautaire

La directive 2001/81/CE, adoptée le 23 octobre 2001 **fixe des plafonds d'émission nationaux pour certains polluants atmosphériques**. Le tableau ci-dessous présente les plafonds fixés par le protocole de Göteborg et la Directive européenne, comparés aux émissions de 2001 et de 1990. Les plafonds relatifs aux composés organiques volatils ne portent que sur les émissions anthropiques, pour lesquelles des mesures de réduction sont envisageables, à l'exclusion des émissions biotiques (dues aux forêts, aux cultures...) ; de manière cohérente, les données d'émission sont également limitées aux émissions anthropiques.

	ÉMISSIONS 1990 (données du protocole de Göteborg, non réactualisées)	ÉMISSIONS 2001 (1)	PLAFONDS du protocole de Göteborg	PLAFONDS de la directive 2001/81/CE
SO ₂	1 269 kt	610 kt	400 kt	375 kt
NO _x	1 882 kt	1 411 kt	860 kt	810 kt
COV	2 957 kt	1 674 kt	1 100 kt	1 050 kt
NH ₃	814 kt	779 kt	780 kt	780 kt

(1) Inventaire des émissions de polluants atmosphériques en France au titre de la convention sur la pollution atmosphérique transfrontière à longue distance - format UNECE/NFR ; CITEPA ; décembre 2002.

Dispositif français

La France a engagé les travaux préparatoires nécessaires à l'élaboration de ce programme dès juin 2001, en confiant au CITEPA et à l'INERIS la réalisation d'une étude (« Optinec ») portant sur :

- l'évaluation des émissions à l'horizon 2010,
- l'examen des mesures envisageables de réduction des émissions, qu'il s'agisse des mesures de réduction à la source (mesures « techniques ») ou de mesures visant à réduire les émissions de manière indirecte, en modifiant le comportement des acteurs (mesures fiscales, instruments économiques, mesures incitatives...).

La directive européenne a été transposée par l'[arrêté du 8 juillet 2003](#) portant approbation du programme national de réduction des émissions de polluants atmosphériques (SO₂, NO_x, COV et NH₃) (JO du 30 octobre 2003 et BOMEDD n° 03/23).

c. Les émissions liées à l'utilisation de vernis et peintures.

Dispositif communautaire

Directive n° 2004-42/CE du Parlement européen et du Conseil du 21 avril 2004 relative à la réduction des émissions de composés organiques volatils dues à l'utilisation de solvants organiques dans certains vernis et peintures et dans les produits de retouche de véhicules, et modifiant la directive n° 1999/13/CE (JOUE L 143 du 30 avril 2004)

Dispositif français

Le décret n° 2006-623 et son arrêté d'application du 29 mai 2006 transposent en droit français les dispositions de la **directive n° 2004/42/CE du Parlement européen et du Conseil du 21 avril 2004 relative à la réduction des émissions de composés organiques volatils dues à l'utilisation de solvants organiques dans certains vernis et peintures et dans les produits de retouche de véhicules.**

Le décret est aujourd'hui codifié aux articles R. 224-48 à R. 224-59 du Code de l'environnement. Il précise dans son article 2 que les peintures et vernis de revêtement à des fins décoratives, fonctionnelles ou de protection, ainsi que les produits de retouche de véhicules figurant sur une liste établie par arrêté, ne peuvent être mis sur le marché que si leur concentration en composés organiques volatils ne dépasse pas des valeurs limites.

Les catégories de produits concernés.

L'arrêté du 29 mai 2006 dresse en **annexe I** la liste des catégories de peintures et vernis et de retouche automobile concernés.

Les **verniss et peintures** sont les produits énumérés, à l'exclusion des aérosols. Il s'agit de revêtements appliqués sur les bâtiments, leurs menuiseries de finition et garnitures et les structures associées à des fins décoratives, fonctionnelles et de protection.

Les **produits de retouche de véhicules** sont utilisés pour les opérations de revêtement de surface sur un véhicule routier ou sur une partie d'un tel véhicule, se déroulant hors des installations de fabrication, dans le cadre de la réparation, de la préservation ou de la décoration du véhicule.

Les concentrations en COV autorisées.

L'**annexe II** de l'arrêté du 29 mai 2006 détermine les valeurs limites en concentration en COV, ainsi que les délais d'application. Le respect des valeurs limites spécifiques à l'annexe II pour la concentration en COV est vérifié à l'aide des **méthodes analytiques** mentionnées à l'**annexe III**.

Etiquetage des produits et information de l'acheteur.

Lors de leur mise sur le marché, les produits doivent être munis d'une **étiquette** indiquant :

- la catégorie du produit et la valeur limite de concentration en COV ;
- la concentration maximale en COV du produit prêt à l'emploi.

Les concentrations sont exprimées en grammes de COV par litre de produit (g/L). A noter également que lorsque les produits de revêtement contiennent des solvants organiques en quantité supérieure à 1% en masse, les vendeurs de ces produits sont tenus de communiquer aux acheteurs, sur simple demande de leur part, et dans un délai de trois mois maximum, la concentration du produit en COV.

Conditions de mise en œuvre des nouvelles mesures.

Les produits fabriqués avant la date à laquelle les valeurs limites sont applicables pourront être mis sur le marché pendant un an après cette date.

Le décret prévoit en outre des dérogations pour les produits de restauration et d'entretien d'immeubles et de véhicules présentant une valeur historique ou culturelle.

Le non respect des dispositions du décret est passible de peines d'amende prévues pour les contraventions de 5ème classe.

2/ Sur la réduction des COV pour des aspects hygiène et sécurité

a. L'exposition aux risques CMR.

Si les VLE canalisées et diffuses dépendent du secteur d'activité concerné, elles dépendent surtout et avant tout de la toxicité des solvants/COV. Des VLE plus faibles sont dorénavant exigées pour les composés identifiés par certaines phrases de risque R ou listés dans l'annexe III de l'arrêté du 2 février 1998. Les phrases de risque R décrivent les risques (dont la toxicité) liés à l'utilisation des solvants/COV. Elles sont reportées sur les Fiches de Données de Sécurité (FDS) fournies avec les produits. Elles sont complétées par la classification distinguant les risques CMR (Cancérogène, Mutagène, Reprotoxiques c'est-à-dire toxique pour la reproduction) comme l'indique le tableau suivant :

Correspondance Phrases de Risques R classification CMR			
Catégorie CMR	1 « effets avérés »	2 « effets probables »	3 « effets possibles »
Symboles de danger	T-Toxique	T-Toxique	Xn-Nocif
Phrase de Risque : effet Cancérogène	R 45 ou R 49	R 45 ou R 49	R 40
Phrase de Risque : effet Mutagène	R 46	R 46	R 68
Phrase de Risque : effet toxique pour la Reproduction	R 60 ou R 61	R 60 ou R 61	R 62 ou R 63

Le tableau ci-dessous montre l'évolution des VLE à respecter suivant le type de COV :

Type de COV	VLE	Conditions d'application
Cas général	110 mgC/Nm ³ (éq. C)	Si flux > 2 kg/h
Annexe III*	20 mg/Nm ³ (masse réelle)	Si flux > 100 g/h
Halogénés R40*	20 mg/Nm ³ (masse réelle)	Si flux > 100 g/h
R45, 46, 49, 60, 61*	2 mg/Nm ³ (masse réelle)	Si flux > 10 g/h

* la VLE s'applique à la somme massique des COV

L'arrêté du 2 février 1998 et le décret CMR 2001-97 du 1er février 2001 demandent d'étudier en priorité le remplacement de ces solvants organiques par des "substances ou préparations moins nocives". Si le remplacement n'est techniquement pas réalisable il doit alors être justifié.

Même si des techniques de traitement existent, elles ne suppriment pas, pour les opérateurs, le danger lié à l'utilisation de ces solvants. A titre d'exemple, il est souhaité par les autorités que des produits cancérogènes, tel que le benzène, disparaissent des préparations et mélanges de solvants. **La suppression de ces solvants et leur remplacement par une technologie propre sans solvant (nouveaux procédés ou produits) ou par des produits solvantés beaucoup moins toxiques apparaissent donc comme des solutions prioritaires.**

III. STATISTIQUES DE CONSOMMATION DES SOLVANTS EN FRANCE ET EN AQUITAINE

1/ *Utilisation des solvants en France*

L'INRS a réalisé fin 2004 un panorama de l'utilisation des solvants en France qui est présenté ici. Cette enquête a permis de réaliser une cartographie de l'utilisation des solvants, que ce soit dans les secteurs industriels fabricant des préparations solvantées ou dans les secteurs utilisateurs de telles préparations. Les résultats présentés dans ce chapitre sont extraits de ce panorama.

La consommation globale des solvants en France est représentée sur la figure 1 ainsi que la répartition au niveau des fabricants et des utilisateurs de préparations solvantées (figures 2 et 3)

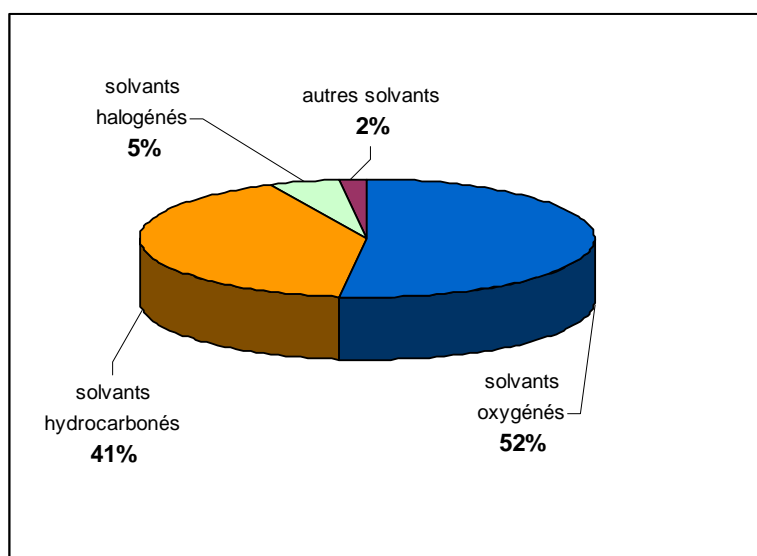


Figure 1 : Consommation globale de solvants en France : 100% = 548 kT

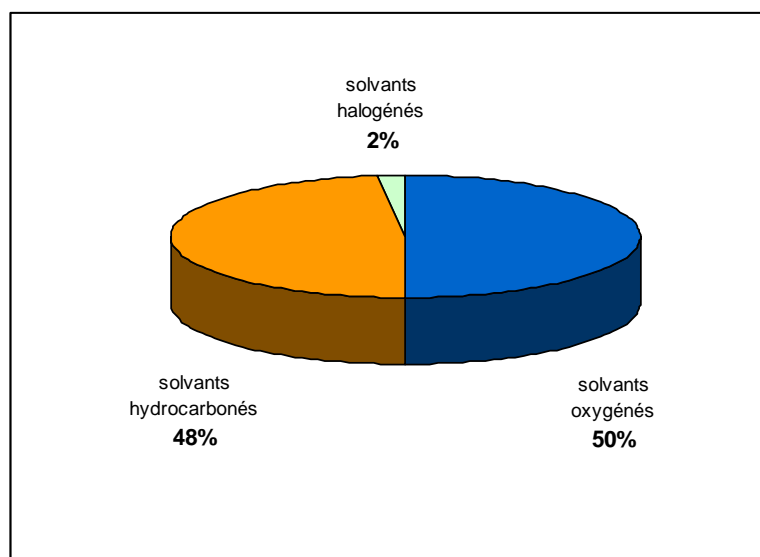


Figure 2 : Consommation de solvants pour la fabrication de préparations solvantées : 100% = 324 kT

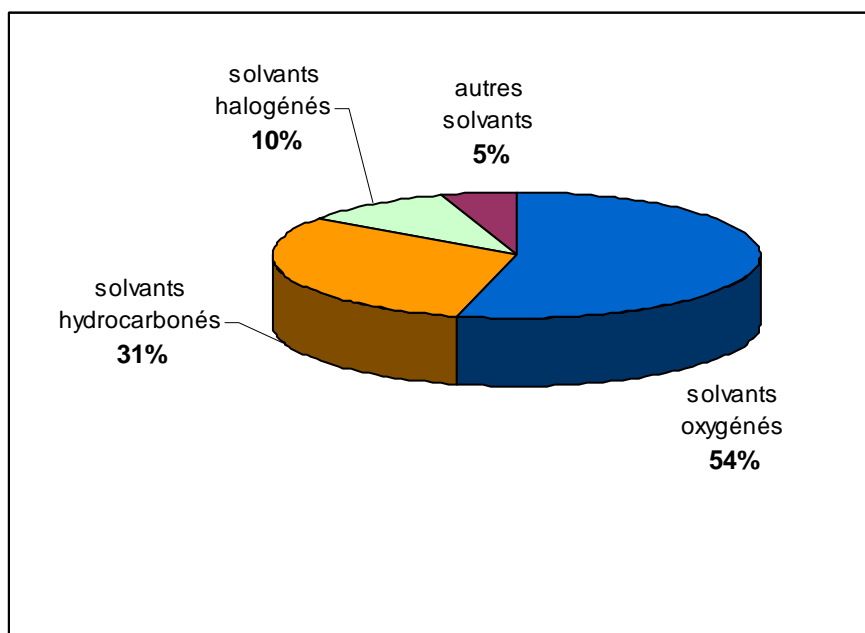


Figure 3 : Consommation de solvants des secteurs utilisateurs de préparations solvantées : 100% = 224 kT

Un point majeur à noter est la place prédominante des solvants oxygénés et la faible proportion des solvants halogénés dû aux contraintes réglementaires depuis 1987 (protocole de Montréal) qui ont entraîné l'arrêt de la production depuis 1996 des Chlorofluorocarbones (CFC), HydroBromoFluoroCarbones (HBFC), méthyl chloroforme et tétrachlorure de carbone et d'ici 2025 les HydroChloroFluoroCarbones (HCFC).

La répartition de la consommation de solvants par secteur industriel produisant des préparations solvantées est donnée sur la figure 4

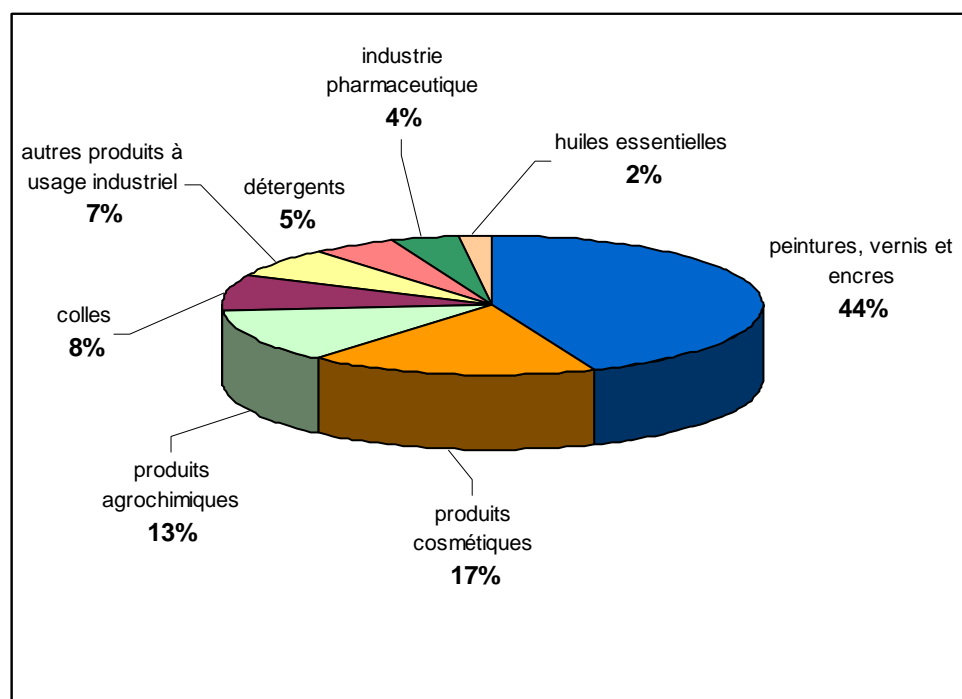


Figure 4 : Répartition de la consommation de solvants par secteur industriel produisant des préparations solvantées : 100% = 324 kT

Les plus gros utilisateurs de solvants dans leurs préparations sont les industriels du secteur des peintures, vernis et encres, suivi du secteur des cosmétiques, des produits agrochimiques et des colles.

