

Encres et vernis d'impression

Composition, risques toxicologiques
et mesures de prévention

L'Institut national de recherche et de sécurité (INRS)

Dans le domaine de la prévention des risques professionnels, l'INRS est un organisme scientifique et technique qui travaille, au plan institutionnel, avec la CNAMTS, les CARSAT-CRAM-CGSS et plus ponctuellement pour les services de l'État ainsi que pour tout autre organisme s'occupant de prévention des risques professionnels.

Il développe un ensemble de savoir-faire pluridisciplinaires qu'il met à la disposition de tous ceux qui, en entreprise, sont chargés de la prévention : chef d'entreprise, médecin du travail, CHSCT, salariés. Face à la complexité des problèmes, l'Institut dispose de compétences scientifiques, techniques et médicales couvrant une très grande variété de disciplines, toutes au service de la maîtrise des risques professionnels.

Ainsi, l'INRS élabore et diffuse des documents intéressants sur l'hygiène et la sécurité du travail : publications (périodiques ou non), affiches, audiovisuels, site Internet... Les publications de l'INRS sont distribuées par les CARSAT. Pour les obtenir, adressez-vous au service prévention de la Caisse régionale ou de la Caisse générale de votre circonscription, dont l'adresse est mentionnée en fin de brochure.

L'INRS est une association sans but lucratif (loi 1901) constituée sous l'égide de la CNAMTS et soumise au contrôle financier de l'État. Géré par un conseil d'administration constitué à parité d'un collègue représentant les employeurs et d'un collègue représentant les salariés, il est présidé alternativement par un représentant de chacun des deux collèges. Son financement est assuré en quasi-totalité par le Fonds national de prévention des accidents du travail et des maladies professionnelles.

Les Caisses d'assurance retraite et de la santé au travail (CARSAT), les Caisses régionales d'assurance maladie (CRAM) et les Caisses générales de sécurité sociale (CGSS)

Les Caisses d'assurance retraite et de la santé au travail, les Caisses régionales d'assurance maladie et les Caisses générales de sécurité sociale disposent, pour participer à la diminution des risques professionnels dans leur région, d'un service prévention composé d'ingénieurs-conseils et de contrôleurs de sécurité. Spécifiquement formés aux disciplines de la prévention des risques professionnels et s'appuyant sur l'expérience quotidienne de l'entreprise, ils sont en mesure de conseiller et, sous certaines conditions, de soutenir les acteurs de l'entreprise (direction, médecin du travail, CHSCT, etc.) dans la mise en œuvre des démarches et outils de prévention les mieux adaptés à chaque situation. Ils assurent la mise à disposition de tous les documents édités par l'INRS.

Toute représentation ou reproduction intégrale ou partielle faite sans le consentement de l'INRS, de l'auteur ou de ses ayants droit ou ayants cause, est illicite.

Il en est de même pour la traduction, l'adaptation ou la transformation, l'arrangement ou la reproduction, par un art ou un procédé quelconque (article L. 122-4 du code de la propriété intellectuelle). La violation des droits d'auteur constitue une contrefaçon punie d'un emprisonnement de trois ans et d'une amende de 300 000 euros (article L. 335-2 et suivants du code de la propriété intellectuelle).

Encres et vernis d'impression

Composition, risques toxicologiques
et mesures de prévention

Gilles Castaing, Annabelle Guilleux,
département Expertise et conseil technique, INRS Paris

Document réalisé avec l'aide technique de représentants délégués par la Fédération des industries des peintures, encres, couleurs, colles et adhésifs (FIPEC) : Jean-Claude Mauvais, Benoît Moreau, Christiane Paccard, Jean-Claude Sirost et la collaboration de Michel Falcy, Benoît Sallé et Jean-Pierre Servent de l'INRS Paris

SOMMAIRE

1 Les différents procédés d'impression	4
2 Définitions	
Classification des encres et des vernis de surimpression	4
2.1. Généralités	4
2.2. Les différentes familles d'encres	6
2.3. Les différentes familles de vernis de surimpression	6
2.4. Les principaux constituants d'une encre et d'un vernis de surimpression	7
3 La formulation des encres et des vernis de surimpression	7
3.1. Les encres offset	7
3.2. Les encres solvantées pour flexographie et héliogravure	9
3.3. Les encres pour sérigraphie	10
3.4. Les encres à l'eau	10
3.5. Les encres UV et EB	10
3.6. Les encres offset hybrides	12
3.7. Les vernis de surimpression	12
4 La fabrication des encres et des vernis de surimpression	13
5 La mise en œuvre sur site	13
5.1. La préparation	13
5.2. Le séchage	13
5.3. Le nettoyage	14
6 Les risques	14
6.1. Généralités	14
6.2. Risques toxicologiques	14
6.3. Risques d'incendie	20
6.4. Risques d'explosion	21
6.5. Risques dus aux rayonnements	21
7 La prévention	22
7.1. Mesures de prévention technique	22
7.2. Information	25
7.3. Formation du personnel	25
7.4. Surveillance médicale des travailleurs	26
Conclusion	26
Pour en savoir plus	27

Cette brochure présente un inventaire détaillé des principaux constituants des encres et vernis d'impression (liants, solvants, pigments, charges, additifs...).

Les risques propres à chacun des composants sont exposés ainsi que les textes réglementaires correspondants.

En dernier lieu sont présentées les mesures de prévention technique à mettre en œuvre lors de la fabrication et de l'application de ces produits, l'information à donner à l'utilisateur concernant les dangers de ces produits, la formation à dispenser au personnel et, enfin, la surveillance médicale des travailleurs.

Ce document vise à apporter une information la plus large possible sur les différents types d'encre et vernis utilisés en imprimerie traditionnelle (avec forme imprimante). Il ne traite pas des produits employés depuis quelques années en impression numérique.

Un rapide descriptif des différentes techniques permettra tout d'abord de caractériser d'un point de vue chimique et toxicologique les principaux types d'encre et vernis utilisés.

1 | Les différents procédés d'impression

L'impression est une technique qui permet de transférer une image sur des matériaux divers (papier, carton, film plastique...). L'image représentée sur un support mécanique (le cliché) est transférée par l'intermédiaire d'une encre qui, généralement liquide, va être transformée en un film solide sur le matériau à imprimer.

On distingue plusieurs procédés d'impression : la flexographie, l'héliogravure, l'offset, la sérigraphie [1]. À ceux-ci on peut ajouter des procédés divers, bien souvent émergents, comme l'électrographie, le jet d'encre ou le transfert thermique.

Le choix d'un procédé est fonction :

- du type de matériau utilisé (papier couché ou non, carton, film plastique, métal, etc.) ;
- de la qualité de l'image souhaitée ;
- du nombre d'exemplaires à reproduire ;
- du matériel disponible et des habitudes.

En **flexographie**, l'image à reproduire est représentée en relief sur une plaque en matériau souple (photopolymère) : le cliché. L'encre est d'abord déposée sur les reliefs du cliché à l'aide d'un cylindre encreur gravé. Puis l'image est transférée sur le matériau à imprimer par pression de celui-ci sur le cliché, grâce à un cylindre de contre-pression. Ce procédé est principalement utilisé pour l'impression d'emballages (carton ondulé, films pour emballage flexible), d'étiquettes et de sacs.

L'**héliogravure** utilise une forme imprimante constituée par un cylindre métallique gravé. Lors de l'impression, l'encre est déposée dans les alvéoles de la gravure, puis le matériau à imprimer est pressé entre le cylindre gravé et le cylindre d'impression.

Procédé très courant dans l'édition et l'emballage, il permet la reproduction des détails les plus fins et ce à très grande vitesse. Étant donné la robustesse du cylindre gravé, mais aussi son coût de fabrication, plus élevé que celui d'un cliché flexographique par exemple, ce procédé est réservé à la réalisation de grandes séries.

Pour l'impression **offset**, ce n'est pas un phénomène physique qui sépare les zones imprimantes des zones non imprimantes, mais un phénomène physico-chimique : le principe de l'offset repose sur la répulsion entre une solution de mouillage, qui va se déposer sur les zones

non imprimantes du cliché, et l'encre qui va donc être repoussée sur les zones imprimantes et ainsi transférée sur le matériau à imprimer. Le transfert de l'image du cliché vers le support à imprimer se fait par l'intermédiaire d'un cylindre recouvert d'un matériau souple, généralement en caoutchouc, le blanchet.

Ce procédé est particulièrement répandu dans le domaine de l'édition, en raison de la rapidité d'élaboration des plaques d'impression et du coût de réalisation modéré.

En **sérigraphie**, l'image à reproduire est représentée en négatif sur un écran en tissu ou en métal finement perforé (tamis) : les zones non imprimantes sont « bloquées » par un matériau plastique, photopolymérisé directement sur l'écran. Une raclette mobile étale l'encre sur le tamis et la force à passer à travers les mailles non obturées pour être déposée sur la pièce à imprimer.