En ce qui concerne l'utilisation des préparations solvantées, les secteurs qui en consomment le plus sont (du plus consommateur au moins):

- le secteur de la fabrication d'articles divers en matières plastiques : NAF252G (vaisselle et articles de ménage, auto-adhésifs et bandes, articles scolaires et de bureau, etc) qui utilisent des encres et des solvants pour le nettoyage de surface.
- l'imprimerie de labeur (NAF222C) avec les encres et les vernis
- la peinture (NAF454J) : les préparations solvantées consommées par ce secteur sont à 87% des peintures aqueuses. Par contre, parmi les solvants utilisés tels que, 51% est du white spirit
- la fabrication d'emballages en matières plastiques : NAF252C (qui utilisent des diluants pour encres et des adhésifs solvantés),
- la fabrication de meubles meublants (NAF361G) qui utilise essentiellement des colles solvantées
- etc

2/ Utilisation des solvants dans le domaine des peintures/vernis

La figure 6 indique la nature des solvants les plus utilisés dans l'industrie des peintures, vernis et encres ainsi que leur proportion. Une vingtaine de solvants ont été recensés, le plus consommé étant le white-spirit suivi du xylène.

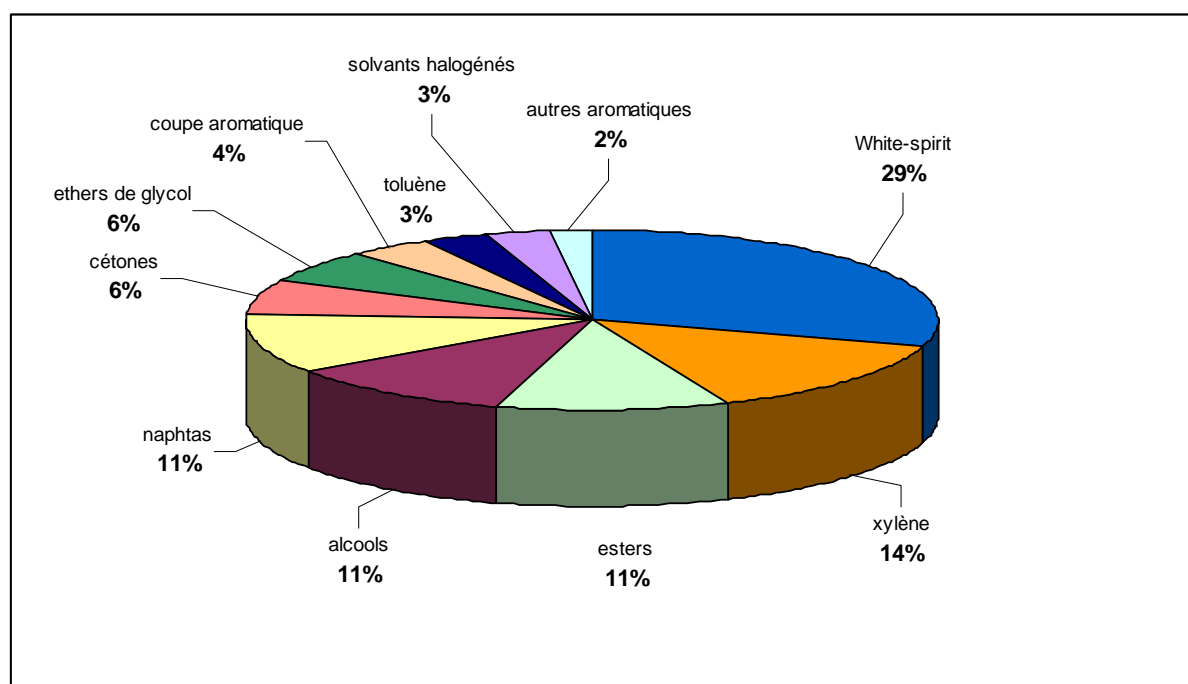


Figure 6 : solvants utilisés dans le secteur des peintures, vernis et encres : 100% = 143 kT

Le bâtiment et l'industrie (chacun 34%) sont les plus gros consommateurs de peintures suivis par le grand public (24%) : cf figure 7

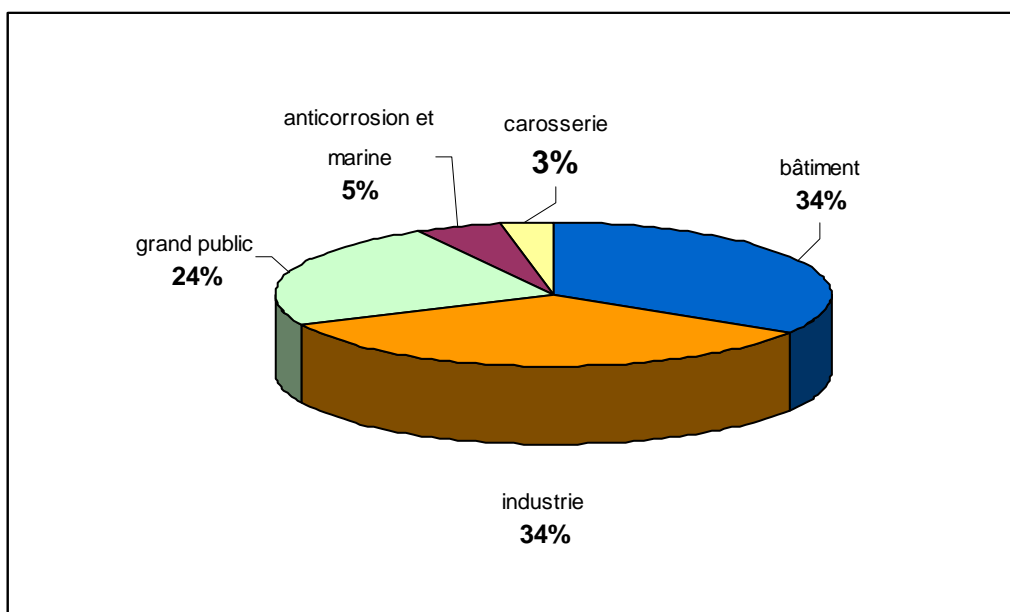


Figure 7 : Répartition des peintures produites par secteur d'utilisation

Bien que ce secteur d'activité soit très consommateur, une faible proportion de préparations fabriquées ont une forte teneur en solvant (figure 8).

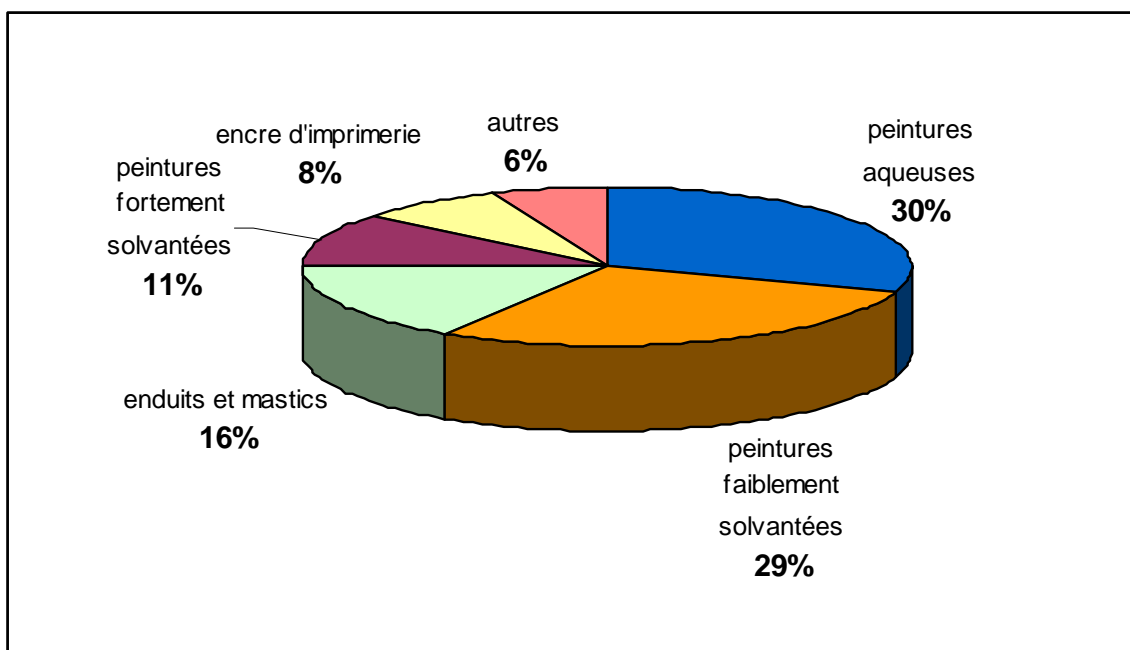


Figure 8 : Types de peinture, vernis et encre produits

3/ Utilisation des solvants en Aquitaine (Source - CRAM Aquitaine - Actualités en prévention - 16-17 mai 2006 à Bordeaux)

Les principales familles de solvants (figure 9) utilisées sont :

- Les solvants oxygénés dont 20% de cétones (acétone et MEK), 17% d'esters (acétate d'éthyle et de butyle), 12% d'alcools (éthanol, IPA) et 6% d'éthers de glycol (essentiellement série propylénique)

- Les solvants hydrocarbonés dont 27% d'aromatiques (toluène, xylène, éthylbenzène et styrène) et 8% d'aliphatiques.
- Les solvants chlorés (tétrachloroéthylène, trichloréthylène et dichlorométhane)

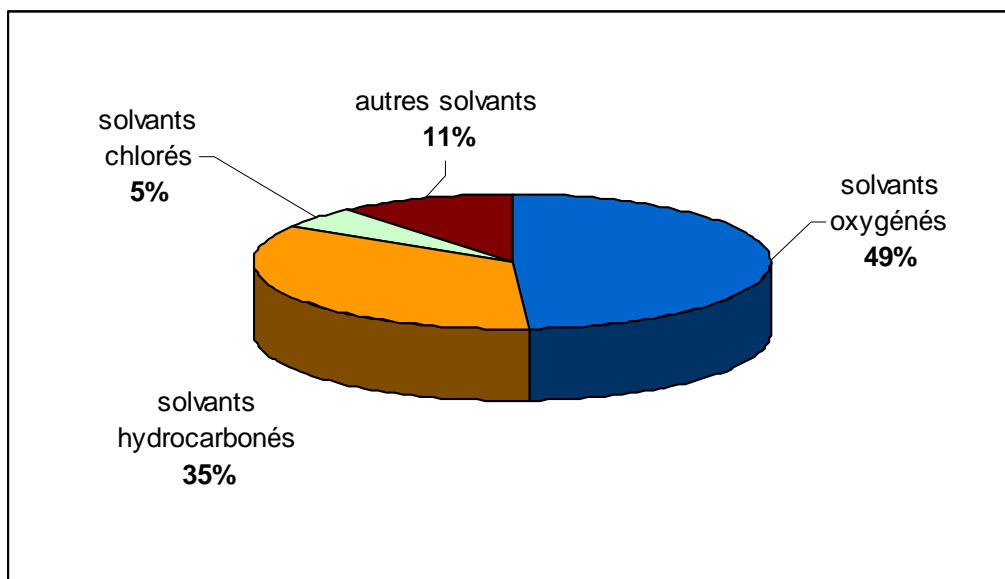


Figure 9 : Principales familles de solvants utilisées en Aquitaine

Les solvants les plus utilisés en Aquitaine, le toluène et l'acétone, sont présents aux postes de travail à des concentrations très inférieures aux valeurs limites d'exposition professionnelle. Les solvants chlorés ne constituent qu'un faible pourcentage des solvants utilisés en Aquitaine (5%) ce qui est en concordance avec l'enquête effectuée par l'INRS sur l'utilisation des solvants en France.

Il convient également de noter que les éthers de glycol de la série propylénique tendent de plus en plus à remplacer ceux de la série éthylénique (84% pour 16%) ce qui est très favorable sur le plan de l'hygiène et sécurité.

Les secteurs d'activités utilisant des solvants en Aquitaine sont essentiellement le bois – ameublement, la chimie-caoutchouc et la métallurgie (figure 10)

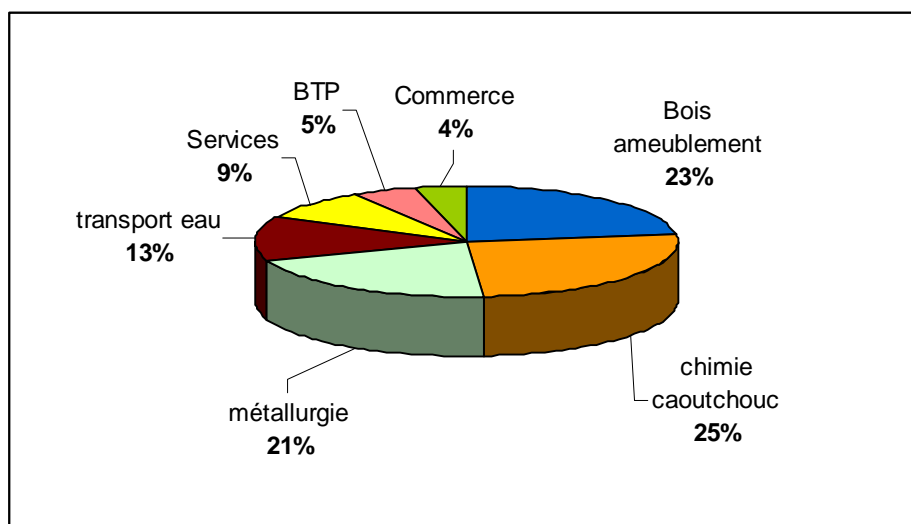


Figure 10 : utilisation des solvants par secteurs d'activité (Comité Technique National)

IV. LES SOLVANTS DANS LES PEINTURES/VERNIS

1/ Propriétés des solvants

Un solvant est un composé chimique qui a le pouvoir de dissoudre, mettre en suspension ou extraire des substances sans subir de modification chimique. Grâce à ces propriétés, les solvants sont couramment employés dans des opérations :

- de nettoyage et dégraissage des métaux, matières plastiques avant mise en peinture
- de nettoyage des outils
- de décapage (des peintures, vernis, colles, etc)
- de dilution de produits tels que peintures, vernis, encres, colles, etc
- d'extraction et fabrication de produits chimiques

Associés à ces diverses propriétés, les solvants sont généralement très volatiles donnant lieu aux émanations de COV : Composés Organiques Volatiles.

Les COV sont définis comme un composé organique ayant une pression de vapeur de 0.01 kPa ou plus à une température de 293.15K (20°C) ou ayant une volatilité correspondante dans les conditions d'utilisations particulières.

D'une autre manière, les COV sont tous les composés organiques ayant un point d'ébullition initial en dessous de 280°C.

Du fait de leur volatilité, des vapeurs de solvants se retrouvent en concentration plus ou moins élevée à de nombreux postes de travail, induisant une exposition respiratoire et parfois cutanée de très nombreux travailleurs.

2/ Familles de solvants

Les solvants organiques peuvent être regroupés en 3 grandes familles :

Famille	Types	Exemples
Solvants hydrocarbonés		Pentane, toluène, xylène, cyclohexane, Solvants pétrolier (Essence C, white spirit, etc)
Solvants oxygénés	Alcool Esters Cétones Ethers Ethers de glycol	Ethanol, méthanol Acétate d'éthyle, d'isopropyle Acétone, Méthyléthylcétone (MEK) Méthyl-t-Butyléther (MBTE), Tétrahydrofurane (THF) Butylglycol (EGBE), Méthoxypropanol (PGME)
Solvants halogénés	Bromés Fluorés Chlorés	n-bromopropane HFC, HCFC Trichloroéthylène (TCE), Perchloroéthylène Dichlorométhane

3/ Les risques des solvants

Les propriétés physiques (inflammabilité) et/ou toxiques pour l'Homme et pour l'environnement les font classer parmi les substances dangereuses.

Les informations relatives à la « dangerosité » de chaque solvant font partie des indications répertoriées dans la fiche de données de sécurité (FDS). Celle-ci doit obligatoirement être transmise par le fournisseur de solvant ou du produit solvanté (type peinture, vernis, laque, etc). De plus, sur les emballages, les étiquettes reprennent les principales données sous forme de symboles et d'informations écrites (phrases de risque R et conseils de prudence S) : cf annexe.

Le transport, le stockage et la manipulation des solvants et préparations solvantées sont réglementairement encadrés au niveau hygiène, sécurité et environnement. De plus, il existe des

restrictions d'usage supplémentaires pour certains d'entre eux (visés par le décret CMR : cf plus loin) en raison de leur nocivité pour la santé et/ou l'environnement.