La sérigraphie est un procédé utilisé pour la signalétique (panneaux routiers, tableaux de bord, autocollants...), dans l'industrie graphique (étiquettes, couvertures d'ouvrages, de brochures et de magazines, affiches, objets, totems...), l'industrie textile (tee-shirts, casquettes, maillots sportifs...), l'électronique (circuits imprimés)... Elle est aussi utilisée dans le domaine des arts visuels. Ce procédé est plutôt adapté aux faibles tirages, en raison de sa relative lenteur. Il est particulièrement approprié à la réalisation d'impressions très opaques, aux couleurs intenses, et à la création d'effets de relief, car il permet de déposer une couche d'encre très épaisse (de plus de 100 µm).

Aussi bien les encres que les vernis de surimpression peuvent être transférés grâce aux techniques qui viennent d'être exposées.

La *figure 1* représente les schémas de principe de ces différents procédés d'impression.

2 | Définitions – Classification des encres et des vernis de surimpression

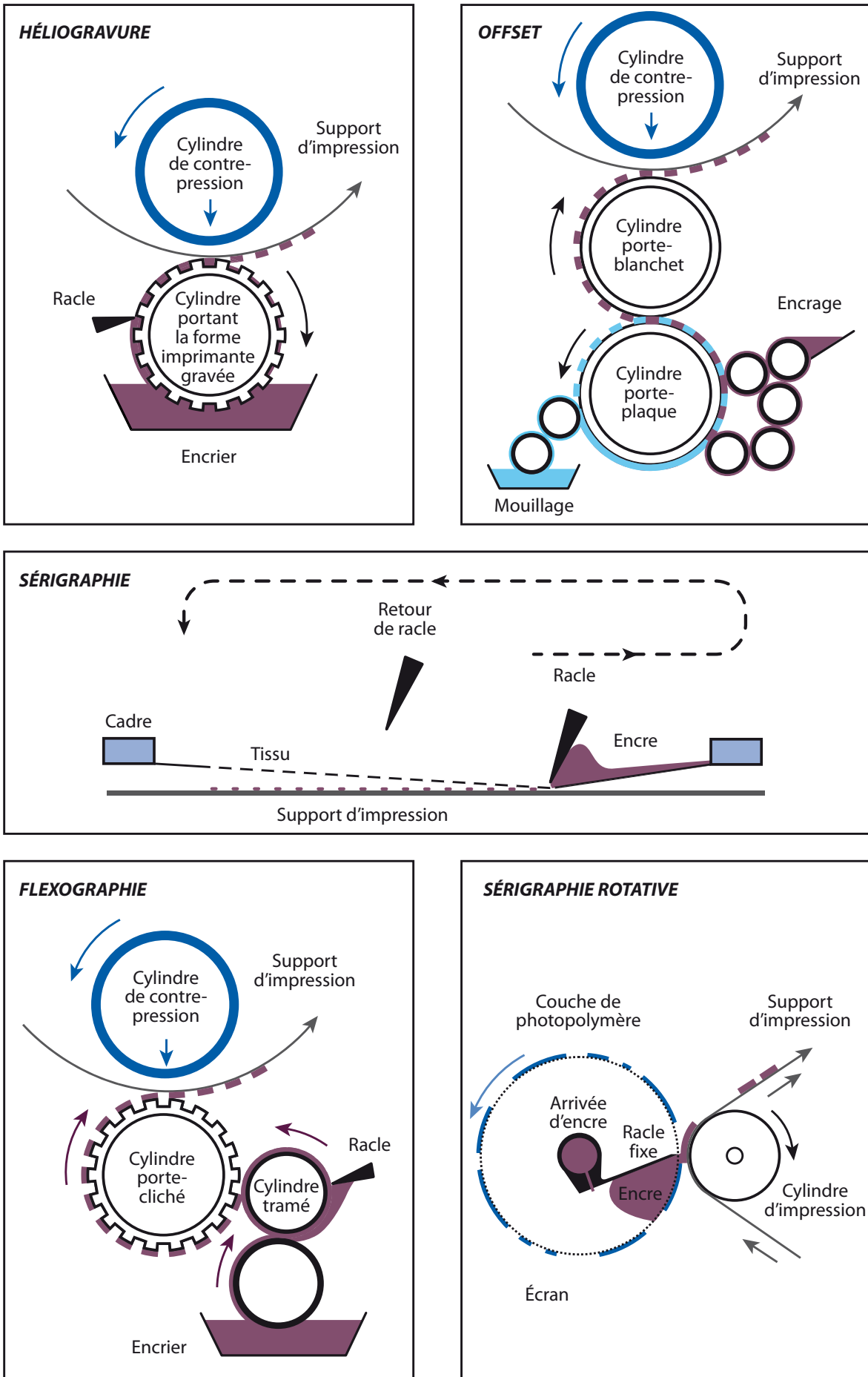
2.1. Généralités

On distingue les encres des vernis d'impression :

- les **encres** sont des produits colorés liquides (fluides ou visqueux) utilisés en pellicules minces sur des supports déterminés, pour y transférer une information, un message ou une décoration ;
- les **verniss de surimpression** sont des solutions ou des dispersions filmogènes, généralement incolores, qui renforcent ou modifient les propriétés de surface d'un support imprimé ou non (aspect mat ou brillant, surface glissante...). Ils diffèrent des vernis « constitutifs », qui sont les éléments de base des encres.

D'une manière générale, on peut décrire une encre comme étant une dispersion d'une matière colorante, le **pigment**, dans un **véhicule**. La constitution d'un vernis de surimpression se rapproche de celle du véhicule de l'encre.

Figure 1. Schémas de principe des différents procédés d'impression



Le **pigment** apporte à l'encre sa couleur. Il est dispersé dans le véhicule par un broyage intense. Certains pigments sont solubles dans le véhicule : on les appelle colorants solubles.

Le **véhicule** facilite le transport du pigment jusqu'au support à imprimer et détermine les propriétés du film d'encre. Il se compose d'un **verniss constitutif** (mélange de résines, de solvants...) et d'**additifs** (initiateurs de séchage, gélifiants, tensio-actifs...).

La composition d'une encre ou d'un vernis est fonction de son application, c'est-à-dire du procédé d'impression, du type de machine, de la méthode de séchage, des caractéristiques du support à imprimer, de sa tenue dans le temps... Il n'existe pas d'encre ou de vernis universels, même pour un procédé donné. Les pigments peuvent représenter jusqu'à 20 % du poids de l'encre, le véhicule environ 70 % et les additifs environ 10 %.

2.2. Les différentes familles d'encres

Les différents procédés d'impression et types de supports imposent aux d'encres des caractéristiques très spécifiques. Si la partie pigmentaire de l'encre reste relativement invariable dans son choix (sauf dans le cas des encres colorantes utilisées en héliogravure), le véhicule de l'encre, en revanche, variera grandement.

L'**offset** demande des **encres dites grasses**, de viscosité élevée, jusqu'à environ 40 Pa.s. Elles sont riches en résines et contiennent des huiles végétales ou des distillats pétroliers peu volatils. Leur teneur en solvants est généralement faible.

On peut classer sommairement les encres offset selon le mode de séchage employé :

- encres *coldset* : le séchage se fait physiquement par capillarité au travers du support imprimé ou évaporation des fractions solvantées volatiles ;
- encres *quickset* : elles sont soumises à un séchage mixte physique (infiltration par capillarité) et chimique (oxydo-polymérisation, qui dure généralement plusieurs heures, voire plusieurs jours, et peut être accélérée par l'utilisation de siccatifs) ;
- encres *heatset* : leur séchage est analogue à celui des encres *quickset*, mais combiné à un séchage physique par évaporation d'une partie des solvants contenus dans la formulation, lors du passage dans un four à circulation d'air chaud.

En **flexographie** et **héliogravure**, sont utilisées des **encres dites liquides**, de faible viscosité (environ 10 à 100 mPa.s). Elles possèdent une forte proportion de solvants. Leur séchage, très rapide, est en général purement physique, par évaporation du solvant lors du passage dans un four à circulation d'air chaud. Afin de renforcer leurs propriétés, on peut leur adjoindre des durcisseurs, polyuréthanes par exemple (encre nitro-cellulosique/polyuréthane...); dans ce cas, les encres subissent également un « séchage » chimique.

Les encres utilisées en **sérigraphie se rapprochent de celles utilisées en flexographie et en héliogravure**.

Leur viscosité est néanmoins plus élevée (environ 500 à 2 000 mPa.s) pour assurer un transfert net et contrôlé de l'encre à travers l'écran.