Ainsi, un usage abusif et irréfléchi de ces composés et l'absence de mesures de prévention ou le non-respect de la réglementation peuvent engager la responsabilité civile ou pénale de l'entreprise.

Le choix d'un solvant passe par l'évaluation de ses performances technico-économiques tout en intégrant l'impact qu'aura ce solvant pour la sécurité, la santé des opérateurs et l'environnement.

a. Risque vis-à-vis de la sécurité : Inflammabilité et explosivité de certains solvants

A l'exception de certains solvants (tels que les chlorés et fluorés) tous les solvants sont, à des degrés divers, inflammables.

Le potentiel d'inflammabilité d'un produit est donné par son **point éclair**. Il correspond à la température minimale au dessus de laquelle le liquide émet suffisamment de vapeurs capables de s'enflammer en présence d'une flamme ou d'une étincelle. Ainsi, il faut utiliser les solvants dans des conditions de température à l'état liquide largement inférieures à la valeur du point éclair. Sinon, le risque doit être maîtrisé par l'utilisation de moyens permettant de canaliser ou limiter les vapeurs de solvants : ventilation, inertage, vide, etc.

Pour les solvants à point éclair élevés dits de classe A3 (A3 étant une dénomination utilisée par l'industrie du pétrole relative au classement incendie), ils doivent être utilisés à chaud, ce qui implique des aménagements spécifiques.

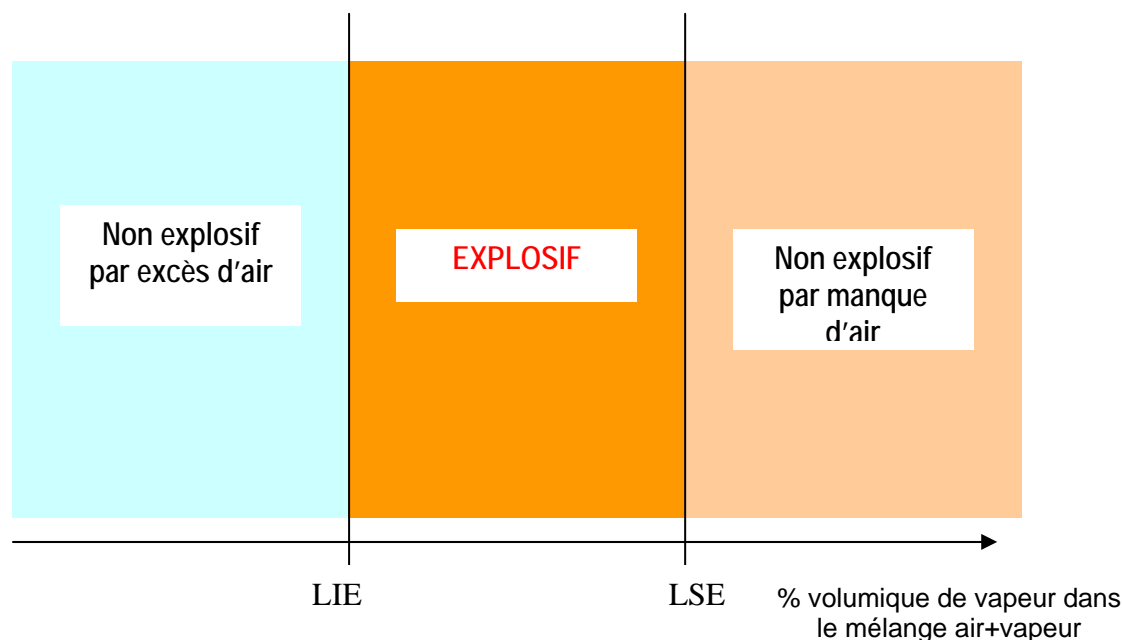
Pour les solvants à point éclair faible, le risque d'explosion doit être pris en compte (éviter la présence de points chauds à proximité du poste utilisant les solvants).

Attention aux solvants à point éclair non mesurable ou masqué!

Ce sont souvent des « coupes » pétrolières inflammables au départ dans lesquelles ont été rajouté des produits chlorés qui permettent de masquer le point éclair en empêchant de faire une mesure du point éclair selon les normes en vigueur. L'utilisateur pense utiliser un produit non inflammable. Le problème est que lors de l'utilisation, le produit ayant servi à masquer le point éclair s'évapore au bout de quelques semaines ou quelques mois. On se retrouve donc avec un solvant à point éclair faible, inflammable et des risques d'explosion qui peuvent en découler.

Un autre risque découle de l'inflammabilité des vapeurs de solvants. Il s'agit du risque **d'explosion** des vapeurs quand elles sont dans des proportions définies de mélange avec l'air et en cas de contact avec une source d'ignition (surface chaude, flamme, étincelle, etc). Ce phénomène est caractérisé par 2 concentrations limites qui définissent le domaine d'explosivité :

- **La limite Inférieure d'Explosivité (LIE)** qui est la concentration minimale de vapeur de solvant dans le mélange gazeux air+solvant à partir de laquelle le mélange devient explosif
- **La Limite Supérieure d'Explosivité (LES)** qui est la concentration maximale de vapeur de solvant dans le mélange gazeux air+solvant à partir de laquelle le volume d'air n'est plus suffisant pour rendre le mélange explosif.



b. Risque vis-à-vis de la santé des travailleurs : toxicité des solvants

Au niveau européen, les dangers relatifs à la toxicité des produits sont symbolisés par les pictogrammes suivants :

C - Corrosif	E-Explosif	Xn - Nocif	F+ - Extrêmement inflammable F - Facilement inflammable
T - Toxique T+ - Très toxique	Xi - Irritant	O - Comburant	N - Dangereux pour l'environnement

Ces pictogrammes sont complétés par les phrases de risques R et les conseils de prudence S (cf annexe).

Dans le cas particulier des solvants à caractère cancérigène, mutagène ou toxique pour la reproduction, il existe une classification spécifique dite « CMR » (Cancérigène, Mutagène, Reprotoxique) pour chacun de ces effets en 3 catégories :

- 1 pour les effets avérés pour l'Homme
- 2 pour les effets probables pour l'Homme
- 3 pour les effets possibles pour l'Homme

L'INRS a publié un aide-mémoire technique (ED 976) sur ces produits CMR dans lequel on peut trouver par ordre alphabétique ou par numéros CAS leur classification.

Exemples :

- Le toluène (n° CAS : 108-88-3) – Classement : C2, M3 (Cancérogène catégorie 2 et Mutagène Catégorie 3)
- Le tétrachloroéthylène (n° CAS : 79-01-6) – Classement : R3 (Reprotoxique catégorie 3)

Cette classification est amenée à évoluer : des propositions sont actuellement en cours pour modifier l'étiquetage de l'éthanol (en C1), du THF (tétrahydrofurane) en C3, et de l'acétone.

Pour prévenir les risques professionnels pour les salariés manipulant ces produits, la réglementation définit des valeurs limites d'exposition par produit. Ces valeurs indiquent des niveaux de concentration de vapeur de solvants à ne pas dépasser dans l'atmosphère de travail. Elles ne sont pas établies pour tous les produits ce qui ne signifie pas pour autant que ces produits ne sont pas dangereux.

On distingue :

- **la VLE (Valeur Limite d'Exposition)** à court terme, considérée comme la concentration maximale sur 15 minutes à laquelle peut être exposé un opérateur sans risque d'effets toxiques immédiats
- **la VME (Valeur Maximale d'Exposition)** à moyen terme, considérée comme la concentration moyenne maximale admissible pondérée pour 8h par jour et 40h par semaine. La VME peut être dépassée sur de courtes périodes, sous réserve de ne pas dépasser la VLE, lorsqu'elle existe

Ces valeurs sont disponibles :

- dans une note documentaire de l'INRS (ND-2098-174-99)
- les fiches toxicologiques éditées par l'INRS
- la fiche de données de sécurité du produit (FDS)

Elles sont amenées à évoluer suite à l'évolution des connaissances sur la toxicité des produits.

Enfin, certains solvants peuvent provoquer des maladies considérées comme maladies professionnelles répertoriées dans des tableaux (disponibles sur le site www.inrs.fr ou auprès des CRAM : Caisses Régionales D'assurance Maladie). Les personnes atteintes bénéficient du régime général d'indemnisation de la Sécurité Sociale.

c. Risque pour l'environnement : écotoxicité des solvants

L'écotoxicité concerne les effets toxiques des solvants sur l'environnement (air, eaux et sols). Les effets toxiques peuvent être à court terme (en cas de rejets ou fuites par exemple) ou à long terme dû au phénomène de bioaccumulation et de rémanence.

Impact sur l'air :

Les COV dans l'air provoquent 4 phénomènes ayant un impact non négligeable sur l'environnement :

- **Pollution photochimique** : sous l'effet du rayonnement solaire, la réaction entre un COV et les oxydes d'azote présents dans l'atmosphère produit de l'ozone et divers polluants qui ont un impact direct sur la population ainsi que des effets néfastes sur la faune et la flore
- **Dégradation de la couche d'ozone** : les COV pouvant être transportés jusque dans la haute atmosphère vont provoquer la dégradation de la couche d'ozone. C'est le cas des solvants chlorés ayant entraîné l'interdiction de certains solvants tels que le T111 (1,1,1 trichloroéthane), le CFC113 (1,1,2 trichloro 1,2,2 trifluoroéthane) et dans les années qui viennent, les HCFC (HydroChloroFluoroCarbones).
- **Effet de serre** : les COV contribuent à l'effet de serre de façon plus ou moins conséquente en fonction de leur potentiel de réchauffement global (indice dit GWP « Global Warming Potential »)
- **Nuisances olfactives**

Impact sur les sols

L'impact des solvants sur les sols est lié à leur faible biodégradabilité, surtout pour les hydrocarbures aliphatiques halogénés et les hydrocarbures aromatiques. Lors d'un déversement accidentel, les polluants qui ne s'infiltrent pas forcément dans les sols peuvent entraîner des effets néfastes pour la faune et la flore : modification du couvert végétal, modification de la biodiversité animale et du fonctionnement des écosystèmes.

Impact sur les eaux

Plusieurs incidences sont liées à un déversement accidentel de solvant dans un cours d'eau :

- Pollution des eaux superficielles
- Fixation de certains composés non biodégradables dans les sédiments. Dans le cas des hydrocarbures aliphatiques, leur faible viscosité et leur haute densité leur permet de pénétrer facilement dans les sols entraînant une pollution durable des eaux souterraines
- Accumulation dans les organismes vivants (ex : poisson) d'où une contamination de la chaîne alimentaire
- Pour les composés biodégradables, ils appauvrissent le milieu naturel en oxygène d'où un effet néfaste sur l'écosystème aquatique.

Si les effluents sont envoyés en station d'épuration, certains solvants présents peuvent être difficilement dégradables par les procédés de traitement classique. Ils se concentrent alors soit dans les boues d'épuration, soit dans le milieu naturel. Certains traitements (bassins aérés) favorisent aussi le transfert de ces substances volatiles vers l'atmosphère.

A noter toutefois que la biodégradation peut engendrer la formation de substances beaucoup plus toxique que le composé original : c'est le cas du trichloréthylène qui par biodégradation anaérobie se transforme en mono chlorure de vinyle (composé classé cancérigène de catégorie 1).

V. LES FAMILLES DE PEINTURES/VERNIS SOLVANTES

1/ *Formulation d'une peinture liquide*

Il existe sur le marché différents produits assimilables à des peintures : les primaires, les apprêts, les vernis, les couches de finition, etc.

De plus, le marché des peintures peut être divisé en 6 grands domaines d'application :

- les peintures bâtiment
- les peintures grand public
- les peintures anticorrosion
- les peintures industrie
- les peintures marines
- les peintures pour la carrosserie

Les peintures solvantées interviennent dans tous les domaines à des taux variables.

Quelque soit le produit, on retrouve essentiellement 4 composants dans une peinture liquide:

- les matières filmogènes (ou liants) : entre 20 et 60% en poids
- les solvants ou diluants (solvant organique ou eau) : entre 30 et 80% en poids
- les pigments : entre 2 et 40% en poids
- les additifs : entre 0 et 5% en poids

Les proportions de solvant par rapport à la fraction solide (liant + pigments + additifs) sont variables selon les types de peinture :

	% solide	% solvant
Peinture conventionnelle	30%	70
Peinture à haut extrait sec	70%	30%
Peinture base aqueuse	25%	75%
Laque	10%	90%
Peinture UV	100%	0%

a. Solvants et diluants :

On utilise généralement un mélange de solvant dont le rôle est de dissoudre les constituants ou de les maintenir en suspension, assurant l'homogénéité du mélange. Lors de l'application, des diluants peuvent être rajoutés pour fluidifier la préparation et faciliter l'application de la peinture sur le support. Lors du séchage, la peinture durcit du fait de l'évaporation du solvant et des éventuelles réactions chimiques et/ou siccatives (réaction avec l'oxygène de l'air) se produisent.

La sélection des solvants se base principalement sur la capacité du solvant à solubiliser les composants de la peinture ainsi que sur sa vitesse d'évaporation. D'autres critères sont également pris en compte lors du choix du solvant, notamment les risques encourus lors de l'exposition aux vapeurs de solvant, les risques d'incendie et/ou d'explosion, le stockage et les nuisances environnementales engendrée par les émissions de COV.

b. Liants :

Le liant permet de définir le comportement du revêtement lors de son application ainsi que les propriétés ultérieures du produit après séchage i.e. la souplesse et la durabilité du film et sa résistance chimique. La qualité du liant permet également l'accroche du film sur le support et la cohésion du système. Les principaux liants sont les résines alkydes (glycerophtaliques), les huiles végétales (ester de glycerol et acides gras insaturés), les standolies (huiles siccatives), les résines vinyliques, acryliques, styrene-butadiene, les paraffines chlorées, mélaminés, phénoliques, époxydiques, uréthanes, cellulosiques, colophanes. Le choix du liant sera déterminé en fonction des propriétés physiques et chimiques nécessaires au produit final.

c. Les charges et additifs

Les charges sont des poudres insolubles maintenues en suspension dans le liant. Elles permettent de modifier les propriétés rhéologiques du mélange, son aspect (mat ou satiné), son opacité, sa compacité et son imperméabilité. Une peinture riche en liant et pauvre en charge aura un aspect brillant et inversement. Dans le cas d'une préparation sans charges ni pigment, on parle alors de vernis.

Les charges les plus courantes sont les silicates (kaolin, talc, mica), les carbonates (craie), des sulfates (de calcium ou de baryum) des oxydes et des hydroxydes (silice, alumine)

Les additifs comprennent les surfactants, les épaississants, les agents de coalescences, les antimousses, les plastifiants (dont le rôle est d'éviter le durcissement des résines trop sèches et cassantes), les biocides, les fongicides, les catalyseurs, etc.

d. Les pigments

Il s'agit de poudres très fines et insolubles dans le milieu (solvant et liant). On trouve des composés inorganiques oxydes métalliques, noir de carbone ou organiques. Ils sont généralement classés en quatre classes : Les pigments colorés, les pigments blancs, les pigments métalliques et les pigments fonctionnels. Les colorants assurent la même fonction que les pigments, mais ils sont solubles et leur pouvoir opacifiant est faible. On les utilise parfois dans la formulation des vernis.

2/ Les peintures solvantées

Les principales peintures solvantées sont présentées dans le tableau ci-dessous avec les solvants utilisés pour chaque type de liant. La teneur en solvant de ces produits est généralement comprise entre 400 et 600 g/L

Liant	Solvants	Commentaires
Résines vinyliques	Cétone (MEK, Méthylisobutylcétone) HCA (toluène, xylène) Esters (acetate d'éthyle) Ethers de glycol	Ont tendance à disparaître du marché actuel
Polyacétals vinyliques	Alcools (IPA) Toluène Cétones Esters	Utilisé dans les peintures primaires réactives dites « wash primer » dans l'industrie navale et automobile
Résines cellulosiques	Cétones Acétates d'éthyle ou butyle HCA Alcools	
Huiles siccatives	Essence de térébenthine White spirit Ester	Ce sont des esters insaturés naturels formés à partir de glycérine et d'acides gras. Elles peuvent être épaissies par cuisson ou soufflage (standolies). Elles peuvent être modifiées par combinaison avec un hydrocarbure insaturé (huiles styrénées). Elles s'oxydent, réticulent et durcissent au contact de l'air. Elles sont généralement utilisées en combinaison avec des résines glycérophtaliques, phénoliques (verniss gras), etc
Alkydes	Alcool butylique Cétones HCA (toluène, xylène) Terpènes, solvants naphtha White spirit	Les résines oléoglycérophtaliques sont une classe importante des résines alkydes
Résines acryliques	HCA (toluène, xylène)	Elles sont commercialisées sous 2 formes :

	esters, cétones	<ul style="list-style-type: none"> - sous forme polymère en solution dans un solvant (esters, cétones, hydrocarbures) : le séchage s'effectue par évaporation de solvant - sous forme de monomère jouant le rôle de solvant dans les peintures à haut extrait sec. Le durcissement se fait alors sous l'action des UV et d'un photo-initiateur (ether de benzoïne, fluoroïne)
Résines aminées	Acétate de Butyle, HCA (toluène, xylène), solvant naphtha, alcools butylique et isopropylique	Ces résines durcissent à froid sous l'effet d'un catalyseur acide (acide chlorhydrique, phosphorique, benzène-sulfonique, etc) ou par cuisson au four. Les résines mélamine peuvent être ajoutées aux alkydes, polyesters ou résines acryliques pour constituer des peintures à haut extrait sec
Résines phénoliques (novolaques et Resols phénoplastes)	Cétones, alcools	Les novolaques sont des résines linéaires thermoplastiques qui sèchent à l'air Les résols et phénoplastes sont des résines ramifiées thermodurcissables qui doivent subir une cuisson au four. Les résines phénoliques sont souvent associées à des alkydes.
Résines époxydiques	Cétones, esters, éthers de glycol alcool butylique, toluène HCA (toluène, xylène)	Les préparations sont présentées en 2 parties à mélanger : elles durcissent à température ambiante Lorsqu'elles sont en une partie, elles sont associées à des résines aminées, phénoliques ou acryliques thermodurcissables : elles durcissent par cuisson au four
Polyesters insaturés (diacide + dialcool) + monomère vinylique	Le monomère vinylique (généralement styrène) joue à la fois le rôle de solvant et de liant	
Polyuréthanes bicomposants	Acétate d'éthyle, d'isopropyle, d'amyle, de butyle, de méthylglycol, d'éthylglycol ; cétones, éthyl benzène, HCA (toluène, xylène)	Il existe des PU bicomposants sans solvant dans lesquels on emploie un polyisocyanate liquide tel que le diisocyanate de diphenylméthane. Ces systèmes durcissent à l'air
Gommes et résines naturelles	Alcool éthylique Cétones HCA (toluène, xylène)	Le damar, le copal, la gomme laque, la colophane, ... mélangés à des huiles siccatives sont utilisés depuis longtemps pour obtenir des vernis gras
Copolymères vinyl-toluène-butadiène (ou Pliolite)	White spirit HCA (toluène, xylène)	Le butadiène est quelquefois remplacé par un acrylate
Polyoléfines halogénées	HCA (toluène, xylène)	Ce sont des polybutadiènes ou polyéthylènes chlorés
Silicones	HCA (toluène, xylène)	
Caoutchouc chloré	HCA (toluène, xylène) Essences spéciales, white spirit	Ce type de résine nécessite de grande quantité de solvant. Elles tendent à ne plus être utilisées.

Tableau 1 : classification des peintures selon le liant qui les compose.

HCA : hydrocarbure aromatique

VI. LA GESTION DES EMISSIONS DE COV

1/ *Le Schéma de Maîtrise des Emissions (SME)*

Dans le cadre de la réglementation « COV » (Directive 1999/13/CE et arrêté du 2 février 1998 modifié par l'arrêté du 29 mai 2000), 2 possibilités sont proposées aux installations ICPE (Installations Classées pour la Protection de l'Environnement) soumises à autorisation ou à déclaration:

- **Le respect des VLE (Valeurs Limites d'Emission) canalisées et diffuses** par source émettrice ce qui conduit à l'émission d'un flux total de COV (en Tonnes/an). Cette option peut être plus ou moins difficile de mise en œuvre car la mesure ou l'évaluation de ces émissions reste problématique.
- **La mise en place d'un Schéma de maîtrise des émissions (SME)** qui permet de raisonner en terme de flux annuel d'émissions et non en respect systématique des VLE canalisées et diffuses. Cette approche, plus contraignante en matière de quantité de solvant rejetée à l'atmosphère, présente toutefois l'avantage d'un coût réduit de mise en œuvre car elle n'implique pas la surveillance de la concentration des effluents en COT (Composés Organiques Totaux), ni l'investissement dans des installations coûteuses de traitement des rejets qui dans le secteur des peintures, vernis, encres et adhésifs seraient certainement sous-employées et consommatrices d'une énergie principalement thermique difficilement réutilisable.

Le SME garantit que le flux annuel émit de COV n'excède pas ce qui serait obtenu par un strict respect des VLE canalisées et diffuses. Les modalités de calculs sont reprises dans la circulaire d'application des SME téléchargeable sur le site :

<http://www.ademe.fr/entreprises/polluants/polluants/docs/cov/CIRCULAIRE.pdf>

Pour le cas particulier des COV de l'annexe III (CMR), des VLE spécifiques plus strictes sont fixées par la réglementation (cf arrêté du 2 février 1998).

Pourquoi choisir l'option SME ?

- Lorsque l'entreprise souhaite mettre en œuvre une technologie conduisant à une réduction significative des émissions de COV ou de la consommation de solvants, cette option est bien évidemment plus intéressante que le respect des VLE
- la mise en place d'un SME, basé sur un flux annuel d'émission, permet des dépassements ponctuels des VLE canalisées et diffuses (**Attention : La mise en place d'un SME n'exempte pas du respect des VLE pour les COV classés CMR**)

Pour aider les entreprises de ce secteur à estimer au mieux les quantités de COV émises, et choisir les meilleures mesures en terme coût/efficacité, divers outils sont disponibles :

- Un guide de mise en place d'un SME a été rédigé par l'ADEME, la FIPEC, l'inspection des installations classée et le Ministère de l'Ecologie et du Développement durable pour les fabricants de peintures, vernis, encres d'imprimerie, colles et adhésifs. Ce guide est téléchargeable sur le site de l'ADEME :
<http://www.ademe.fr/Entreprises/polluants/activites/activite.asp?ID=2&o=7>
- Le logiciel COVExpert commercialisé par la FIPEC pour les fabricants de peintures/Vernis, encres, colles et adhésifs. En effet, s'il s'avère théoriquement possible avec les modèles explicités dans les précédents guides, de faire une estimation des émissions de COV lors des opérations de fabrication de peintures, Encres, colles et adhésifs, dans la pratique, cela implique de collecter de très nombreuses données sur les matières premières employées, les caractéristiques des produits fabriqués, les procédés mis en œuvre, les matériels et conditions de fabrications, les propriétés des solvants utilisés et même les conditions climatiques locales... Afin d'automatiser les calculs, le logiciel COVExpert dispose d'une base de données des principaux solvants employés

dans le secteur. Il suffit alors de rentrer quelques données et le calcul se fait de manière à déterminer les émissions de COV.

2/ *Le Plan de Gestion des Solvants (PGS)*

Le plan de Gestion des Solvants (PGS) est un bilan matière entrée/sortie des solvants sur une installation. Il constitue un des éléments d'une politique de maîtrise et de réduction de la consommation et des émissions de solvants.

Il permet à l'exploitant, par la connaissance des flux à l'intérieur de son entreprise, d'orienter les actions à mener afin de réduire la consommation et les émissions de solvants tout en minimisant les transferts de pollution.

D'un point de vue réglementaire, il a pour objectif d'évaluer les émissions totales (canalisées ou diffuses) ou diffuses de COV de façon à vérifier le respect des VLE.

Il est obligatoire pour les établissements dont :

- la consommation de solvants est supérieure à 1T/an. Le PGS doit être tenu à la disposition de l'inspecteur des ICPE
- la consommation de solvants est supérieure à 30T/an. Le PGS doit être transmis annuellement à l'inspecteur des ICPE, avec identification des actions mises en œuvre pour diminuer les consommations.

Un guide d'élaboration d'un plan de gestion de solvants a été rédigé par l'INERIS. Il est téléchargeable sur le site de l'INERIS :

www.ineris.fr/index.php?module=doc&action=getFile&id=219

Des informations spécifiques pour les entreprises des secteurs composites et peintures/vernis, encres, colles et adhésifs sont également disponibles dans les guides de mise en place d'un SME cités précédemment.

L'ADEME propose des diagnostics de rejets à l'atmosphère (études subventionnées) qui permettent :

- de dresser un état des lieux quantitatif et qualitatif des rejets émis à l'atmosphère
- de mettre en évidence la nature et la composition des rejets émis (notamment COV)
- de déterminer les valeurs réelles d'émissions canalisées et diffuses

3/ *Le contrôle des émissions de COV : Analyse des polluants gazeux dans les atmosphères des lieux de travail*

Plusieurs normes européennes définissent les exigences pour mesurer les atmosphères sur le lieu de travail et l'exposition du personnel aux agents chimiques:

- EN 838 1996 : « atmosphères sur le lieu de travail. Echantillonneurs par diffusion pour la détermination des gaz et vapeurs. Exigences et méthodes d'essais »
- EN 689 1996 : « atmosphères sur le lieu de travail. Directive pour évaluer l'exposition aux agents chimiques par inhalation, pour comparaison avec les valeurs limites et méthodes de mesure »
- CEN/TC 137 : Normes publiées : « Evaluation de l'exposition aux agents chimiques sur le lieu de travail »

Le contrôle du respect des valeurs moyennes d'exposition (VME) et des valeurs limites d'exposition à court terme (VLE) dans les atmosphères des lieux de travail nécessite d'utiliser des méthodes d'échantillonnage et d'analyse qui doivent être adaptées et contrôlées pour chaque polluant.

Le principe des méthodes généralement retenues pour les polluants à l'état de gaz et vapeur repose sur un échantillonnage par adsorption sur un support solide : l'air est prélevé au moyen d'une pompe à débit constant traversant le tube d'adsorbant (support solide). Les polluants sont ensuite

désorbés par un solvant et analysés quantitativement généralement par chromatographie en phase gazeuse ou liquide.

Le choix de la technique analytique dépend de la famille chimique du polluant à analyser et des VLE et VME (notamment lorsqu'elles sont faibles, cela nécessite des détecteurs spécifiques ou des préparations d'échantillon particulières).

Le choix du support d'adsorption dépend lui aussi de la nature des polluants à analyser. Les plus couramment utilisés sont :

- le charbon actif qui est préconisé pour les esters, cétones (avec parfois des problèmes de désorption ou de réaction parasite avec l'humidité), produits chlorés peu ou moyennement volatils (trichloroéthane, trichloréthylène, etc), hydrocarbures aliphatiques et aromatiques (hexane, benzène, toluène, xylène, etc)
- le gel de silice qui est préféré pour les alcools, nitriles, éthers, aldéhydes et phénols.

Il existe également d'autres supports adsorbants :

- les adsorbants minéraux : tamis moléculaire, verres de diatomées (silice amorphe),
- les carbones graphites : Carbograph, carbotrap, carbopack
- les tamis moléculaires carbonés : carbosieves S-II et S-III, Anasorb, Carboxen
- les polymères poreux : Amberlite XAD, Tenax, Porapak, Chromosorb

Ces méthodes nécessitent des analyses par l'intermédiaire d'un laboratoire.

Il existe néanmoins différentes méthodes de surveillance des atmosphères de travail à l'aide de détecteurs portables :

- Le moyen le plus simple est l'utilisation de **tubes et plaquettes colorimétriques**. Il consiste à utiliser des tubes en verre contenant un fluide qui se décolore lorsqu'il est exposé à un polluant de nature connue (sous forme de gaz ou vapeur). L'étendue de la décoloration indique la concentration en polluant. Ces tubes sont utiles pour des sondages rapides de niveaux de concentration, mais ils sont peu précis (erreur de 5 à 30%) et le résultat peut être perturbé par l'humidité, la température ou des interférences avec d'autres polluants. Les plaquettes colorimétriques sont une version automatisée des tubes ce qui leur permet de gagner en précision (erreur de 10-15%) mais le problème des interférences avec d'autres polluants demeure.
- **Les détecteurs à cellules électrochimiques et capteurs semi-conducteurs** : ils sont également basés sur le principe de la réaction du polluant avec une substance sensible. Ils permettent de mesurer en temps réel et en continu les niveaux de pollution en vapeur de solvant.
- **Les détecteurs à photo-ionisation (PID) et à ionisation de flamme (FID)** : Ce sont des dispositifs performants mais relativement encombrants et coûteux. Dans les PID, les molécules sont ionisées à l'aide d'une lampe UV avant d'être analysées alors que dans un FID, l'ionisation se fait à l'aide d'une flamme. Le principal défaut d'un PID est sa non-sélectivité et une sensibilité variable selon les composés à analyser. Il faut donc être en mono-pollution ou connaître précisément tous les polluants et leur proportion dans l'air ambiant pour utiliser ce type de détecteur. Quant au FID, il a également l'inconvénient d'être non sélectif. Par contre, il détecte tous les polluants sauf le formaldéhyde, l'acide formique et le sulfure de carbone. Il est souvent utilisé pour le contrôle des rejets dans l'atmosphère.

Si l'exposition aux polluants est mesurée pour vérifier la conformité aux limites d'exposition légales (comme une valeur seuil moyenne en 8h), le matériel doit être choisi de façon à pouvoir mesurer la concentration moyenne du styrène durant la journée.

Des prélèvements peuvent également être faits sur les opérateurs au moyen de badges : c'est ce qu'on appelle **les prélèvements « passifs »**. Les badges les plus couramment utilisés sont les badges 3M ou GABIE (Arelco A.R.C France). Une étude menée par l'INRS a montré que pour les solvants testés

(MIBK, acétate de butyle, toluène, éthylbenzène et xylène) des résultats fiables sont donnés par ces 2 échantillonneurs passifs.

Cependant, les badges à eux seuls ne donnent pas d'informations sur les variations de l'exposition dues aux conditions du procédé, à la ventilation de l'atelier et à la position de l'opérateur durant les travaux. Dans ce cas, il est nécessaire d'utiliser du matériel qui saisit et enregistre la concentration en polluant de façon à avoir les informations sur la relation entre les activités de l'opérateur et le niveau d'exposition au polluant.

Si les opérateurs portent un masque respiratoire, la concentration en polluant dans l'air donne un résultat surévalué par rapport à la valeur réelle. L'exposition doit alors être évaluée par contrôle biologique : c'est le cas pour l'exposition au styrène où on peut doser les produits de décomposition du styrène dans les urines.

Les laboratoires des CRAM (Caisse Régionale d'Assurance Maladie) peuvent faire sur le terrain des mesurages d'exposition aux polluants

VII. COMMENT REDUIRE LES EMANATIONS DE COV ?

Lors de l'utilisation d'une peinture ou d'un vernis, les phases d'émissions de COV sont les suivantes :

- La préparation de surface
- La mise en œuvre
- Le séchage-finition
- Le nettoyage des outils

Les COV sont issus des solvants :

- utilisés tels quels pour la préparation de surface ou le nettoyage des outils
- contenus dans les peintures/vernis formulés dans des solvants

1/ Remplacement des produits solvantés par des produits non solvantés ou à faibles émanations de COV

a. Les solvants (préparation des surfaces, nettoyage d'outils)

La réglementation préconise une obligation de substitution par un solvant moins dangereux si cela est techniquement possible.

Les procédés de nettoyage et préparations de surface par voie humide pouvant être utilisés sont résumés dans le tableau ci-dessous :

Procédés utilisés	Détails	Nature des solvants
Machines à enceintes fermées	Chambre étanche Nettoyage à chaud + recyclage continu du solvant + absorption sur charbon actif	Solvants chlorés
Machines à enceintes fermées sous vide	Chambre étanche Nettoyage à chaud + recyclage continu du solvant + absorption sur charbon actif	Solvants inflammables Point éclair > 55°C
Machines semi-ouvertes	Nettoyage à chaud + système de sur-réfrigération	Solvants fluorés
Nettoyage semi-aqueux	Microémulsion de solvants dans l'eau et 10-30% de solvant	Tous solvants
Nettoyage manuel à froid	Au pinceau Au trempé Lingettes pré-imprégnées	Solvants hydrocarbonés Agrosolvants (esters méthyliques d'huiles végétales).
Nettoyage lessiviel	Machine mono-enceinte ou multi-cuves ou tunnel ou fontaine biologique (mélange de lessives contenant des bactéries dont la présence nécessite des précautions d'utilisation)	Pas de solvants Lessives alcalines ou acides

D'autres procédés par voie sèche seront amenés à se développer dans les années à venir :

- Nettoyage et dégraissage au CO₂ (cryogénique, supercritique)
- Nettoyage et dégraissage à la neige carbonique
- Nettoyage et dégraissage laser, plasma froid

Une étude exploratoire du CETIM réalisée en 2006 a fait l'objet d'un recueil intitulé « Guide du dégraissage par voie sèche » décrivant l'ensemble de ces technologies en précisant leur principe, leur mise en œuvre, les domaines d'application, l'impact environnemental, le retour d'expérience, les résultats

d'essais de nettoyage sur pièces de la mécanique, les aspects économiques, les avantages/inconvénients et des noms de fournisseurs de ces technologies.