Les encres décrites précédemment, largement utilisées depuis de nombreuses années, peuvent être qualifiées de conventionnelles. Depuis quelques années, on assiste au **développement d'autres technologies**, en particulier celle des encres à l'eau, celle des encres photopolymérisables et celle des encres hybrides.

Les **encres à l'eau** ont été développées pour des raisons à la fois économiques, environnementales et de santé. Dans celles-ci, les solvants utilisés traditionnellement ont été remplacés par de l'eau et les résines se trouvent en émulsion. Ces encres sont largement répandues en flexographie et commencent à se développer en héliogravure.

Les encres photopolymérisables nécessitent pour leur séchage l'action de radiations ultra-violettes (UV) ou de particules (faisceau d'électrons : *electron beam* ou EB). Ces encres, appelées **encres UV et encres EB**, permettent, par un séchage rapide, de répondre à des impératifs de production. Les encres UV sont aujourd'hui utilisées par tous les procédés d'impression à l'exception de l'héliogravure, qui nécessite une encre de viscosité très faible, jusqu'ici difficile à atteindre par les encres photopolymérisables.

Les encres EB sont encore peu utilisées, car sujettes à certaines limitations techniques et financières (coût élevé d'un accélérateur d'électrons).

Les **encres hybrides** sont formulées à la base comme des encres offset conventionnelles, dans lesquelles sont incorporés des composés réagissant aux radiations UV. Ces encres nécessitent un séchage combiné par radiations UV et oxydo-polymérisation. Ces encres ont été développées afin d'accélérer leur séchage et de permettre ainsi l'application de vernis de surimpression UV directement après l'application de l'encre. En effet, les vernis UV, de part leurs propriétés supérieures de brillance et de résistance chimique et mécanique, ont rencontré un grand succès dans de nombreux secteurs de l'industrie graphique. Cependant, une encre offset conventionnelle insuffisamment séchée nuit à la réticulation d'un vernis UV et, le plus souvent, pour éviter des défauts de réticulation (perte de brillance, écaillage du vernis...), une couche primaire est appliquée sur l'encre avant la phase de vernissage. Les encres hybrides permettent ainsi d'éliminer l'étape intermédiaire d'application du primaire et d'accélérer les cadences de production.

2.3. Les différentes familles de vernis de surimpression

Le vernissage est utilisé à plusieurs escients, notamment :

- pour modifier l'aspect du support imprimé (brillant, mat...);

- pour le protéger d'agressions mécaniques ou chimiques ultérieures ;

- pour modifier les propriétés de glissance du support.

L'application peut être réalisée en ligne directement après l'impression ou bien hors ligne sur des équipements dédiés.

Les vernis de surimpression sont classés de la manière suivante :

- vernis gras (se rapprochant des encres offset) ;
- vernis acryliques (dispersions dans l'eau, appliquées selon le principe de l'héliogravure ou de la flexographie) ;
- vernis en solvants (se rapprochant des encres flexographiques et héliographiques) ;
- vernis UV ou EB (développés plus récemment, appliqués plus particulièrement par flexographie ou par sérigraphie).

2.4. Les principaux constituants d'une encre et d'un vernis de surimpression

2.4.1. Les pigments et colorants

Le pigment de l'encre permet de traduire l'image colorée souhaitée. Il doit communiquer à l'encre l'ensemble de ses propriétés colorimétriques, c'est-à-dire la teinte dominante, la puissance de couleur, sa fraîcheur.

La couleur apportée par le pigment provient de la présence de groupements **chromophores** dans la molécule (-N=N-, C=O, noyaux aromatiques...). La nuance de couleur pourra être modifiée par la présence combinée d'autres groupements chimiques (alcools, amines), appelés **auxochromes**.

En plus de ces propriétés colorimétriques, l'encre doit couvrir le mieux possible la surface du support. Pour atteindre cet objectif, les particules pigmentaires utilisées sont de taille réduite (généralement de 0,01 à 1 µm).

Enfin, de la nature des pigments dépendent diverses propriétés du film d'encre, en particulier la stabilité de la teinte à la lumière, à la chaleur, sa résistance aux agents chimiques...

Les pigments sont, en général, des solides quasiment insolubles dans le milieu dans lequel ils sont dispersés. Les pigments ne se trouvent donc pas à l'état moléculaire dans l'encre mais sous la forme d'agglomérats ou d'agrégats.

Lors de la fabrication des encres, les pigments sont ajoutés soit sous forme de poudre sèche, soit sous forme de *flush*, préparations liquides très concentrées, soit sous forme de *chips*, granulés.

Avec les colorants, l'ensemble des pigments est répertorié dans un recueil nommé *Colour Index*, publié par la Society of Dyers and Colourists et l'American Association of Textile Chemists and Colorists, sous deux systèmes de classification :

- un numéro à 5 chiffres attribué en fonction de la structure chimique du groupement chromophore (ou numéro de *Colour Index*, numéro CI) ;
- une appellation générique qui comprend un numéro de catégorie d'usage et un numéro d'ordre accompagnant la couleur ; tous les produits industriels de la même

structure porteront ce nom quelle que soit leur appellation commerciale.

À l'exception des noirs de carbone, les pigments organiques sont, à l'heure actuelle, plus courants que les pigments minéraux.

2.4.2. Le véhicule

D'une manière générale, le véhicule d'une encre conventionnelle est un mélange de résines, de solvants et d'additifs, auquel peut être ajouté un diluant au moment de l'application.

Les **résines** sont un élément essentiel de l'encre, car elles vont contribuer à :

- assurer la liaison entre les pigments et le support ;
- déterminer le comportement rhéologique de l'encre ;
- déterminer les propriétés du film d'encre (souplesse, brillant).

Les **solvants** sont utilisés dans les encres pour flexographie et héliogravure ; leur température d'ébullition influe sur le séchage et par conséquent sur les caractéristiques du film d'encre déposé.

De nombreux **additifs** peuvent être employés selon que l'on recherche une accélération du séchage, une amélioration du brillant, une meilleure résistance du film d'encre...

Les **diluants** pour encres offset sont principalement des huiles minérales (distillats pétroliers) ou des huiles végétales, les deux catégories d'huiles pouvant être mélangées. Ils sont employés afin d'ajuster les propriétés rhéologiques des encres au moment de leur application.

Dans le cas d'une encre photopolymérisable, le véhicule sera constitué de **prépolymères**, de **monomères**, de **photoamorceurs** et d'additifs, les photoamorceurs permettant de déclencher les réactions chimiques (polymérisation en chaîne) conduisant au durcissement et au « séchage » de l'encre.

Les constituants des vernis de surimpression sont semblables à ceux mis en œuvre dans le véhicule d'une encre.

3 | La formulation des encres et des vernis de surimpression

3.1. Les encres offset

3.1.1. Les pigments

La liste suivante reprend l'ensemble des pigments rencontrés dans les différents types d'encres.

Les noirs de carbone

Ils constituent environ 80 % de la consommation en pigments de l'imprimerie.

Les noirs de carbone sont essentiellement produits par combustion à haute température de produits pétroliers (*furnace blacks*) : 95 % de la production mondiale est issue de ce procédé.

Les autres pigments minéraux

Dans cette catégorie, figurent :

- le dioxyde de titane, très employé comme pigment blanc et également comme charge en raison de son opacité et de son pouvoir couvrant ;
- le carbonate de calcium, essentiellement utilisé comme charge ;
- l'oxyde et le sulfure de zinc ;
- les silicates, plus particulièrement les phyllosilicates, dont le talc (silicate de magnésium hydraté) et le kaolin (silicate d'aluminium hydraté), essentiellement utilisés comme charges ou additifs ;
- les oxydes de fer, de ton jaune à marron ou noir, parmi les tout premiers pigments historiquement et toujours employés ;
- l'oxyde chrome (III) et l'oxyde de chrome (III) hydraté, de couleur verte, employés plus rarement.

On trouve encore occasionnellement des pigments à base de chrome VI et de plomb (chromate de plomb, chromate et sulfate de plomb, rouge de molybdate et de sulfate de plomb...). La profession a cependant établi des recommandations visant à exclure certaines matières premières dont le caractère toxique est marqué (*voir encadré ci-dessous*).

On trouvera également des pigments métalliques (aluminium, cuivre ou bronze) dans certaines encres métalliques et des pigments nacrés (« à reflet de perle ») qui sont à base de mica, revêtu d'un oxyde métallique (titane, aluminium) ou d'oxychlorure de bismuth.

Les pigments organiques

Il existe plusieurs centaines de formules chimiques différentes. La plupart d'entre elles sont obtenues par voie de synthèse.