Pour répondre aux attentes des industriels concernant les solvants de substitution, le CARMA a élaboré une base de données sur les solutions alternatives à l'utilisation de solvants chlorés (disponible sur www.materiatech-carma.net)

Enfin, une base de données européenne appelée CLEANTOOL relative au nettoyage des métaux reposant sur des procédés réels mis en œuvre dans diverses entreprises européennes est disponible sur www.cleantool.org. Les procédés, installations et agents nettoyants listés dans cette base de donnée ont été conçus et éprouvés aussi bien dans de petites que dans des moyennes entreprises.

Les agrosolvants

Cette voie ayant été étudiée dans le cadre de l'action collective « Solvants en Aquitaine », nous allons la détailler.

Les agrosolvants se placent dans la catégorie des solvants de substitution aux solvants pétrochimiques.

Trois classes d'agrosolvants présentent des caractéristiques techniques leur permettant de se substituer aux solvants d'origine pétrochimique :

- ✓ **Les esters d'huiles végétales** : ils possèdent un haut pouvoir solvant, une faible viscosité, un point d'ébullition et un point éclair élevé. Ils sont non inflammables, biodégradables et non toxiques. De plus ils n'émettent pas de COV. Les acides gras utilisés en vue de l'estérification avec un alcool pour donner principalement des esters méthyliques ou éthyliques, proviennent majoritairement d'huiles de colza, de tournesol et de soja.
- ✓ **Les esters d'acides organiques fermentaires** : ce sont des composés oxygénés et polaires, avec un haut point d'ébullition. Ils sont biodégradables. Ces esters sont obtenus par estérification d'un alcool avec des acides organiques biosynthétisés tels que les acides acétique, citrique, gluconique, lactique, succinique... Ils sont obtenus à partir de la chimie des sucres.
- ✓ **L'éthanol et les terpènes** : ils ont un haut pouvoir solvant. L'éthanol est obtenu principalement par fermentation de matières riches en sucres comme la betterave et les céréales. Tandis que les terpènes sont des hydrocarbures insaturés extraits du pin (pinène) ou des agrumes (limonène). Seuls les alcools terpéniques ne sont pas considérés comme étant des COV.

Globalement, les agrosolvants présentent des avantages indéniables. Ils ont un haut pouvoir solvant, sont peu volatils et non inflammables, biodégradables et non écotoxiques. Ils ne présentent pas de risques pour la santé et possèdent un bilan favorable pour les classes d'impact « énergie primaire non renouvelable » et « effet de serre ».

D'ores et déjà, des entreprises commercialisent des solvants « verts » : c'est le cas de la société NOVANCE qui propose un solvant à base d'ester d'origine végétale (ESTOROB) et la société OLEON (solvant RADIA et RADIA SURF).

Positionnement des agrosolvants

Une étude d'Alcimed (Analyse des marchés potentiels des agro-solvants. Rapport d'étude. Avril 2002) a montré que certains secteurs d'applications sont difficilement accessibles pour des solvants de substitution parce que, d'une part, il n'y a pas eu de démarche de recherche de solvants de substitution et, d'autre part, il existe des barrières techniques très fortes. Aussi ces secteurs ont-ils d'ores et déjà majoritairement basculé vers de nouvelles technologies ou ont investi dans des systèmes de traitement des rejets.

Au-delà de ces secteurs inaccessibles, les agrosolvants trouvent leur place à différents stades de développement sur les secteurs qui s'investissent encore dans une démarche de substitution (encres, phytosanitaires, nettoyage, décapage, peintures, détergence).

Les critères de choix des agrosolvants dans ces secteurs sont soit techniques, soit environnementaux, soit répondent à des besoins spécifiques :

○ **Encres**

La tendance à l'utilisation d'encres végétales est née il y a quelques années de pressions réglementaires et d'une prise en compte de la défense de l'environnement venue de l'Europe du Nord au travers des labels verts. Le principal domaine d'application concerne les encres offset. Actuellement, ce sont les performances techniques (brillance et intensité des imprimés) et les propriétés d'impression (confort d'utilisation, transfert, stabilité en machine) que les formulateurs cherchent. Les encres végétales actuelles suscitent donc un intérêt de plus en plus fort, en particulier pour une application dans l'emballage alimentaire, sous réserve de diminuer l'odeur.

○ **Nettoyage de surface manuel à froid (remplacement des solvants chlorés)**

Qu'il s'agisse de nettoyage grossier, de nettoyage d'imprimerie ou de décapage de peinture, les agrosolvants utilisés sont prometteurs sous réserve d'améliorer leur qualité ou leur rapidité d'action. Un programme de recherche géré par l'ADEME sous l'égide du programme AGRICE (AGRICulture pour la Chimie et l'Environnement) a permis de mettre au point des formulations à base d'agrosolvants se substituant aux solvants utilisés dans le nettoyage manuel à froid. Les formulations ont été testées par des industriels ou organismes de 5 secteurs : imprimerie (élimination d'encres), équipement automobile et aéronautique (enlèvement de résines, polyuréthane, etc), papeterie (nettoyage de colles et d'époxy), bâtiment (décapage des façades). Les formulations contiennent de 35 à 65% d'agrosolvants. Leur utilisation permettrait une réduction des COV de 4000T/an et une réduction de gaz à effet de serre de 8000T/an d'équivalent CO2 (Source : GALVANO-ORGANO n°759 du 09/2006 p15-16)

○ **Peinture**

La formulation de peinture avec des agrosolvants comme réactifs suscite un intérêt pour les formulateurs afin de passer sous les limites COV, notamment en ce qui concerne toutes les peintures qui ne peuvent pas passer à l'aqueux (peinture haut brillant, peintures pour les plafonds anti-tache, peintures sur support farinant).

Depuis 1999, AGRICE a soutenu des projets concernant la formulation et l'évaluation des propriétés solvantes d'esters d'huiles végétales ou de composés glycériques pour de nombreux domaines d'application comme le nettoyage en imprimerie, la formulation de peintures, vernis et assimilés, les électrolytes d'accumulation dans les batteries ou l'élaboration de liants bitumineux pour la construction routière.

Un détail des projets est disponible à l'adresse suivante :

http://www.ademe.fr/partenaires/agrice/htdocs/action_solvants.asp

Le potentiel de substitution

L'étude ALCIMED a, par ailleurs, montré que le potentiel de substitution des agrosolvants peut être important selon les secteurs. Ainsi, il est indiqué que dans les secteurs accessibles les plus importants ce potentiel peut représenter pour la France 18 000 tonnes pour les encres, 14 500 tonnes pour le nettoyage manuel à froid et 5 000 tonnes pour les adjuvants phytosanitaires. Pour les secteurs qui sont considérés actuellement comme marché de niche, le potentiel est limité mais peut être très important, une fois le projet de règlement Reach mis en place. C'est le cas pour les peintures solvantées (30 000 tonnes) et les solvants phytosanitaires (29 000 tonnes).

Un exemple d'utilisation des agrosolvants : Formulation de pâtes pigmentaires d'aluminium « vertes »

La société Toyal Europe (64) fabrique des pâtes pigmentaires d'aluminium. Elle met en place de gros efforts de recherche afin de limiter l'impact de son activité sur l'environnement.

Les pigments aluminium sont traditionnellement obtenus selon un procédé qui utilise un solvant pétrochimique (white spirit). Ce solvant constitue la principale source potentielle de pollution de l'entreprise.

Dans cette optique, Toyal Europe en partenariat avec l'ITERG a étudié le remplacement du white spirit par des composés biodégradables d'origine végétale. Le travail expérimental et bibliographique a démontré que l'utilisation d'agrosolvants ne modifie pas de façon fondamentale les « règles » régissant le procédé d'obtention des pâtes pigmentaires. Au contraire, certaines étapes du procédé (notamment la régénération du solvant) ont été simplifiées et sont désormais moins coûteuses en temps et en énergie. Outre la simplification du procédé de production industrielle, une meilleure stabilité des pâtes pigmentaires au cours du temps a pu être mise en avant et permet de garantir une durée de vie d'au moins 12 mois. Suite aux très bons résultats obtenus sur cette étude, Toyal Europe a déposé un brevet pour protéger cette invention.

b. Les peintures alternatives aux produits solvantés

◆ *Peintures à haut extrait sec et diluants réactifs*

L'extrait sec est la partie solide du film de peinture : il mesure la quantité de matière solide déposée sur une surface pour une épaisseur donnée.

La composition des peintures à haut extrait sec est similaire à celle des peintures solvantées, mais elles contiennent entre 70 et 85% de produit sec (et donc 15 à 30% de solvant). Pour pouvoir atteindre cette concentration élevée en extrait sec, le liant doit être modifié afin de réduire sa viscosité intrinsèque. Cela s'accompagne d'une baisse d'efficacité qui est compensée par l'utilisation de nombreux additifs. Les principaux liants utilisés sont des résines alkydes, polyester, polyuréthanes, acryliques, époxyes, silicones et des plastisols (PVC).

L'utilisation de peinture à haut extrait sec est l'un des moyens les plus simples à mettre en œuvre et un des moins coûteux pour réduire les émissions de COV. On peut obtenir une diminution qui peut atteindre 50% sur les émissions de COV.

Les peintures à haut extrait sec sont divisées en 2 catégories :

- peintures four
- peinture à séchage air

La différence se situe au niveau du réticulant : elles présentent donc des durées de séchage différentes.

Les avantages des peintures à haut extrait sec sont :

- Réduction des émissions de COV
- Diminution du nombre de couches à appliquer pour obtenir une certaine épaisseur de peinture (comparé aux peintures solvantées classiques)
- Compatibilité avec les équipements conventionnels de pulvérisation
- Possibilité de se substituer aux peintures solvantées classiques
- Temps de séchage plus court que les bases aqueuses

Les limites sont les suivantes :

- Pas d'élimination totale des solvants
- Sensibilité aux variations de température et d'humidité (lors de l'application) et à une mauvaise préparation de surface
- Epaisseur du revêtement parfois difficile à maîtriser
- Pertes importantes lors de l'application par pulvérisation
- Nécessité d'un séchage à haute température

Le tableau ci-dessous détaille les différentes familles de peintures à haut extrait sec, leurs propriétés, le mode d'application et de séchage, l'éventuelle teneur en COV et les domaines d'application

Nature du liant	Propriétés	Substrats	Mode d'application	Séchage	Teneur en COV	Domaines d'application
alkyde	Faible coût Grande gamme de couleur, brillance et texture	La plupart	Pistolet (air spray, airless, HVLP, électrostatique) Difficile de contrôler l'épaisseur du film	Air libre (agent de séchage dans la formulation qui permet d'accélérer le temps de séchage) Durée de séchage : 6-8h (accélérée à 80°C)	< 340 g/L	Sous-couche ou finition Surfaces métalliques Peintures de wagons Équipement agricole
Epoxy ester	Plus dur et plus résistant que les alkydes Bonne protection contre la corrosion MAIS Sensible aux UV (jaunissement possible)		Pistolet (air spray, airless, HVLP, électrostatique)	Séchage à l'air libre ou pulsé (90°C) pour évaporer le solvant puis réticulation catalysée par des métaux pour former le film de peinture	Très faible émission car l'eau peut être utilisée comme solvant	Équipement agricole Sous-couche pour équipements de marine
Epoxy bicomposant	Revêtement dur (cassant) Bonne tenue à l'eau, produits chimiques et chaleur MAIS Mauvaise tenue aux UV	Nombreux supports	Pot-life : 4-6h Application HVLP recommandée		150-200 g/L	sous couche de peinture pour surface métalliques, pour des conduites de gaz, réservoirs. Pour environnements humides (tunnels, infrastructures en béton...)

Familles de peintures à haut extrait sec

Nature du liant	Propriétés	Substrats	Mode d'application	Séchage	Teneur en COV	Domaines d'application
PU bicomposant	Souple Bonne tenue aux conditions climatiques Résistant aux taches	Nécessité d'appliquer un primaire sur le substrat	Pulvérisation standard Attention : matériel de protection respiratoire du fait de la toxicité des isocyanates Pot-life : 4h	15-60 minutes entre 65-90°C Air libre possible en évitant les sources d'humidité ou séchage IR	< 340 g/L (250 g/L pour certaines formulations)	Applications extérieures (domaine du transport)
PU monocomposant	Résistant à l'abrasion Bonne tenue aux UV (si isocyanate aliphatique) Autres propriétés comparables aux PU bicomposant MAIS Peu de nuances de couleur Peu disponible en faible quantité Durée de stockage limitée	Métal, plastique, composite, bois avec préparation de surface (dégraissage) voire sous-couche epoxy	Environnement sec Pinceaux Brosses spray	Fonction du taux d'humidité et de la présence ou non d'un catalyseur	< 400 g/L	Transport et équipement des véhicules

Familles de peintures à haut extrait sec (suite)

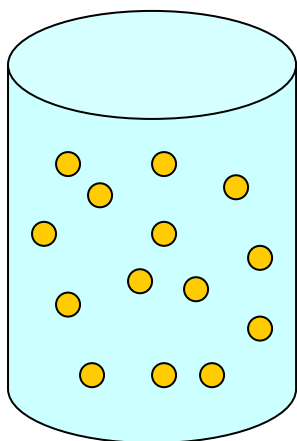
◆ Les peintures à base aqueuse

Fin 2004, les peintures aqueuses représentaient plus de 85% de la consommation de préparations solvantées en France.

Selon la nature du liant, les peintures aqueuses, peuvent exister sous 2 formes différentes :

- **émulsion ou dispersion** : le liant est insoluble et existe sous la forme de microgouttelettes. *Ce sont les peintures dites hydrodiluable.* Il est courant qu'un agent de coalescence soit utilisé dans le but de solubiliser et d'agglomérer les particules de liant entre-elles de manière à former une couche homogène après l'évaporation du solvant. *Ce taux de co-solvant varie entre 2 et 10%. Ce sont principalement des hydrocarbures ou des dérivés de glycol.*
- **solution** : le liant est soluble dans l'eau. *Ce sont les peintures dites hydrosolubles.* *Elles peuvent contenir entre 10 et 20% de co-solvants* utilisés pour faciliter la solubilisation du liant dans l'eau, abaisser la tension superficielle de la peinture lors de son application, exercer un effet réducteur de viscosité plus rapide que celui de l'eau, adapter la peinture selon le type de séchage envisagé (air ou four), et donner une bonne formation du film (utilisation de co-solvants à point d'ébullition assez élevé pour éviter le durcissement du film avant l'évaporation de l'eau). *Elles peuvent également contenir des amines comme stabilisants.*

Ainsi, d'un point de vue toxicologique, on préférera les peintures hydrodiluable aux peintures hydrosolubles.



Peinture hydrodiluable



Peinture hydrosoluble

Au cours de ces dernières années, le développement des peintures aqueuses a été très important ce qui lui permet de se substituer à la plupart des préparations solvantées existantes. Les avantages sont :

- diminution des émissions de COV à des valeurs parfois comprises entre 80 et 150 g/L (teneur en COV due aux co-solvants)
- limitation des odeurs
- réduction des risques d'inflammabilité
- simplification du stockage (en terme d'hygiène et sécurité car ces produits sont sensibles au gel)

Il n'en demeure pas moins quelques inconvénients :

- Séchage plus long que les peintures solvantées : il faut chauffer pour éliminer l'eau
- Nécessite l'utilisation d'équipements d'application en acier inoxydable (pour éviter tout risque de corrosion)

- Sensibles aux variations hygrométriques lors de l'application
- Ajout d'additifs qui peuvent être toxiques (agents de coalescence pour abaisser la température de formation du film : ce sont des hydrocarbures ou dérivés de glycol, de neutralisation pour améliorer la stabilité ou la solubilité du liant : ce sont des amines , etc)
- Application des peintures aqueuses nécessite, pour permettre une meilleure adhésion, une préparation de surface par des solutions alcalines et plusieurs rinçages (là où auparavant le solvant pouvait permettre l'élimination des traces de graisse)
- Les conditions de séchage (à l'air libre, forcé ou par chauffage) doivent également être adaptées en fonction de la composition de la peinture, des capacités de production et de stockage.
- Traitement des déchets (notamment liquides de nettoyage)
- Coût plus élevé que les peintures solvantées

Le tableau ci-dessous détaille les différentes familles de peintures base aqueuse, leurs propriétés, le mode d'application et de séchage, l'éventuelle teneur en COV et les domaines d'application.