Certains pigments sont cependant plus régulièrement utilisés :

- les dérivés azoïques (mono- et diazo-), qui représentent 70 % des pigments organiques utilisés : leurs couleurs varient du jaune au marron, en passant par le rouge et le violet ;
- les dérivés polycycliques, dont les phtalocyanines (la majorité des pigments organiques verts et bleus), les quinacridones, les dérivés d'antraquinone, de couleur jaune à marron ;
- les dérivés de dioxazine : violet, rouge.

3.1.2. Les résines

On différencie les résines dures, solides, des résines alkydes, généralement fluides.

Les résines dures

Elles peuvent être classées en deux catégories : les dérivés d'esters de colophane et les polymères issus de la chimie pétrolière.

● Dérivés de la colophane

La colophane est extraite des conifères. Elle est constituée d'acides organiques, principalement d'acide abiétique. Les colophanes sont utilisées sous forme dimérisée, polymérisée, de résinates métalliques, d'esters ou en combinaison avec des résines alkydes.

Les plus courantes sont :

- l'ester de gomme qui est un ester de colophane obtenu par réaction avec un polyol (glycérol ou pentaérythritol) ;
- les résines maléïques, modifiées ou non ;
- les résines formophénoliques modifiées par la colophane. Récemment ont été développées des résines phénoliques modifiées par la colophane « gélifiées » principalement par des chélates d'aluminium du type isopropoxyde. Ces résines ont l'avantage d'élever la viscosité de l'encre sans en augmenter le « tack¹ ».

● Résines issues de la pétrochimie

Elles sont obtenues par polymérisation de coupes pétrolières en C₅ et C₉.

Les résines alkydes

On les obtient par polyestérification de polyols (glycérol ou pentaérythritol) avec de l'anhydride phtalique et des acides gras d'huiles végétales. Elles peuvent être modifiées par des acrylates, de la colophane, des standolies (huiles siccatives, porteuses d'insaturations -C=C-, oxydées et partiellement polymérisées)...

3.1.3. Les huiles

Elles servent à ajuster les propriétés rhéologiques des encres. Elles sont classées selon leur origine : les huiles minérales, issues de la pétrochimie, et les huiles végétales, issues de l'agriculture. Ces dernières ont tendance à remplacer les huiles minérales à la faveur du mouvement de conservation des ressources fossiles.

Les huiles minérales

Ce sont principalement des distillats pétroliers, composés d'hydrocarbures paraffiniques, naphthéniques et aromatiques.

1. Tack ou poisseux ou tirant : c'est la résistance qu'oppose le film d'encre à se scinder en deux parties. Il caractérise l'aptitude au transfert de l'encre.

Liste d'exclusion pour les encres d'imprimerie et produits connexes

De nombreuses associations nationales, membres du Conseil européen de l'industrie des peintures, des encres d'imprimerie et des couleurs d'art (CEPE), avaient émis des recommandations volontaires d'exclusion de certaines matières premières de la fabrication des encres d'imprimerie et des produits connexes. Ces listes s'appuyaient sur les impératifs de santé et de sécurité dans la production et la commercialisation quotidiennes des encres d'imprimerie et des produits connexes, et se basaient sur les bonnes pratiques de fabrication. Étant donné l'internationalisation de l'industrie des encres et des industries

associées, le comité technique européen « Encres d'imprimerie » d'EuPIA (European Printing Ink Association) a établi pour l'industrie européenne des encres d'imprimerie une liste commune d'exclusion de matières premières (<http://www.eupia.org/homepage.htm>).

Les matières premières exclues par cette liste sont des substances ou des préparations susceptibles d'être utilisées dans la formulation d'encres d'imprimerie et qui présentent un risque pour la santé ou l'environnement (cancérogénité, mutagénicité, toxicité pour la reproduction, toxicité aiguë).

Ils sont caractérisés par leur viscosité, leur pouvoir solvant et leur intervalle de distillation. En fonction du type de séchage, les coupes suivantes sont sélectionnées :

- 240-270°C pour les encres *heatset* ;
- 260-310°C pour les encres *quickset* ;
- au-delà de 350°C pour les encres *coldset*.

Les huiles végétales

Ce sont généralement des esters d'acides gras plus ou moins insaturés : acides stéarique, oléique, linoléique, linoléique et oléostéarique.

Le niveau d'insaturation est en relation directe avec le pouvoir siccatif, c'est-à-dire la capacité à polymériser en présence d'oxygène.

Les huiles siccatives les plus utilisées sont l'huile de lin et l'huile de tung (huile de bois de Chine).

Les huiles de soja, de tournesol et de colza sont moins siccatives et remplacent avantageusement les huiles minérales, jadis employées.

On trouve également le *tall-oil* et ses dérivés de type ester, ainsi que des standolies.

3.1.4. Les additifs

Dans les encres offset, on trouve essentiellement :

- des initiateurs de séchage (**siccatis**), agissant comme catalyseurs de l'oxydo-polymérisation des huiles et résines siccatives. Ce sont généralement des sels métalliques d'acides gras, comme le linoléate de cobalt ou de magnésium. Le premier favorise le séchage en surface du film, le second en profondeur. On trouve également des octoates de zirconium, zinc, cobalt et manganèse ;
- des **cires** permettant la protection de la surface encrée contre l'abrasion ou le frottement, car elles migrent en surface du film d'encre pendant le séchage. Ce sont des cires synthétiques comme le PE (polyéthylène) et le PTFE (polytétrafluoroéthylène) ;
- des **modificateurs de rhéologie** comme l'amidon, les gels de silice, les polyamides liquides, les chélates d'aluminium, les amines (triéthanolamine), les résines hydrocarbonées, les alcools de hauts poids moléculaires (alcool tridécylique), les esters (monoisobutyrate de 2,2,4-triméthyl-1,3-pentanediol...);
- des **agents modifiant l'émulsionnabilité** du système eau/encre et l'étalement de l'encre sur le support : silicoles, oléamide, oléates... ;
- des **agents séquestrants** : l'acide tétra-acétique de l'éthylènediamine (EDTA) et son sel de calcium ;
- des **antioxydants** utilisés comme agents antipeaux. Ils limitent l'oxydo-polymérisation prématurée des encres au stockage. On peut trouver : des oximes (méthyléthylcétoxime, cyclohexanone oxime), des phénols substitués (butylhydroxytoluène ou BHT), des amines aromatiques et des quinones (hydroquinone) ;
- des charges comme le carbonate de calcium, la bentonite, le kaolin.

Le tableau de la *figure 2* présente quelques formulations types d'encres offset conventionnelles.

3.2. Les encres solvantées pour flexographie et héliogravure

3.2.1. Les pigments

Les pigments utilisés sont les mêmes que pour les encres offset ; on se reportera donc au chapitre 3.1.1.

3.2.2. Les résines

Les encres contiennent généralement un mélange de deux ou trois résines.

• Résines cellulósiques

Ce sont des résines nitrocellulosiques d'éthylcellulose, d'acétobutyrate ou d'acétopropionate de cellulose. Elles peuvent être associées à d'autres résines telles des résines alkydes, polyesters, polyuréthanes, maléiques, polyamides.

• Résines vinyliques

Ce sont des acétates de polyvinyle, des polychlorures de vinyle, des copolymères acétate de vinyle/chlorure de vinyle, des polybutyrals vinyliques, des éthers polyvinyliques.

• Résines polyuréthanes, mono ou bi-composants

• Résines acryliques

Elles sont utilisées seules ou en mélanges. On rencontre des copolymères à base de méthacrylate de méthyle (MMA) et méthacrylate de butyle (BMA), des polyacrylates modifiés par de la colophane. Les polyacrylates neutralisés par des amines (mono- et triéthanolamine) sont utilisés dans les encres en base aqueuse.

• **Résines diverses** : polyamides, cétoniques, maléiques, polyesters, urée-formol...

3.2.3. Les solvants

Ils servent à solubiliser les résines et régler la viscosité des encres. Ce sont des composés généralement volatils qui vont s'éliminer au séchage soit par évaporation, soit par infiltration dans le support imprimé. Leur proportion peut être élevée (jusqu'à 75 %).

Les principaux solvants utilisés sont les suivants :

- des alcools : n-propanol, isopropanol, éthanol, butanol... ;
- des glycols : mono- et diéthylèneglycol... ;

Figure 2. Exemples de formulations d'encres offset conventionnelles

Type d'encre	Quickset pétrolière	Quickset végétale	Heatset
Pigments	10-25 %	10-25 %	12-20 %
Huile minérale	30-70 %		35-40 %
Huile végétale		30-70 %	
Résine dure	5-50 %	5-50 %	20-30 %
Résine alkyde	0-15 %	0-15 %	15-20 %
Siccatis	0,5-4 %	0,5-4 %	0,5-4 %
Autres additifs	1-10 %	1-10 %	1-5 %

- des éthers de glycol : méthoxypropanol, éthoxypropanol, butylglycol, éthyldiglycol, butyldiglycol, méthoxypropoxypropanol... ;
- des esters : acétates de n-propyle, d'isopropyle, d'éthyle, de n-butyle... ;
- des cétones : méthyléthylcétone, méthylisobutylcétone, diacétone alcool... ;
- des hydrocarbures pétroliers : coupes aliphatiques et aromatiques, toluène (principalement en héliogravure pour l'édition), xylènes.