Nature du liant	Propriétés	Substrats	Mode d'application	Séchage	Teneur en COV	Domaines d'application
Epoxy-acrylique	Résistance aux UV (grâce à l'acrylique) Bonne adhérence sur métaux et bonne tenue aux produits chimiques (grâce à l'époxy) Ininflammable Peu d'odeur	Métaux et alliages (acier, aluminium, etc) et plastiques ATTENTION : préparation de surface pour augmenter adhérence de la peinture, améliorer l'apparence finale et éviter les risques de corrosion (peintures de pH de l'ordre de 8-9.5)	Electrostatique Spray (Attention : Airless simple ou assisté air difficile à utiliser du fait de la viscosité de ces peintures) Pot-life de 36h	Air libre ou pulsé (< 90°C) Attention : faibles températures et humidité peuvent influencer la formation de la couche de peinture		Industrie agro-alimentaire (réservoirs) Revêtements étanches (murs, sols)
Latex acrylique (émulsion)	Ininflammable Souple Tenue aux UV Adapté aux applications extérieures Vaste gamme de nuances et couleurs MAIS Faible résistance à l'abrasion, aux produits chimiques et aux solvants		Spray (attention : viscosité et humidité) Immersion	Air chaud (de l'ordre de 90°C) conseillé pour obtenir un revêtement de bonne qualité	180 g/L (co-solvants : alcools, cétones ou esters)	Couche de finition pour acier, aluminium, plastique, bois Equipement bureautique et médical
Alkydes (polyesters modifiés)	Prix correct Performances proches des peintures solvantées Résistants aux produits chimiques et aux solvants MAIS Moins durable		Spray airless assisté air HVLP et spray électrostatique Pas de pot-life	long	240 g/L	

Familles de peintures base aqueuse

Nature du liant	Propriétés	Substrats	Mode d'application	Séchage	Teneur en COV	Domaines d'application
Epoxy bicomposant	Résistant à la corrosion Résistant à l'eau et produits chimiques Résistant à la chaleur Revêtements durs et solides MAIS Faible tenue aux UV Manque de souplesse	Métaux	Toute méthode sauf spray Pot-life de 6-8h	Rapide à T < 90°C	< 340 g/L	Industrie marine et militaire Primaires pour surfaces métalliques pour auto, transport et bâtiment Réservoirs, tuyaux, équipements immergés, tunnels, etc
Latex urethane (polyurethane)	Revêtements souples Bonne résistance à l'humidité et aux produits chimiques (solvants, réactifs)	Nombreux substrats mais nécessité d'utiliser une sous-couche et un traitement de surface adéquat pour améliorer l'adhésion de la peinture	Tout type d'équipement MAIS application en multi-couches		< 300 g/L	Revêtements de sol
Alkyde-acrylique	Brillantes Pas d'odeur Propriétés proches des PU avec en plus : - solidité - grande résistance mécanique - flexibilité - tenue aux UV - Résistance chimique	Métaux A éviter sur les plastiques et matières sensibles à la chaleur (application à chaud)	A 115-125°C pendant 10 min D'où des retouches difficiles	Court à 90°C Attention : il peut y avoir un changement de couleur si la température de séchage est trop élevée	< 280 g/L	Equipement agricole Constructions métalliques

Familles de peintures base aqueuse (suite)

◆ *Les peintures poudres*

Cette technique fût mise au point à la fin des années 60 dans le but d'obtenir des peintures de qualité supérieure par rapport aux peintures liquides¹. Mais c'est au cours de ces 20 dernières années que ce type de peinture s'est fortement développé car contrairement aux autres méthodes utilisées, elle permet d'éliminer efficacement les émissions de COV : la poudre étant composé à 100% d'extrait sec, elle ne contient pas de solvant.

L'application des peintures poudre se fait essentiellement:

- par projection électrostatique sur un substrat relié à la masse
- par trempage (immersion dans un bain fluidisé)

On peut également trouver des applications en lit fluidisé électrostatique (qui évite le préchauffage des pièces à peindre), projection thermique (pour les poudres thermoplastiques) et pistolet tribo (qui permet de réduire l'effet cage de Faraday mais peut donner des colmatages des tuyaux et pistolets)

La formation du film se fait dans un four ou sous UV.

Ces poudres peuvent être à base de polymères thermoplastiques ou thermodurcissables et sont principalement utilisées pour le revêtement de surfaces métalliques :

- ✓ **Les thermoplastiques** sont généralement des polymères de haut poids moléculaire qui fondent sous l'action de la chaleur puis se solidifient pour former un film lors du refroidissement. Ce sont par exemple les résines nylon, polyéthylène, polypropylène, PVC, etc.

Nom	Propriétés	Applications
Fluorocarbonées :	peintures à hautes performances, Excellente résistance chimique, UV et mécaniques Forme des couches très dures après traitement. La cuisson est obtenue entre 160 et 200°C pendant 8 à 20min.	
Nylon :	Résistants aux produits chimiques et aux solvants. Très bonne résistance à l'abrasion et diverses sollicitations mécaniques (chocs, impacts...) Stables dans une gamme de température plus large que la plupart des autres poudres.	Revêtement des crochets de boucherie, des rouleaux de presse d'imprimerie, du matériel médical...
Polyéthylène :	Les plus utilisées. La couche formée à une épaisseur de 0.25mm. Bonne résistante aux produits alcalins, aux sels et aux alcools. Le revêtement permet d'être utilisé à des températures proche de 100°C. MAIS l'adhérence du polyéthylène sur le métal est mauvaise et faible résistance aux UV ce qui nécessite l'utilisation de pigments.	Hottes aspirantes, bouteilles de verres, fûts de produits chimiques,
Polypropylène :	Revêtement d'une épaisseur de 0.25mm. Mauvaise adhérence sur les surfaces métalliques, mais présente de bonnes caractéristiques à la fois mécaniques (dureté) et de résistance aux produits chimiques, aux acides et aux bases, aux sels, ainsi qu'aux solvants.	Etagère de congélateur, conduit contenant des produits chimiques, réservoirs, etc.
Polychlorure de vinyle (PVC) :	Donne des revêtements brillants et lisses. Bonnes propriétés chimiques, électriques et mécaniques (résistance aux impacts, aux conditions climatiques) MAIS contient des plastifiants (source de faible quantité (1%) de COV) et le traitement des déchets de PVC demande un équipement spécifique pouvant retraiter le HCl.	revêtement pour applications intérieures (paniers de lave-vaisselles, étagères de réfrigérateur) ou extérieures (équipements de loisir, les abris bus, les étagères, les grillages).

L'application de ces peintures se fait généralement par la technique du bain fluidisé et permet d'obtenir un revêtement d'une épaisseur de 150 à 450 μm . Mais certains problèmes demeurent, notamment en ce qui concerne le contrôle de l'épaisseur et l'uniformité de la couche déposée. De plus l'utilisation de poudre requière l'utilisation d'un matériel adapté pour couvrir les pièces à traiter (système de peinture par projection électrostatique, étuves). Ce type de peinture présente de très bonnes qualités de résistance à l'abrasion, à l'usure et aux chocs mais trouve des applications dans des secteurs limités du fait de la nécessité d'appliquer une température de cuisson élevée.

- ✓ **Les poudres thermodurcissables** sont des polymères de poids moléculaire moins élevé que les thermoplastiques capable de réticuler à chaud. Elles permettent la formation d'un film d'une résistance similaire à celle obtenue par des peintures traditionnelles. Elles ont également l'avantage d'offrir une très bonne protection contre la corrosion.

Les résines utilisées dans les peintures poudre **thermodurcissables** sont les suivantes :
époxyde, polyester, acrylique ou mélange époxyde-polyester :

Le tableau ci-dessous détaille les différentes familles de peintures poudre thermodurcissable, leurs propriétés, le mode d'application et de séchage, l'éventuelle teneur en COV et les domaines d'application

Nature du liant	Propriétés	Substrats	Mode d'application	Cuisson	Domaines d'application
Epoxy	<p>Polyvalente</p> <p>Bonne tenue à la corrosion et aux produits chimiques</p> <p>Certaines formulations ont une bonne tenue à la chaleur</p> <p>Bonne adhérence sur métaux</p> <p>Tenue à haute température (jusqu'à 150°C)</p> <p>MAIS</p> <p>Ne tient pas aux UV (perte de brillance et érosion) d'où applications décoratives ou fonctionnelles</p>	Métaux	Spray par couches de 0.25-0.6 mm ou plus fines (40-80 µm)	3 à 25 min à 120°C (nouvelles formulations peuvent être cuites à 110°C pendant 15-25 min)	<p>Conduite de gaz, filtre à huile, barre de béton, équipement d'intérieur, équipement de laboratoire, isolants électrique, équipements électroménagers, étagères métalliques...</p>
Polyester (TGIC-polyester ou uréthane-polyester)	<p>Les plus courantes</p> <p>Bonne souplesse</p> <p>Bonne tenue aux UV et intempéries</p> <p>Résines TGIC-polyester : Moins bonne tenue aux produits chimiques</p> <p>Toxicité du TGIC (Isocyanurate de triglycidyle) soumis à réglementation d'où l'apparition de résines polyester-amide qui ont des performances comparables aux résines TGIC-polyester et ne sont pas soumises au label de toxicité</p>	Métaux avec préparation de surface	Spray ou immersion de la pièce	<p>A 200°C pendant 10 minutes ou 150°C pendant 30 minutes</p> <p>Pour les résines TGIC-polyester, la fluidification doit être la plus rapide possible pour éviter l'effet peau d'orange</p>	<p>TGIC-polyester revêtements d'extérieur, les équipements agricoles, barrières, les unités d'air conditionné, les accessoires automobiles</p> <p>Uréthane-polyester jantes, les unités d'air conditionné, la décoration, les appareils électroménager, les accessoires de jardin.</p>

Familles de peintures poudre

Nature du liant	Propriétés	Substrats	Mode d'application	Cuisson	Domaines d'application
Epoxy-polyester	<p>Coût moindre que les epoxy et polyester.</p> <p>Couramment utilisé pour application intérieure</p> <p>Bonne tenue aux UV, aux conditions extérieures et à la chaleur</p> <p>Tenue mécanique et résistance à la corrosion comparable aux epoxy</p> <p>MAIS pas assez performantes pour utilisation extérieure</p> <p>Sensibles aux solvants et conditions alcalines.</p>	Métaux	<p>Bonnes propriétés électrostatiques qui permet d'obtenir des couches de faible épaisseur (25-750 µm) et de couvrir des zones saillantes et anguleuses.</p>	<p>A 200°C pendant 10 minutes ou 160°C pendant 25 minutes.</p> <p>Nouvelles formulations permettant de cuire à 120°C.</p>	<p>peinture d'équipement d'hôpitaux, agricole, d'extincteur, de chauffes eau</p>
Acryliques	<p>Très peu utilisé en Europe</p> <p>Grande longévité</p> <p>Bonne résistance chimique (tenue à la rouille, aux détergents, produits alcalins)</p> <p>Aspect brillant et lustré</p> <p>Peinture d'extérieur de qualité</p> <p>Incompatibles avec les autres poudres et ne peuvent recouvrir ou être recouverte d'une autre peinture</p> <p>Moindre résistance aux impacts et chocs</p>	<p>Métaux avec préparation de surface obligatoire sinon pas d'adhérence de la peinture</p>	<p>Dépose électrostatique permettant d'obtenir des couches de faible épaisseur</p> <p>Attention : précautions à prendre pour éviter le bouchage des tuyaux et pistolets</p>	<p>A 200°C pendant 10 minutes ou à 135°C pendant 30 minutes.</p>	<p>Peinture d'extérieur (lampadaires, élément de jardin...), d'intérieur (cuisine, salle de bain, machine à laver...), automobile (jantes, châssis...)</p>

Familles de peintures poudre (suite)

De manière générale, les avantages des peintures poudre sont :

- pas d'émission de COV
- Possibilité de recycler 90 à 98% de la poudre qui ne va pas sur les pièces
- Bonnes performances des films : bonne tenue en température, résistance aux chocs, agressions chimiques et intempéries
- Rendements élevés donc économie de matière
- Coûts d'entretien minimisés
- Prêtes à l'emploi : ne nécessite pas de prémix ou de mise à la teinte
- Pas d'odeur

Les limites sont :

- Matériel d'application spécifique
- Difficultés pour obtenir des films fins ($< 30\mu\text{m}$)
- Ne convient pas à toutes les formes et configurations de pièces
- Changements de teinte plus longs qu'avec les peintures liquides
- Nécessité d'avoir un environnement de travail propre

◆ *Peinture poudre réactives aux UV*

Ces produits combinent les avantages des poudres traditionnelles, en particulier l'absence de solvant, peu ou pas d'émission de COV et ceux des peintures liquides réticulables par UV qui permet d'éviter de chauffer les substrats et de diminuer le temps de traitement à quelques secondes seulement. De plus, une unité de traitement UV occupe également moins de surface au sol qu'une unité de peinture à solvants, est adaptée à une production en continue et ne nécessite pas d'unité de séchage. L'entretien de l'équipement est moins contraignant, du fait de la non réactivité de la poudre en l'absence de radiation UV, bien que dans certains cas la poudre peut-être thermosensible.

Les inconvénients de ce type de traitement sont :

- la difficulté que l'on peut avoir à traiter les peintures jaunes qui absorbent la majorité du rayonnement UV
- La poudre ne doit pas être exposée prématurément à la lumière et à l'oxygène
- Procédé efficace que sur des surfaces planes
- Investissement initial reste important

Les types de poudre UV les plus répandues contiennent des acrylates multifonctionnels ou des oligomères acrylate qui permettent d'obtenir rapidement des revêtements imperméables de grande qualité. Les polyesters requièrent un temps de traitement plus long, mais sont efficaces dans le traitement du bois. Les époxydes permettent d'obtenir une bonne adhésion sur de nombreux supports. Les uréthanes permettent d'avoir un revêtement souple.

L'application s'effectue par spray électrostatique et la couche doit avoir une épaisseur inférieure à 0.025mm pour que le traitement UV soit efficace. Les couches plus épaisses sont traitées par faisceau d'électrons (EB ou Electron Beam).

Cette technique de peinture est appliquée dans l'automobile (e.g. la peinture des radiateurs), le revêtement des tôles d'acier, les revêtements de sol

Liant poudres UV	Avantages	Inconvénients	Exemple d'utilisation
Polyester	Faible viscosité, Faible coût,	Faible adhésion de surface, Jaunissement dans le temps	Traitement du bois, Sous couche, Encre, Revêtements en plastique et papier
Uréthanes	Flexibilité, Résistance, mécanique, Résistance aux conditions, climatiques	Coût élevé	Plastiques Traitement du bois Surface en vinyle
Epoxies	Traitement rapide Bonne résistance chimique, Surface dure, Bonne adhésion sur les surfaces métalliques Faible coût.	jaunissement	Cannette en aluminium Recouvrement du bois

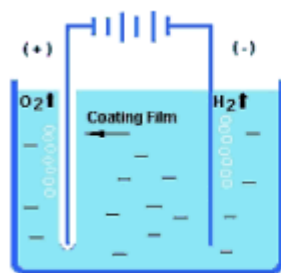
♦ Peintures déposées par electro-coating (E-coating ou cataphorèse)

Cette méthode consiste à immerger une pièce métallique dans un bain contenant une peinture à base aqueuse constituée :

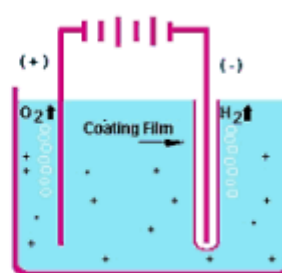
- de 80-90% d'eau déionisée
- 10-15% de résine
- 1-10% de pigment
- 0-5% de solvant

Le plus souvent il s'agit de peinture à base d'époxydes ou d'acryliques chargée électriquement afin de pouvoir migrer sous l'effet du champ électrique et se déposer sur l'électrode sous l'effet des réactions électrochimiques de décomposition de l'eau. L'obtention du film se fait en appliquant des charges opposées au substrat et à la peinture. Le film est ensuite durci par cuisson au four (entre 80°C et 190°C selon la technologie).

Selon la nature des charges, on parle de E-coating anionique (ou anaphorèse) lorsque les charges sont positives sur le substrat. Cette méthode est utilisée pour les revêtements destinés à être soumis à un environnement modéré (intérieur) car les ions métalliques migrent à l'intérieur du film ce qui limite ses performances. Le E-coating cathodique (ou cataphorèse) est plus intéressant car il permet d'obtenir des revêtements plus résistants à la corrosion et destinés à des applications extérieures.