3.2.4. Les additifs

La nature de ces produits dépend du type d'encre et des caractéristiques attendues : stabilité, viscosité, séchage, brillant, résistance à l'abrasion...

Les additifs spécifiques rencontrés dans les encres pour flexographie et héliogravure sont les suivants :

- des plastifiants pour apporter de la souplesse aux films. Ce sont essentiellement des esters tels des citrates, des phosphates, des adipates (adipate de bis(2-éthylhexyle) ou DEHA), des phtalates (phtalate de diisononyl ou DINP), des stéarates (stéarate de butyle)...
- des agents dispersants et mouillants (lécithine de soja, sel de sodium de l'acide dioctylsulfosuccinique...);
- des agents antimousse (silicones, polyacrylates...);
- des agents fongicides (isothiazolinones...);
- des promoteurs d'adhésion (chélates de titane, propionate de zirconium...).

On trouvera dans le tableau de la *figure 3* des exemples de compositions d'encres pour flexographie et héliogravure.

Figure 3. Exemples de formulations d'encres pour flexographie et héliogravure

Type d'encre	Héliogravure Encre en solvants	Héliogravure Encre à l'eau	Flexographie Encre en solvants	Flexographie Encre à l'eau
Pigments	10 %	10-20 %	10 %	15-20 %
Résine	15-25 %	10-15 %	15-25 %	55-65 %
Solvants	55-70 %	0-10 %	55-70 %	3-5 %
Eau		45-75 %		10-15 %
Additifs	5-10 %	1-7 %	5-10 %	3-5 %

3.3. Les encres pour sérigraphie

La composition des encres pour sérigraphie se rapproche de celle des encres solvantées, on peut trouver également des encres aqueuses et UV.

Le tableau de la *figure 4* donne les principaux types d'encres et leurs solvants. Le lecteur pourra trouver des informations sur la technique sérigraphique, les produits utilisés,

les risques associés et les mesures de prévention recommandées dans le *Guide pratique de ventilation n° 11. Sérigraphie* [2].

3.4. Les encres à l'eau

Le véhicule de l'encre à l'eau est généralement un mélange de polymères hydrosolubles et de polymères en émulsion. Les premiers apportent une meilleure imprimabilité de l'encre, les seconds améliorent les propriétés du film d'encre sur l'imprimé (brillant, adhésion, résistance à l'eau).

Les polymères les plus couramment utilisés dans ces émulsions sont des composés acryliques : polyester-acryliques, polyuréthane-acryliques... Le choix des polymères dépend, en particulier, de leur température de transition vitreuse qui détermine les propriétés mécaniques du film d'encre sec.

La spécificité de l'eau dans une encre impose des modifications à plusieurs niveaux. On citera par exemple :

- l'ajout d'amines pour stabiliser l'émulsion ;
- l'incorporation d'agents tensioactifs pour réduire la tension superficielle des encres au regard des supports à imprimer. Le caractère moussant de certains agents tensioactifs peut également nécessiter l'addition d'agents antimousse ;
- l'ajout d'alcools volatils pour améliorer le séchage des encres.

La *figure 3* présente des exemples de formulations d'encres à l'eau pour héliogravure et flexographie.

3.5. Les encres UV et EB

Le véhicule de ces encres est constitué d'un mélange de **monomères**, de **prépolymères**, de **photoamorceurs** et d'**additifs**.

Le séchage d'une encre UV interviendra par l'action de radiations UV sur le photoamorceur qui va déclencher une réaction de polymérisation en chaîne des prépolymères et monomères. Une encre EB « sèche » sous l'action d'un faisceau d'électrons. La présence de photoamorceurs dans une encre EB n'est nécessaire que pour une formulation de type **cationique**.

3.5.1. Les photoamorceurs

Ce sont des substances qui, sous l'effet de rayonnements, vont produire des espèces chimiques réactives, des radicaux libres ou des cations, susceptibles d'amorcer une réaction en chaîne impliquant les monomères et les prépolymères.

On trouve deux types de photoamorceurs : les radicalaires et les cationiques.

Les photoamorceurs radicalaires

Deux mécanismes de formation des espèces réactives sont possibles :

- par coupure homolytique. Il s'agit de la rupture d'une liaison chimique de la molécule du photoamorceur pour former deux radicaux libres ;

Figure 4. Principaux types d'encres sérigraphiques et leurs solvants

Supports	Encres	Solvants, additifs particuliers
Papier, carton (affiche, papier peint, panneau de particules)	<ul style="list-style-type: none"> - Nitrocellulosiques - Vinyliques - Acryliques - Pliolite (styrène-acrylique) 	<ul style="list-style-type: none"> - Méthoxypropanol - Solvant Naphta - Esters (acétates de méthoxypropanol et d'éthoxypropanol)
Métaux et alliages	<ul style="list-style-type: none"> - Époxydiques - Polyesters - Nitrocellulosiques (pour métal laqué) 	<ul style="list-style-type: none"> - Butylglycol - Solvant Naphta - Méthoxypropanol - Durcisseurs : diéthylènetriamine, tris(diméthylaminométhyl)phénol - Silane
Matières plastiques : <ul style="list-style-type: none"> - Acétobutyrate de cellulose, polystyrène, copolymère acrylonitrile/butadiène/ styrène - Polyméthacrylate de méthyle, polychlorure de vinyle, polycarbonate, polyester 	<ul style="list-style-type: none"> - Cellulosiques - Vinyliques ou acryliques 	<ul style="list-style-type: none"> - Hydrocarbures benzéniques lourds - Cétones (cyclohexanone, butyrolactone)
Textiles naturels et synthétiques, cuirs	<ul style="list-style-type: none"> - Plastisol - Polyuréthannes 	<ul style="list-style-type: none"> - Copolymères de PVC, plastifiant (phtalate de diisononyle) - Durcisseur de type polyisocyanate
Verre, émail, porcelaine	<ul style="list-style-type: none"> - Époxydiques 	<ul style="list-style-type: none"> - Butylglycol, éthylidiglycol - Durcisseur de type époxy-silane
Tous supports	<ul style="list-style-type: none"> - UV (acrylates) 	<ul style="list-style-type: none"> - Monomères acryliques polyfonctionnels (diacrylate de 1,6-hexanediol, diacrylate de dipropylèneglycol...) - Photoamorceurs (dérivés de benzoïne, de thioxanthone...) - N-vinyl-2-caprolactame (occasionnellement) - N-vinyl pyrrolidone (plus rare)

- par action sur un co-amorceur, auquel ils vont arracher un atome d'hydrogène.

Dans le premier cas, les photoamorceurs rencontrés sont, entre autres :

- les dérivés de l'acétophénone et les α -hydroxycétones : 2-hydroxy-2,2-diméthylacétophénone (HDMAP), 2,2-diméthoxy-2-phényl acétophénone (BKL), 2,2-diéthoxy acétophénone (DEAP), (hydroxycyclohexyl)(phényl)cétone (CPK)...

- les oxydes de phosphine : oxyde de diphényl(2,4,6-triméthylbenzoyl)phosphine (TPO), phényl(2,4,6-triméthylbenzoyl)phosphinate d'éthyle (TPO-L), oxyde de bis(2,4,6-triméthylbenzoyl)phénylphosphine (BAPO)...

- les α -aminocétones : 2-méthyl-1-(4-méthylthiophenyl)-2-morpholinopropan-1-one, 2-benzyl-2-diméthylamino-4'-morpholinobutyrophenone...

Dans le second cas, le photoamorceur, de type cétonique, sera en mélange avec un co-amorceur donneur d'hydrogène, du type amine.

Les photoamorceurs rencontrés sont, entre autres :

- la benzophénone et ses dérivés : méthylbenzophénone, paraphénylbenzophénone...

- la thioxanthone et ses dérivés : 2,4-diéthylthioxanthone (DETX), 2-isopropylthioxanthone (ITX)...

Les co-amorceurs les plus fréquemment utilisés sont le 4-(diméthylamino) benzoate d'éthyle et le 4-(diméthylamino) benzoate de 2-butoxyéthyle.

Les photoamorceurs cationiques

Jusqu'à présent, ils ont été peu utilisés dans les vernis et les encres UV, la réaction de type cationique montrant quelques limitations d'ordre technique pour les applications graphiques.

Les plus fréquents sont les sels d'ionium (diaryliodonium et triarylsulfonium).

3.5.2. Les monomères

Ils servent au mouillage du pigment, à la solubilisation des prépolymères et à l'ajustement des propriétés rhéologiques. De plus, ils participent à la réaction de polymérisation.

Dans le cas de réactions de type radicalaire, les monomères sont généralement des acrylates, ceux-ci peuvent

être classés suivant le nombre de groupes fonctionnels. Les monofonctionnels, peu visqueux, confèrent de la souplesse au film d'encre tandis que les polyfonctionnels, plus à très visqueux, apportent surtout de la réactivité à la formulation et confèrent au film d'encre sa résistance chimique et mécanique.

On peut trouver les produits suivants :

- monofonctionnels : acrylate d'isodécyle (IDA), acrylate de phénoxyéthyle (PEEA), acrylate d'isobornyle (IBA), etc., ainsi que leurs versions alkoxyées ;
- bifonctionnels : diacrylate de 1,4-butanediol (BDDA), diacrylate de 1,6-hexanediol (HDDA), diacrylate de néopentylglycol (NPGDA), diacrylate de polyéthylène-glycol (PEGDA), diacrylate de dipropylène-glycol (DPGDA), diacrylate de tripropylène-glycol (TPGDA), etc., ainsi que leurs versions alkoxyées ;
- trifonctionnels : triacrylate de pentaérythritol (PETA), triacrylate de triméthylolpropane (TMPTA), triacrylate de glycérol (GPTA), etc., ainsi que leurs versions alkoxyées ;
- multifonctionnels : tetraacrylate de pentaérythritol (PETTA), pentaacrylate de dipentaérythritol (DiPEPA), tetraacrylate de ditriméthylolpropane (DiTMPTTA), etc., ainsi que leurs versions alkoxyées.

Dans le cas de réactions de type cationique, les monomères utilisés sont le plus souvent des époxydes cycloaliphatiques tels le carboxylate de 3,4-époxy-cyclohexylméthyl-3,4-époxy-cyclohexane et l'adipate de bis-(3,4-époxy-cyclohexyle).

3.5.3. Les prépolymères

Ce sont les équivalents des résines utilisées dans les encres conventionnelles. Ce sont des molécules de haut poids moléculaire (≥ 700) contenant des groupes fonctionnels susceptibles de subir une réaction de copolymérisation. Dans les formulations réagissant suivant un mécanisme radicalaire, les prépolymères sont des résines de type polyesters insaturés ou des polyols acrylés, tels les :

- époxy-acrylates ;
 - polyuréthane-acrylates ;
 - polyéther- et polyester-acrylates ;
 - résines polyacryliques acrylées ;
- ou encore des polyamines acrylées.

Des résines époxydes, phénoxydes, des éthers de vinyle ou des polyols sont employés dans les encres polymérisant par mécanisme cationique.

3.5.4. Les additifs

Outre les additifs habituellement rencontrés dans les encres conventionnelles (modificateurs de rhéologie, cires, silicone...), on notera la présence d'inhibiteurs d'oxydation de type quinone (la méquinol ou éther monométhyle de l'hydroquinone [MEHQ], largement utilisée, ou l'hydroquinone, par exemple) pour éviter la prise en masse des encres au stockage, par polymérisation prématurée. Le tableau de la *figure 5* donne des exemples de formulations d'encres UV et EB.

Figure 5. Exemples de formulations d'encres offset UV et EB

Type d'encre	UV	EB
Pigments	15-20 %	15-20 %
Prépolymère	20-35 %	25-40 %
Monomère	10-25 %	15-30 %
Photoamorceur	5-10 %	
Additifs	1-10 %	1-10 %

3.6. Les encres offset hybrides

Ces encres ont été développées dans les années 1990. Elles permettent d'éviter d'appliquer une couche primaire sur une encre conventionnelle avant vernissage UV, ce qui générerait une étape supplémentaire.

Les encres hybrides sont formulées à la base comme les encres offset conventionnelles mais une partie des huiles et des solvants est remplacée par des composés UV. Un séchage combiné IR/air chaud-UV permet un durcissement rapide du film d'encre.

La formulation type est la suivante :

- esters d'acide gras ;
- polymères acryliques ;
- photoamorceurs ;
- siccatifs ;
- pigments ;
- additifs.

Les encres hybrides sont utilisables sur plusieurs types de support : papier, carton et supports non poreux comme les plastiques, difficilement imprimables par des encres conventionnelles.

Les applications sont variées. Elles regroupent tous les domaines où l'on demande un vernis de surimpression, comme l'emballage de luxe, l'édition de brochures, de cartes postales, la réalisation d'affiches...

3.7. Les vernis de surimpression

Le **verniss gras** est de composition proche de celle des encres offset, c'est-à-dire que ce vernis possède une ou plusieurs résines formophénolique(s) ou maléique(s) dispersée(s) dans un mélange de solvant et de diluant. Il sèche par oxydo-polymérisation.

Le **verniss acrylique** est composé de polymère acrylique en émulsion ou en solution dans des solvants qui sont, en fait, des mélanges alcool/eau. C'est le vernis de l'emballage par excellence. Il est généralement déposé en ligne sur une encre conventionnelle encore humide.

Le **verniss en solvants** est de nature acrylique dans un mélange d'alcools. Il est principalement employé en héliogravure, flexographie et sérigraphie.

Le **verniss UV** est de composition proche de celle d'une encre UV, il tend à remplacer de plus en plus le verniss acrylique dans les applications à haute valeur ajoutée (emballage et édition de luxe...).

4 | La fabrication des encres et des verniss de surimpression

D'une manière générale, la fabrication d'une encre consiste en la préparation d'une base concentrée, qui sera ensuite ajustée par l'adjonction de divers intermédiaires pigmentés, de verniss et d'additifs.

La base concentrée est obtenue par le mélange, à froid ou à chaud, des résines et des diluants, puis par la dispersion et le broyage des pigments dans ce milieu. La dispersion de pigments dans le véhicule doit être stable dans le temps, ce qui nécessite une préparation particulière généralement réalisée en trois étapes :

- mouillage ou enrobage du pigment par le véhicule de l'encre ;
- éclatement et réduction de la taille des particules de pigments, lors de l'empâtage ou dispersion ;
- broyage le plus homogène possible.

Différents appareillages peuvent être utilisés selon les caractéristiques recherchées pour l'encre : malaxeur, empâteur, broyeur, extrudeur...

Des contrôles réguliers au cours du processus de production permettent de vérifier l'adéquation du produit fabriqué au cahier des charges spécifié : propriétés rhéologiques, propriétés colorimétriques, finesse des grains de pigments... Le produit final peut alors être conditionné pour sa commercialisation. Les conditionnements sont variables selon

les domaines d'application et la qualité de l'encre : du pot de 1 kg pour les encres métalliques au conteneur d'une tonne pour les couleurs de fond des emballages de biens de grande consommation.

La fabrication d'un verniss de surimpression est similaire à la fabrication d'une encre, à la différence que des pigments ou des colorants ne lui sont généralement pas ajoutés.

La *figure 6* présente un schéma simplifié du processus de fabrication d'un verniss ou d'une encre d'impression.

5 | La mise en œuvre sur site

Les encres et verniss d'imprimerie sont appliqués par du personnel spécialement formé. Leur mise en œuvre nécessite en effet l'utilisation de matériels spécifiques dans des conditions d'emploi bien définies.

La nature des supports à imprimer est variable : papier, carton, film plastique, bois, supports plastiques...

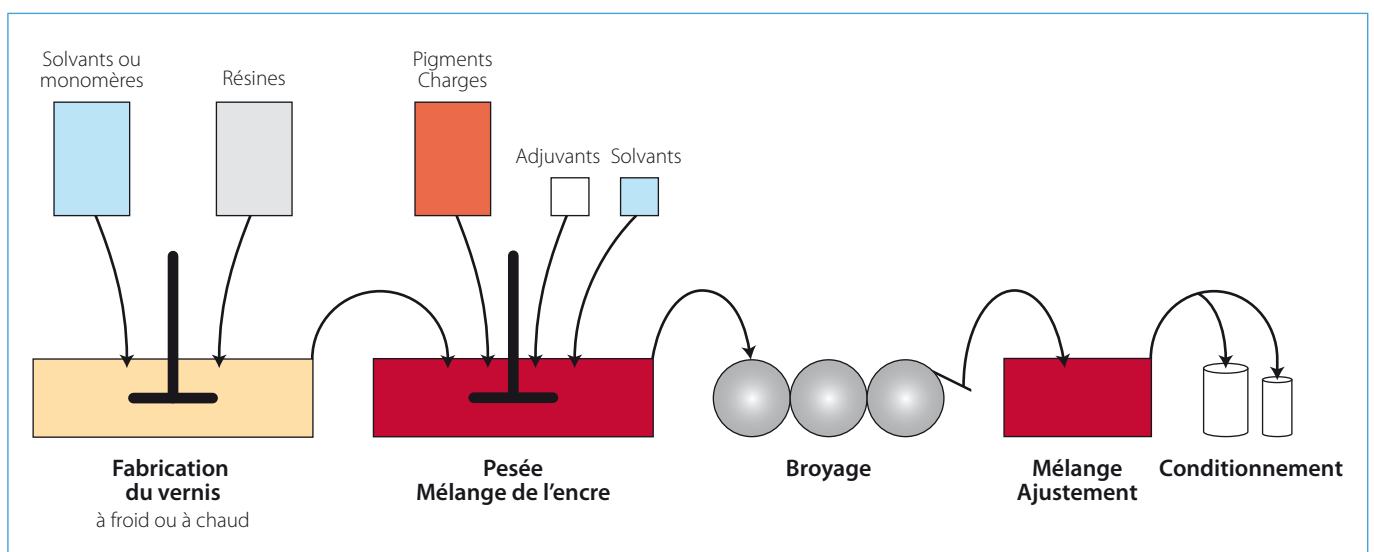
5.1. La préparation

Très souvent, la viscosité des encres doit être ajustée avant impression. Les diluants alors utilisés sont préconisés par les fabricants d'encres. Leur composition s'approche de celle du véhicule de l'encre.