E-coating anodique



E-coating cathodique

Application :

E-coating cathodique : les époxydes sont utilisées pour des équipement automobile, équipement agricole, accessoires de jardin, diverses applications industrielles, les peintures à base acryliques sont utilisées pour des équipements électriques, des accessoires de jardin.

Le E-coating anodique concerne principalement les peintures acryliques et est utilisé pour des accessoires métalliques de bureau, des instruments électriques... Les peintures anodiques epoxyes ne sont pratiquement plus utilisées et sont remplacées par des peintures cathodiques.

<i>Technologies</i>	<i>Pollution et prévention</i>	<i>Exemples d'application</i>	<i>Propriétés</i>	<i>Inconvénients</i>
Haut extrait sec	Diminution de la quantité de solvant Quantité de solvant : (20-25% en masse)	Similaire aux peintures conventionnelles	Peut être appliqué en couches fines ou épaisses Possibilité d'utiliser des mélanges Utilisable avec un équipement standard	Ne permet pas d'éliminer la totalité des solvants Le « pot life » est réduit Nécessite d'être chauffée avant d'être appliquée
A base aqueuse	Permet d'éliminer ou de réduire de façon importante l'utilisation de solvant (peu ou pas d'émission de COV) Quantité de solvant : (2-20% en masse) Le nettoyage se fait à l'eau	Large Bois, béton	Peut –être appliqué en couches fines ou épaisses Le mélange de couleur est facile Utilisable avec un équipement standard (mais en inox)	La viscosité et le temps de séchage dépendent de l'humidité. Mauvaise mouillabilité de la peinture sur certains supports due à la tension superficielle de l'eau Possibilité de corrosion des réservoirs contenant la peinture
Traitement par radiation UV	Permet de se soustraire à l'utilisation de solvant. Productivité élevée (temps de séchage ultra rapides : 0.1 à 1s) Possibilité de travailler avec des matières sensibles à la température (plastiques) Donne des films ayant une bonne résistance aux produits chimiques et à l'abrasion La totalité du liquide est réactif	Métaux Bois Plastiques	Peut être appliqué en couche fine	Les peintures peuvent contenir du styrène (CMR) Utilisé principalement au traitement des surfaces planes Ne peut être appliqué qu'en couche mince Le coût initial du matériel est élevé. Possibilité de jaunissement de la peinture
Poudres	Permet d'éliminer efficacement le rejet de COV et de limiter la quantité de solvant de nettoyage Possibilité de récupérer l'excès de peinture utilisée	Acier Aluminium Zinc	Possibilité de déposer d'une couche épaisse en une seule application Ne nécessite pas d'être mélangé ou agité avant l'utilisation.	Demande un matériel adapté à la manipulation des produits chauffés. La dépose par électricité statique nécessite que le produit à traiter

	Quantité de solvant : 0%		Peut de déchet (~100% du matériel est utilisé)	<p>soit conducteur</p> <p>Les objets de forme complexe sont en général difficiles à traiter par ce procédé (effet cage de Faraday)</p> <p>Il est difficile d'utiliser des revêtements contenant des particules métalliques i.e. certains pigments</p>
--	--------------------------	--	--	---

Comparaison des principales technologies alternatives aux peintures/verniss solvantés

2/ *Supprimer ou limiter la propagation des COV et l'exposition des opérateurs*

◆ *Systèmes de ventilation – Cabines d'application*

Afin de limiter l'exposition des opérateurs aux COV, il est recommandé de mettre en place des systèmes de ventilation ou des cabines adaptées selon l'opération de peinture à mettre en œuvre.

La ventilation peut être réalisée :

- **Au niveau du poste de travail : c'est la ventilation locale** (par caissons, hottes, tables aspirantes, bouches, fentes, etc). Elle est étudiée pour capter les contaminants à la source, avant qu'ils ne pénètrent dans la zone respiratoire des opérateurs et ne se disséminent dans l'atmosphère.
- **Dans tout l'atelier : c'est la ventilation générale.** C'est une ventilation de dilution qui consiste à faire entrer de l'air frais dans l'atelier, à le canaliser vers les travailleurs et à le faire sortir chargé de vapeurs à l'aide d'un système d'extraction. Cette technique est destinée aux locaux où existent des sources de pollution mal contrôlées (petites sources disséminées ou mobiles, sources de grande dimension) ou lorsque les polluants sont très peu toxiques et émis à faible débit.

Elle doit répondre aux prescriptions réglementaires et assurer une concentration en vapeur de solvants, dans l'atmosphère de l'atelier, la plus basse possible et, au minimum, inférieure aux valeurs limites d'exposition professionnelle en vigueur.

L'INRS a rédigé divers guides pratiques de ventilation selon les produits utilisés téléchargeables sur le site de l'INRS (www.inrs.fr):

- Principes généraux de la ventilation (ED695 – 1989)
- Pulvérisation de produits liquides. Objets lourds ou encombrants (ED906 – 2003)
- Ventilation des cabines d'application par pulvérisation de produits liquides (ED839 – 2000): document téléchargeable à l'adresse suivante :
- Cabines d'application par projection de peintures en poudre (ED928 – 2004): document téléchargeable à l'adresse suivante :
- Contrôle pratique du fonctionnement d'un système de ventilation. Cas des cabines de peinture fermées (ND1684 – 1999)

◆ *Organisation de l'atelier*

Il est possible de mettre en place certains principes faciles qui peuvent améliorer la qualité de travail :

- **aménagement des locaux :**
 - compartimenter les différentes opérations (préparation de la peinture, application, séchage des pièces) : les petits espaces sont plus faciles à ventiler avec moins d'énergie
 - Réduire le temps passé des travailleurs dans les zones contaminées (rotation du personnel ou travail en équipe pour répartir le temps d'exposition entre plusieurs personnes)
 - Utilisation de sas, portes automatiques, bandes transporteuses carénées pour éviter la dispersion des émissions de COV
- **Entretien de l'atelier :**
 - recouvrir le sol et les tables de films plastiques pour recueillir les éclaboussures,
 - vider les poubelles (qui doivent être maintenues fermées) de papier et/ou objets souillés par les solvants
- **Matières premières :**

- Ne seront présentes dans l'atelier que les quantités de peinture nécessaires à la production de la journée.
- Les bidons, pots, fûts et seaux de peinture et/ou solvant ne seront ouverts qu'au moment de leur utilisation et seront bien refermés après. Ils seront maintenus hermétiquement fermés en dehors des périodes d'utilisation dans un local ventilé
- Utilisation de systèmes de prélèvement hermétiques

◆ *Protections individuelles*

De manière générale, l'utilisation de lunettes, gants et vêtement de protection est un minimum à recommander pour les opérateurs.

Les mesures de protection individuelle sont indiquées dans les fiches de données de sécurité des produits à manipuler.

Le port de matériel de sécurité doit faire partie de la culture d'entreprise pour qu'il soit facilement accepté. Une information sur les risques encourus en cas de non-protection, sur les limites et performances du matériel fourni, sur la façon de l'entretenir et le stocker, sur les facteurs diminuant le niveau de protection (exemple : barbe avec masque de protection respiratoire) est extrêmement importante.

• *Protection contre l'inhalation*

Pour une présence occasionnelle ou intermittente, le système classique est le masque avec filtre. Une cartouche filtrante filtre l'air contaminé et piège le contaminant. Cette cartouche est choisie en fonction du contaminant, de la concentration dans l'air supposée sans danger pour les travailleurs exposés pendant 8h, de la nature et longueur d'exposition, de la concentration moyenne, du niveau de protection voulu.

Les masques avec filtres ne peuvent être utilisés lorsque l'atmosphère contient moins de 17% d'oxygène ou plus de 1% de gaz nocifs (sinon le changement de cartouche devient trop fréquent et donc trop coûteux).

Si la présence du travailleur dans une zone polluée est permanente, l'inhalateur doit être pourvu d'un approvisionnement en air frais via des tuyaux (ce qui limite les mouvements).

Exemples : Pour l'ensemble des peintures époxydiques, acryliques et oléoglycérophthaliques, un appareil respiratoire à filtre de type A2P2 peut convenir en l'absence d'amines, mais le type ABEK2P2 est préférable.

Signification de l'identification des masques contre les gaz et vapeurs:

Exemple :

A	2	P	2
---	---	---	---

Classement des matières toxiques :

A : gaz et vapeur organique
 B : gaz et vapeurs inorganiques
 E : acides/lessives
 K : ammoniac/chlorure d'ammonium
 ABEK : combinaison des 4

Protection contre les particules (poussière, fumée, brouillard)

Classe de protection

- 1- performance de filtration atténuée
- 2- performance de filtration moyenne
- 3- performance de filtration maximum

- **Protection cutanée**

Les moyens de protection sont : une crème de protection adéquate et/ou des gants imperméables. Les gants sont obligatoires lorsque l'étiquetage du produit à manipuler comporte les phrases de risque R27 (très toxique par contact avec la peau), R24 (toxique par contact avec la peau), R21 (nocif par contact avec la peau), R34 (provoque des brûlures) et R35 (provoque de graves brûlures).

La nature des gants est à choisir en fonction du produit à manipuler (précisé dans la fiche de données de sécurité).

La gêne causée par la transpiration peut être évitée par le choix de gants aérés sur le dos et l'utilisation de talc sur les mains. Des sous-gants en coton à jeter sont recommandés pour un port de longue durée.

Si le port de gant est gênant pour certaines opérations, on peut utiliser des crèmes barrières qui forment un film protecteur sur la peau.

Afin de limiter le contact cutané, on pourra également envisager des solutions de dosage ou de manipulation automatisée (en particulier pour les produits toxiques).

- **Protection oculaire**

La protection la plus simple est le port de lunettes. Les projections de la plupart des matières sont très corrosives pour les yeux.

- ◆ **Optimisation des techniques de mise en œuvre**

La technique de mise en œuvre qui génère le plus de COV est le pistolage (ou pulvérisation) qui crée un brouillard de peinture à l'origine d'un gaspillage de matière en plus de la pollution de l'air de l'atelier.

Le brouillard est causé par :

- les gouttelettes qui passent à côté de la pièce (overspray)
- le rebond (bounce-back) du jet sur la surface de la pièce
- les tourbillons de l'air causés par des débits élevés

On peut donc remédier à ces problèmes en :

- choisissant une technologie de pistolage à haut rendement
- améliorant la technique de dépose afin que le maximum de peinture atteigne la surface et ne se disperse pas dans l'air ambiant
- utilisant une peinture respectueuse de l'environnement (cf paragraphe précédent)

Afin de comparer les techniques d'application, on regarde le coefficient d'efficacité de transfert (ou taux de transfert): c'est le rapport entre la quantité de peinture sèche déposée sur la pièce et la quantité de peinture sèche consommée. Plus le coefficient d'efficacité est élevé, plus faibles sont les pertes de peinture (et donc la pollution dans l'atmosphère de travail).

Exemple :

Pour couvrir une surface de 1m² avec une épaisseur de 200 µm, il faut 200cm³ de peinture sèche.

Si on prend une peinture à 45% d'extrait sec (et donc 55% de matières volatiles, essentiellement des solvants) :

- Pour un taux de transfert de 50%, on déposera $45 \cdot 50 / 100 = 22.5\%$ d'extrait sec. Il faut donc consommer $200 / 22.5 \cdot 100 = 888$ cm³ de peinture sèche + 1085 cm³ de solvants
- Pour un taux de transfert de 75%, on déposera $45 / 75 \cdot 100 = 33.75\%$ d'extrait sec. Il faut donc consommer $200 / 33.75 \cdot 100 = 592$ cm³ de peinture sèche + 723 cm³ de solvants

Ainsi, en passant de 50% à 75% de taux de transfert, le gain en matières volatiles est de 1085 – 723 = 362 cm³ soit 33% de réduction de COV

Le tableau ci-dessous compare le taux de transfert des différentes techniques d'application industrielle

Technique industrielle	Taux de transfert (%)
Pulvérisation conventionnelle par succion, gravité	20 à 50
Pulvérisation HVLP	40 à 70
Pulvérisation haute pression « airless »	20 à 80
Pulvérisation « airmix »	30 à 70
Pulvérisation à chaud	25 à 65
Pulvérisation électrostatique (liquide)	60 à 90
Aspersion	80 à 90
Machines à rouleaux , à rideaux	95
Procédé au trempé	80 à 90
Pinceau, rouleau	98

Les taux de transfert pour la pulvérisation sont améliorés par :

- une réduction des pressions d'air
- la réduction de la distance pistolet/support
- la vitesse de déplacement par rapport au support

Si cela est possible, on envisagera également la mécanisation des opérations d'application de peinture pour éloigner les opérateurs des zones à fortes émissions de COV.

◆ *Formation du personnel*

L'application de ces règles relève souvent du bon sens et d'une certaine autodiscipline. Néanmoins, cela nécessite à la base une information des opérateurs sur les problèmes d'hygiène et sécurité et protection de l'environnement engendrés par les activités de l'atelier.

Cette formation doit porter sur les risques (toxicologique, incendie et environnement) liés à l'utilisation des peintures solvantées (mais également des produits de substitution) et aux mesures d'hygiène et aux consignes à respecter pour leur manipulation en toute sécurité.

VIII. QUELQUES EXEMPLES DE SUBSTITUTION REUSSIS

1/ *CIRON*

Les objectifs

L'entreprise CIRON SA¹ intervient dans différents domaines de la chimie : distribution, commercialisation, stockage de matières premières et produits chimiques pour tout type d'industries, formulation à façon, fabrication de gels-coat, colles et mastic polyesters, etc.

L'arrêt progressif de la fabrication du trichloréthylène étant annoncé par les principaux producteurs, une solution de substitution doit être trouvée. Aucune solution sur le marché ne satisfait aux exigences du CIRON en termes de performances.

L'objectif du projet est donc de formuler un solvant de substitution présentant dans la mesure du possible des performances proches de celles des solvants chlorés et étant la plus sécuritaire possible du point de vue de la protection de l'homme et de l'environnement.

La démarche

Une recherche de solvants a donc été entreprise auprès des fournisseurs.

Les performances recherchées sont :

- Un pouvoir de dégraissage et de préparation de surface élevé des métaux
- Un temps de séchage le plus court possible
- Un point éclair >60°C (point éclair non masqué)
- Un prix compétitif
- Le solvant ne doit pas contenir de produits CMR, toxiques, ...

Différents « ingrédients » essentiels à l'obtention de la formulation recherchée ont donc été approvisionnés et mélangés.

Une formulation a été élaborée grâce à une approche par plan de mélanges permettant de mettre en évidence les propriétés de chacun des ingrédients et ainsi de les incorporer au meilleur ratio.

Les tests effectués concernent des tests de miscibilité avec des polluants, des mesures de point éclair, des caractérisations thermodynamiques des surfaces (mouillabilité), des évaluations d'évaporation et enfin l'évaluation de la tenue mécanique des assemblages par collage des substrats pollués puis dégraissés par les formulations mises au point.

Les résultats

La formulation mise au point contient au moins 4 ingrédients apportant chacun une propriété spécifique. On compte notamment un solvant pétrolier base de la formulation, un agent permettant d'améliorer le dégraissage, un agent de compatibilisation et un agent destiné à améliorer l'odeur et à accélérer le séchage. Les performances de dégraissage obtenues sont égales voire mêmes supérieures à celles du trichloréthylène (dans les conditions testées), le point éclair est supérieur à 60°C, le prix de revient attractif et il ne contient aucun composé dangereux. Le temps de séchage, bien qu'optimisé, n'est pas comparable à celui des solvants chlorés.

¹ Usine du Moulin de Pernaud 33720 Barsac - 05.56.27.40.80

2/ *TEDESCO*

Les objectifs du projet TEDESCO

La société TEDESCO est une PME de 70 personnes localisée à LONS (64). Elle fabrique des meubles pour l'agencement des grandes surfaces (80% du chiffre d'affaire) et de boutiques.

Pour les meubles dédiés aux coins « boulangerie » des grandes surfaces, des clayettes en bois brut sont revêtues d'un vernis cellulosique. La société TEDESCO s'est donnée comme objectif de modifier son poste de vernissage de manière à ce que les opérateurs soient moins exposés aux vapeurs des solvants contenus dans ce vernis (environ 75% de solvant en poids) mais également, de manière à être plus en adéquation avec la législation concernant le taux de COV émis par l'entreprise.

La démarche

Le travail effectué a consisté à rechercher des vernis à faible émission de COV répondant au cahier des charges suivant :

- ◆ Matériau à revêtir : clayette en bois brut (pas de préparation de surface envisageable)
- ◆ Avoir un taux d'émission de COV le plus faible possible
- ◆ pouvoir se décliner en brillant, mat ou satiné
- ◆ être appliqué au pistolet en 2 couches maximum avec un temps de séchage de 2-3h entre chaque couche à température ambiante
- ◆ assurer un rôle de protection vis à vis de l'eau (solutions de nettoyage) et avoir une bonne résistance aux UV durant la durée de vie du produit (5 ans)
- ◆ aucune résistance mécanique exigée
- ◆ idéalement, répond aux normes NF-EN 71-3 (Sécurité des jouets) et DIN53160 (Tenue à la transpiration et à la salive)

La démarche adoptée a été la suivante :

1) Recherche des vernis de substitution

- Consultation de bases de données et contact de fournisseur
- Approvisionnement des fiches techniques, de données de sécurité
- Sélection de références afin de les tester

2) Mise au point des tests de caractérisation du vernis

Pour chaque référence sélectionnée, les essais suivants ont été effectués :

- ◆ *Résistance aux UV et à l'eau (vieillesse accélérée)*
- ◆ *Détermination de l'adhérence du vernis sur le substrat (bois) avant et après les tests de vieillissement accéléré aux UV et à l'eau*

3) Sélection des vernis pour essais en entreprise

Sur 7 vernis testés, 2 répondaient particulièrement au cahier des charges sur les critères techniques (tenue aux UV, adhérence sur le bois, temps de séchage) mais également sur d'autres critères (coût, douceur au toucher). Ce sont ces 2 références que TEDESCO a testées en interne.

4) Choix du vernis par l'entreprise

Les résultats obtenus

Un vernis en base aqueuse a été retenu par la société TEDESCO suite à des essais effectués en interne. Il sera utilisé très prochainement après modification des systèmes de ventilation du poste de vernissage, acquisition d'un four à séchage statique pour accélérer le séchage du vernis (en évaporant l'eau plus rapidement) et écoulement du stock actuel de vernis cellulosique.

3/ *LIXOL*

Le contexte du projet LIXOL

L'industrie des peintures et vernis utilise, pour sa formulation, des quantités très importantes de solvants organiques et volatils. Pour réduire ces émissions de composés volatils organiques, certains formulateurs industriels ont fait le choix de développer des agrosolvants comme diluant réactif. Comme le souligne la société Unikalo (client de LIXOL), l'utilisation d'esters méthyliques végétaux comme solvant réactif est une bonne idée car ils conjuguent l'amélioration de l'opacité en augmentant l'extrait sec et le pouvoir solvant sans émettre de COV.

Cependant, les travaux menés jusqu'à présent ont mis en évidence que ces esters méthyliques ont encore quelques lacunes en ce qui concerne les propriétés des films par rapport aux solvants conventionnels (notamment en terme de durée de séchage, de dureté pendulaire et de jaunissement).

En outre, il reste difficile d'atteindre les spécifications visées en terme de réduction de teneur en COV dans les peintures pour bâtiments (notamment peintures décoratives d'intérieur) sans prendre en considération la filière amont, celle de la fabrication des résines alkydes. En effet, ces **résines sont actuellement formulées dans des bases solvantées d'origine pétrochimique** (de 35% à 50%) et génèrent des COV.

Les objectifs

L'objectif du projet LIXOL est d'utiliser des agrosolvants dans des résines alkydes. Les peintures alkydes qui résulteront de ces « agro-résines » utiliseront elles aussi des agrosolvants.

Ainsi, la réduction des composés organiques volatils présents dans les peintures se fera non seulement au niveau des solvants utilisés lors de la formulation mais également des solvants contenus dans le principal constituant des peintures (à savoir ici les résines alkydes).

IX. BIBLIOGRAPHIE

Solvants industriels – recommandations pour un usage rationnel (ADEME Editions Réf 4709) Décembre 2003

La réduction des émissions de COV dans l'industrie (ADEME Editions Réf 1700) Février 1997

Dossier « les solvants », brochure ED 4252 ([INRS](#))

Panorama d'utilisation des solvants, cahier de notes documentaires ND 2230 (INRS 2002)

Produits Chimiques cancérigènes, mutagènes, toxiques pour la reproduction, cahier de notes documentaires ND 2168-187-02 (INRS 2002)

Solvants organiques dans l'atmosphère des lieux de travail – Les détecteurs portables à lecture directe, INRS 2005 (Ref ED 952)

Nouveaux supports de prélèvement de polluants atmosphériques – Etude comparative, cahier de notes documentaires ND 2126-179-00 (INRS 2002)

Guide pour la mise au point des méthodes de prélèvement et d'analyse des polluants gazeux dans les atmosphères de travail – METROPOL – Fiche F MAJ 28/01/03

« les solvants : état des lieux » - Réalité prévention, n°8 (Juillet 2005) - INRS

Profil d'exposition aux solvants et comparaison aux valeurs limites de courte durée, cahier de notes documentaires ND 2235-200-05 (INRS 2005)

Dossier « les Composés Organiques Volatiles » sur www.ademe.fr

Article « Utilisation des CMR en France » janvier 2007 (www.inrs.fr)

Exposition professionnelle aux solvants – Comparaison des badges GABIE et 3M, cahier de notes documentaires ND 2134-180-00 (INRS 2000)

« Actualités sur les solvants », TD148, (INRS 2006)

Le cahier sectoriel du collage – CREACOL – 1997

Guide du dégraissage par voie sèche – CETIM Référence 3Q37 – 2006

Schéma de maîtrise des émissions de COV en fabrication des peintures, encres et adhésifs. L'approche de la FIPEC, Double liaison n°548, décembre 2005

<http://www.estcp.org/documents/techdocs/PP-9702.pdf>

<http://cage.rti.org/altern.cfm>

Peintures en solvants. Composition, risques toxicologiques et mesures de prévention. Aide-mémoire technique(Référence : ED 971) INRS 2005

Peintures en phase aqueuse, Composition, risques toxicologiques et mesures de prévention. Aide-mémoire technique(Référence ED955) INRS 2006

« Moins de solvants dans les peintures », Technologies propres et sobres, N°1, septembre 1995 :
<http://www.technologies-propres.com/pdf/solvantpeinture.pdf>
www.p2pays.org/ref/01/00777/alternat.htm

Guide CEPE pour la réduction des COV dans les peintures décoratives

Site de la FIPEC (Fédération des Industries des Peintures, Encres, Colles et adhésifs) www.fipec.org

Site de PPG Industries www.ppg.com

X. PARTENAIRES DE L'ACTION COLLECTIVE

APESA : Centre Technologique en Environnement et Maîtrise des Risques

Hélioparc
2, Avenue Pierre Angot
64053 PAU Cedex 09

www.apesa.fr

CREACOL: Cellule Régionale pour l'Assemblage par collage

Hélioparc
2, Avenue Pierre Angot
64053 PAU Cedex 09

www.creacol.fr

RESCOLL: Centre de Ressources Technologiques en Matériaux

Plateau Technique ENSCPB
16, Avenue Pey-Berland
F-33607 PESSAC Cedex

www.rescoll.fr

ITERG: Institut des Corps Gras

11 rue Monge - Parc Industriel Bersol 2
33600 PESSAC

www.iterg.com

CETIM : Centre Technique des Industries Mécaniques

Délégation régionale
Technopole HELIOPARC PAU PYRENEES
2 avenue Pierre Angot
64053 PAU Cedex 9

www.cetim.fr

IFTS : Institut de Filtration et des Techniques Séparatives

B.P. 292
47007 AGEN cedex

www.ifts-sls.com

DRIRE AQUITAINE

42, rue du Général de Larminat
BP 55
33035 BORDEAUX CEDEX

www.aquitaine.drire.gouv.fr

ADEME

Délégation régionale Aquitaine

6 quai de Paludate
33080 BORDEAUX Cedex
www.ademe.fr/aquitaine

CONSEIL REGIONAL D'AQUITAINE

Hôtel de Région
14 rue François de Sourdis
33077 – Bordeaux
www.aquitaine.fr

INNOVALIS AQUITAINE: Agence Régionale de l'Innovation

Centre Condorcet - 162 Av. Docteur Schweitzer
33600 PESSAC
www.innovalis-aquitaine.org

Bureau Sud-Aquitaine
HELIOPARC - 2, Av. Pierre Angot - Bâtiment Ampère
64053 PAU Cedex 09

XI. ANNEXE

1/ *Phrases de risques R et S*

Conseils de prudence concernant les substances et préparations dangereuses (phrases S)
R 1 Explosif à l'état sec.
R 2 Risque d'explosion par le choc, la friction, le feu ou d'autres sources d'ignition.
R 3 Grand risque d'explosion par le choc, la friction, le feu ou d'autres sources d'ignition.
R 4 Forme des composés métalliques explosifs très sensibles.
R 5 Danger d'explosion sous l'action de la chaleur.
R 6 Danger d'explosion en contact ou sans contact avec l'air.
R 7 Peut provoquer un incendie.
R 8 Favorise l'inflammation des matières combustibles.
R 9 Peut exploser en mélange avec des matières combustibles.
R 10 Inflammable.
R 11 Facilement inflammable.
R 12 Extrêmement inflammable.
R 14 Réagit violemment au contact de l'eau.
R 15 Au contact de l'eau, dégage des gaz extrêmement inflammables.
R 16 Peut exploser en mélange avec des substances comburantes.
R 17 Spontanément inflammable à l'air.
R 18 Lors de l'utilisation, formation possible de mélange vapeur-air inflammable/explosif.
R 19 Peut former des peroxydes explosifs.
R 20 Nocif par inhalation.
R 21 Nocif par contact avec la peau.
R 22 Nocif en cas d'ingestion.
R 23 Toxique par inhalation.
R 24 Toxique par contact avec la peau.
R 25 Toxique en cas d'ingestion.
R 26 Très toxique par inhalation.
R 27 Très toxique par contact avec la peau.
R 28 Très toxique en cas d'ingestion.
R 29 Au contact de l'eau, dégage des gaz toxiques.
R 30 Peut devenir facilement inflammable pendant l'utilisation.
R 31 Au contact d'un acide, dégage un gaz toxique.
R 32 Au contact d'un acide, dégage un gaz très toxique.
R 33 Danger d'effets cumulatifs.
R 34 Provoque des brûlures.
R 35 Provoque de graves brûlures.
R 36 Irritant pour les yeux.
R 37 Irritant pour les voies respiratoires.
R 38 Irritant pour la peau.
R 39 Danger d'effets irréversibles très graves.
R 40 Effet cancérigène suspecté. Preuves insuffisantes (cancérigènes de catégorie 3).
R 41 Risque de lésions oculaires graves.
R 42 Peut entraîner une sensibilisation par inhalation.
R 43 Peut entraîner une sensibilisation par contact avec la peau.
R 44 Risque d'explosion si chauffé en ambiance confinée.
R 45 Peut causer le cancer.

R 46 Peut causer des altérations génétiques héréditaires.
R 48 Risque d'effets graves pour la santé en cas d'exposition prolongée.
R 49 Peut causer le cancer par inhalation.
R 50 Très toxique pour les organismes aquatiques.
R 51 Toxique pour les organismes aquatiques.
R 52 Nocif pour les organismes aquatiques.
R 53 Peut entraîner des effets néfastes à long terme pour l'environnement aquatique.
R 54 Toxique pour la flore.
R 55 Toxique pour la faune.
R 56 Toxique pour les organismes du sol.
R 57 Toxique pour les abeilles.
R 58 Peut entraîner des effets néfastes à long terme pour l'environnement.
R 59 Dangereux pour la couche d'ozone.
R 60 Peut altérer la fertilité.
R 61 Risque pendant la grossesse d'effets néfastes pour l'enfant.
R 62 Risque possible d'altération de la fertilité.
R 63 Risque possible pendant la grossesse d'effets néfastes pour l'enfant.
R 64 Risque possible pour les bébés nourris au lait maternel.
R 65 Nocif: peut provoquer une atteinte des poumons en cas d'ingestion.
R 66 : l'exposition répétée peut provoquer dessèchement ou gerçures de la peau.
R 67 : l'inhalation de vapeurs peut provoquer somnolences et vertiges
R 68 : Possibilité d'effets irréversibles (mutagènes de catégorie 3).
Conseils de prudence concernant les substances et préparations dangereuses (phrases S)
S 1 Conserver sous clé.
S 2 Conserver hors de la portée des enfants.
S 3 Conserver dans un endroit frais.
S 4 Conserver à l'écart de tout local d'habitation.
S 5 Conserver sous ... (liquide approprié à spécifier par le fabricant).
S 6 Conserver sous ... (gaz inerte à spécifier par le fabricant).
S 7 Conserver le récipient bien fermé.
S 8 Conserver le récipient à l'abri de l'humidité.
S 9 Conserver le récipient dans un endroit bien ventilé.
S 12 Ne pas fermer hermétiquement le récipient.
S 13 Conserver à l'écart des aliments et boissons y compris ceux pour animaux.
S 14 Conserver à l'écart des ... (matière(s) incompatible(s) à indiquer par le fabricant).
S 15 Conserver à l'écart de la chaleur.
S 16 Conserver à l'écart de toute flamme ou source d'étincelles - Ne pas fumer.
S 17 Tenir à l'écart des matières combustibles.
S 18 Manipuler et ouvrir le récipient avec prudence.
S 20 Ne pas manger et ne pas boire pendant l'utilisation.
S 21 Ne pas fumer pendant l'utilisation.
S 22 Ne pas respirer les poussières.
S 23 Ne pas respirer les gaz/vapeurs/ fumées/aérosols (terme(s) approprié(s) à indiquer par le fabricant).
S 24 Éviter le contact avec la peau.
S 25 Éviter le contact avec les yeux.
S 26 En cas de contact avec les yeux, laver immédiatement et abondamment avec de l'eau et consulter un spécialiste.
S 27 Enlever immédiatement tout vêtement souillé ou éclaboussé.

S 28 Après contact avec la peau, se laver immédiatement et abondamment avec ...(produits appropriés à indiquer par le fabricant).
S 29 : Ne pas jeter les résidus à l'égout.
S 30 Ne jamais verser de l'eau dans ce produit.
S 33 Éviter l'accumulation de charges électrostatiques.
S 35 Ne se débarrasser de ce produit et de son récipient qu'en prenant toute précaution d'usage.
S 36 Ponter un vêtement de protection approprié.
S 37 Porter des gants appropriés.
S 38 En cas de ventilation insuffisante, porter un appareil respiratoire approprié.
S 39 Porter un appareil de protection des yeux/du visage.
S 40 Pour nettoyer le sol ou les objets souillés par ce produit, utiliser ... (à préciser par le fabricant).
S 41 En cas d'incendie et/ou d'explosion ne pas respirer les fumées.
S 42 Pendant les fumigations/pulvérisations porter un appareil respiratoire approprié (terme(s) approprié(s) à indiquer par le fabricant).
S 43 En cas d'incendie utiliser... (moyens d'extinction à préciser par le fabricant. Si l'eau augmente /es risques, ajouter " Ne jamais utiliser d'eau ").
S 45 En cas d'accident ou de malaise consulter immédiatement un médecin (si possible lui montrer l'étiquette).
S 46 En cas d'ingestion consulter immédiatement un médecin et lui montrer l'emballage ou l'étiquette.
S 47 Conserver à une température ne dépassant pas ... °C (à préciser par le fabricant).
S 48 Maintenir humide avec... (moyen approprié à préciser par le fabricant).
S 49 Conserver uniquement dans le récipient d'origine.
S 50 Ne pas mélanger avec...(à spécifier par le fabricant).
S 51 Utiliser seulement dans des zones bien ventilées.
S 52 Ne pas utiliser sur de grandes surfaces dans les locaux habités.
S 53 Éviter l'exposition, se procurer des instructions spéciales avant l'utilisation.
S 56 Éliminer ce produit et son récipient dans un centre de collecte des déchets dangereux ou spéciaux.
S 57 Utiliser un récipient approprié pour éviter toute contamination du milieu ambiant.
S 59 Consulter le fabricant ou le fournisseur pour des informations relatives à la récupération ou au recyclage.
S 60 Éliminer le produit et son récipient comme un déchet dangereux.
S 61 Éviter le rejet dans l'environnement. Consulter les instructions spéciales/la fiche de données de sécurité.
S 62 En cas d'ingestion, ne pas faire vomir : consulter immédiatement un médecin et lui montrer l'emballage ou l'étiquette.
S 63 : En cas d'accident par inhalation, transporter la victime hors de la zone contaminée et la garder au repos.
S 64 : En cas d'ingestion, rincer la bouche avec de l'eau (seulement si la personne est consciente).