5.2. Le séchage

Le mécanisme de séchage est un processus physique ou chimique, mais il sera le plus souvent un subtil compromis entre les deux. Il doit avoir lieu le plus rapidement possible après la dépose du film d'encre sur le support.

Figure 6. Schéma simplifié du processus de fabrication d'un verniss et d'une encre d'impression



Différents processus de séchage existent, ils sont listés ci-dessous.

- Le **séchage physique**, ou séchage par infiltration : l'encre pénètre dans les interstices du support poreux.
- Le **séchage chimique**, ou séchage par oxydo-polymérisation : le véhicule de l'encre polymérise au contact de l'oxygène de l'air et à température ambiante pour former un film au toucher « sec » et de rigidité variable.
- Le **séchage mixte** allie séchage physique et oxydo-polymérisation : ce mode de séchage est le plus courant dans l'impression sur les machines à feuilles. La présence de sècheurs infrarouges permet d'accélérer le processus par apport de chaleur.
- Le **séchage thermique** combine séchage par infiltration et séchage par évaporation : une partie des solvants est absorbée par le support mais l'essentiel est évaporé par passage dans un four à circulation d'air chaud, dont la température peut varier d'environ 60°C à 200°C. Les encres concernées sont employées pour les impressions sur rotatives lorsque les vitesses d'impression nécessitent un séchage presque instantané.
- Le **séchage par rayonnements UV ou EB** : il concerne les encres dont la polymérisation a lieu principalement par voie radicalaire. On le rencontre dans le secteur de l'emballage pour l'impression d'étiquettes ou de supports fermés (PVC, papiers couchés...), mais également pour le vernissage des impressions.

5.3. Le nettoyage

En cours ou en fin d'impression, il est nécessaire de nettoyer les parties encrées de la machine à imprimer ainsi que les impuretés incrustées dans les blanchets, cylindres, rouleaux...

Les produits utilisés seront adaptés aux types d'encres mis en œuvre. D'une manière générale, ce sont des mélanges de solvants qui peuvent être entre autres des :

- hydrocarbures aliphatiques et/ou aromatiques ;
- éthers de glycol, généralement de la série des propyléniques ;
- esters ;
- esters d'huiles végétales ;
- alcools ;
- cétones.

Même si certaines presses à imprimer sont équipées de dispositifs de nettoyage automatique, la finition se fait toujours manuellement, au chiffon.

6 | Les risques

Dans ce chapitre, les caractéristiques constitutionnelles données aux encres et les risques associés s'appliquent aussi aux vernis de surimpression.

6.1. Généralités

Le tableau de la *figure 7* décrit la nature et l'importance des principaux risques apparaissant lors de la fabrication et de l'utilisation des encres solvantées.

En fabrication, les risques dus aux pigments, charges et additifs sont communs à tous les types d'encres. Les risques liés aux solvants sont en général élevés en héliogravure, flexographie et sérigraphie ; ils sont modérés pour les encres offset. Les encres UV et EB présentent principalement des risques d'irritation et de sensibilisation dus à la présence d'espèces chimiques de faible poids moléculaire et fortement fonctionnalisées.

Il est à noter que la profession, par le biais de ses organisations professionnelles, a établi une liste d'exclusion de certaines matières premières pour des raisons de santé et de sécurité (*voir encadré p. 8*).

6.2. Risques toxicologiques

Les risques toxicologiques des encres sont essentiellement liés à deux principales voies d'exposition : le contact cutané et l'inhalation, notamment celle des composés volatils et des composés pulvérulents des encres, lors de la manipulation des encres et de leurs matières premières.

Le risque d'ingestion de l'encre ne doit pas être cependant négligé. Il découle principalement d'une hygiène incorrecte (contamination d'aliments ou de produits assimilés [chewing-gum, cigarettes, médicaments...] par la peau ou une surface souillée) ou de la déglutition, après inhalation d'aérosols qui se forment lors de l'impression proprement dite.

Note : L'étiquetage prend généralement en compte les risques toxicologiques dus aux substances dangereuses. Néanmoins, certaines préparations non étiquetées peuvent présenter des dangers lors de leur utilisation du fait de la présence de composés dangereux pour la santé en concentration inférieure aux seuils fixés pour l'étiquetage.

6.2.1. Les pigments, les charges et les additifs pulvérulents

Généralités

Les risques toxicologiques liés aux pigments et aux charges sont communs à tous les types d'encres, quelle que soit la technique d'impression sélectionnée : héliogravure, flexographie, sérigraphie ou offset.

**Figure 7. Évaluation des risques présentés
par la fabrication et l'utilisation des encres solvantées**

Nature des opérations	Origine des dangers	Nature des expositions ⁽¹⁾	Évaluation du risque hors prévention ⁽²⁾
Fabrication			
1. Pesée et chargement des constituants (pigments + charges + liants + additifs)	<ul style="list-style-type: none"> – Poussières de pigments et de charges – Pigments – Solvants – Résines, liants – Électricité statique 	SP et/ou Pp et/ou Tinh Tcut Tinh, Tcut, I Tcut I	E E E E E
2. Opération de dispersion	<ul style="list-style-type: none"> – Électricité statique – Vapeurs de solvants 	I Tinh, I	E E
3. Transfert pour ajustage ou conditionnement	<ul style="list-style-type: none"> – Pigments – Solvants – Résines, liants – Additifs volatils – Électricité statique 	Tcut Tinh, Tcut, I Tcut Tinh, Tcut et/ou I I	E E E E E
4. Nettoyage du matériel	<ul style="list-style-type: none"> – Solvants – Pigments – Résines, liants – Additifs volatils – Électricité statique 	Tinh, Tcut, I Tinh, Tcut, I Tcut Tinh, Tcut et/ou I I	E E E E E
Application			
1. Stockage, transport	<ul style="list-style-type: none"> – Fuite (mauvais bouchage, emballage détérioré) – Stockage de fûts à moitié pleins (possibilité de formation d'atmosphère explosible à l'intérieur des fûts) – Élévation de température 	Tinh, Tcut, I I I	M M M
2. Transvasement / préparation / dilution éventuelle	<ul style="list-style-type: none"> – Débordement / projection – Solvants – Additifs volatils – Électricité statique 	Tinh, Tcut, I Tinh, Tcut, I Tinh, Tcut et/ou I I	F E E E
3. Impression par : – flexographie – héliogravure – sérigraphie – procédé offset	<ul style="list-style-type: none"> – Solvants – Additifs volatils – Aérosols – Projections – Électricité statique 	Tinh, I Tinh et/ou I Tinh, Tcut, I Tcut, I I	E E E M E
4. Séchage – à l'air – au four	<ul style="list-style-type: none"> – Solvants – Additifs volatils – Produits de dégradation des dépôts d'encre dans le four 	Tinh, I Tinh et/ou I Tinh, I	E E E
5. Nettoyage du matériel	<ul style="list-style-type: none"> – Solvants – Projections 	Tinh, Tcut, I Tinh, Tcut, I	E M

(1) SP = surcharge pulmonaire, Pp = pathologie pulmonaire spécifique, Tinh = toxicité par inhalation, Tcut = toxicité cutanée, I = incendie

(2) N = nul, F = faible, M = moyen, E = élevé

Le risque d'inhalation des poussières de pigments et de charges est présent avant tout lors de la fabrication. Ces poussières sont toutes susceptibles de provoquer des surcharges pulmonaires (pneumoconioses de surcharge).

La survenue et la gravité de ces pathologies sont liées à la granulométrie des poussières : le risque est particulièrement important si le diamètre aérodynamique médian est inférieur à 10 µm.

D'autres effets généraux peuvent résulter de la toxicité intrinsèque de ces composants pour l'organisme.

Cas particulier des nanoparticules [17]

En dessous de 0,1 micron, à l'échelle nanométrique, les particules peuvent présenter une toxicité différente de celle observée avec leur forme micro- ou macroscopique. Plusieurs études tendent à montrer que le processus de clairance de l'organisme est moins efficace pour les nanoparticules, qui ont donc la possibilité de s'accumuler et de causer, par exemple, une inflammation pulmonaire pouvant conduire au développement de diverses pathologies. De plus, du fait de leur taille, les nanoparticules sont capables, contrairement aux poussières plus volumineuses, de franchir les barrières biologiques et d'atteindre divers organes dans lesquels elles pourraient causer des dommages variés en fonction de leurs caractéristiques physico-chimiques.

Les ingrédients suivants sont plus susceptibles d'être mis en œuvre sous leur forme nanoparticulaire, ils sont classés dans l'ordre décroissant de leur fréquence d'utilisation :

- les noirs de carbone (particules de 10 à 500 nm, formant des agrégats de quelques dizaines à quelques centaines de particules);
- le dioxyde de titane (particules de 150 à 400 nm, plus ou moins agrégées);
- la silice amorphe (les nanoparticules se trouvent généralement en dispersion, dans des solvants ou des monomères par exemple, et non à l'état libre);
- les silicates, en particulier les phyllosilicates (se présentant sous forme d'agrégats pouvant dépasser la taille du micron composés de particules d'environ 10 nm, constituées elles-mêmes par un empilement de « feuillets »).

Les noirs de carbone

Largement utilisées en tant que pigments, les particules de noir de carbone peuvent provoquer, lors d'expositions aiguës, une irritation mécanique des yeux et des voies respiratoires. Aucun cas de sensibilisation cutanée ou respiratoire n'a été décrit jusqu'à présent.

Il est à noter que le CIRC a classé le noir de carbone en tant qu'agent cancérigène suspecté pour l'homme en 1996. Ce classement n'a cependant pas évolué vers le statut d'agent cancérigène avéré lors de la révision de 2006 en raison de la discordance des résultats des différentes études menées.

Les pigments et charges minéraux blancs

Le **dioxyde de titane** est l'un des pigments blancs les plus employés.

Il n'est pas classé comme substance dangereuse par l'Union européenne et il est approuvé comme colorant alimentaire, cosmétique et pharmaceutique.

Le CIRC a classé le dioxyde de titane dans le groupe 2B (potentiellement cancérigène pour l'homme), suite à une série d'expériences sur des animaux. Ces études présentent toutefois des limites et mériteraient d'être approfondies, les niveaux d'exposition qui ont mené à un effet cancérigène par inhalation chez l'animal étant notamment largement supérieurs aux niveaux rencontrés en

pratique. De plus, ces travaux n'ont pas intégré de scénarios permettant de différencier les effets suivant la taille des particules. Enfin, certaines expériences ont livré des résultats contradictoires.

Le dioxyde de titane n'induit pas d'effet toxique par exposition cutanée ou par ingestion.

Le **carbonate de calcium** ne présente pas de risques toxicologiques spécifiques connus. Seule l'inhalation de ses poussières peut entraîner un risque de surcharge pulmonaire, comme exposé plus haut.

L'**oxyde de zinc** peut, à haute dose, avoir un effet néfaste sur la santé. L'exposition cutanée et oculaire peut provoquer de légères irritations; aucune sensibilisation n'a été décrite. L'ingestion d'oxyde de zinc provoque fièvre, nausée et irritation des voies respiratoires dans les heures qui suivent, ces symptômes disparaissent généralement rapidement sans laisser de séquelles.

Le **sulfure de zinc** n'est pas classé comme substance dangereuse par l'Union européenne. Aucune réaction n'a été observée après contact cutané. En revanche, les mêmes symptômes que pour l'oxyde de zinc peuvent apparaître après ingestion.

Le **talc**, bien que non classé comme substance dangereuse par l'Union européenne, peut entraîner de légères irritations de la peau et des yeux en cas de contact. Aucune sensibilisation n'a jusqu'ici été observée.

Le **kaolin** possède une toxicité très faible, il n'est pas classé comme substance dangereuse par l'Union européenne. Il n'existe pas d'effet nocif connu en cas d'ingestion. Le contact cutané prolongé peut assécher la peau.

Le **gel de silice**, silice amorphe, se présente sous la forme d'agrégats pulvérulents, dont la surface est le plus souvent modifiée afin de lui conférer des propriétés plus hydrophiles ou plus lipophiles. Il est largement utilisé. Sa toxicité est faible, le contact cutané ou oculaire peut provoquer une sécheresse voire une légère irritation. Les effets sur la santé qui lui sont associés sont surtout liés à l'inhalation de la forme pulvérulente (surchage pulmonaire).

Les pigments minéraux colorés

Les **oxydes de fer**, à l'exception de l'oxyde de fer magnétique (Fe₃O₄), plus rarement employé, présentent une toxicité faible et ne sont pas classés comme substances dangereuses par l'Union européenne. Ils peuvent cependant provoquer une irritation de la peau et des yeux par contact et s'avérer nocifs en cas d'ingestion.

De nombreux pigments minéraux aux couleurs éclatantes sont responsables de pathologies particulières dues à la présence de certains éléments métalliques et leur emploi est devenu extrêmement marginal. Leur utilisation est notamment réglementée par la directive européenne CE 1907/2006 et ses amendements (voir en particulier l'annexe XVII). Il s'agit des composés suivants :

- les **oxydes de chrome VI** peuvent induire des irritations de la peau et des voies respiratoires et sont sensibilisants (rhinite, asthme et eczéma). Ils peuvent provoquer des cancers broncho-pulmonaires reconnus comme maladies professionnelles dans certaines conditions d'exposition (TMP² 10, 10 bis, 10 ter);

2. TMP : tableau des maladies professionnelles.

– le **plomb** et les **dérivés plombifères** sont des toxiques cumulatifs qui peuvent être responsables d'une grave affection touchant de nombreux organes (foie, reins, système nerveux...): le saturnisme. En outre leur action reprotoxique a été largement documentée (TMP 1);

– le **cadmium** est un toxique cumulatif. Les organes les plus touchés sont, après inhalation ou ingestion, les poumons, le tube digestif, les reins et les os. Il est considéré comme cancérigène avéré pour l'homme par le CIRC (TMP 61);

– le **cobalt** peut être irritant pour la peau et les voies respiratoires, il possède aussi un pouvoir sensibilisant reconnu (rhinite, asthme et eczéma). Par ailleurs, plusieurs études semblent confirmer son potentiel cancérigène (TMP 65, 70).

Les pigments d'aspect métallique

Les effets sur la santé associés aux poudres d'**aluminium**, de **cuivre** ou de **bronze** ne semblent être liés qu'à leur inhalation, qui peut induire une pneumopathie de surcharge (voir plus haut « Généralités »).

Les pigments nacrés

La toxicité du **mica** et de l'**oxychlorure de bismuth**, utilisés comme base de la plupart des pigments nacrés, est très faible, aucun effet irritant par contact cutané ou oculaire et aucun effet sensibilisant n'a été rapporté. Le risque toxicologique associé à ces substances provient donc essentiellement de leur inhalation sous forme de poudre, comme décrit au début de cette section.

Les particules de mica peuvent aussi être recouvertes de dioxyde de titane ou d'oxyde de fer; la toxicologie de ces deux substances a été rappelée plus haut.

Les pigments organiques

Ils sont majoritairement utilisés en tant que pigments colorés et remplacent aujourd'hui de nombreux pigments minéraux à la toxicité élevée.

La majeure partie des pigments organiques n'a pas encore fait l'objet d'études approfondies. Les indications fournies ci-après sont le résultat d'observations réalisées en milieu professionnel ou de prédictions basées sur la structure chimique des substances.

Les **dérivés azoïques**, de loin les pigments organiques les plus utilisés, peuvent être divisés en deux classes: les « **monoazo** » et les « **diazo** ». Ces pigments peuvent provoquer irritation et sensibilisation cutanée et respiratoire. En cas d'ingestion, des nausées et des douleurs digestives peuvent apparaître. Il est à noter que certains colorants azoïques sont le résultat de la dérivatisation d'amines aromatiques à la toxicité élevée: les dérivés de la benzidine, de l'ortho-dianisidine et de l'ortho-toluidine notamment peuvent provoquer des tumeurs de la vessie (TMP 15, 15 bis, 15 ter). Il faut donc tenir compte de la possible présence de ces amines dans le produit commercial ou de la libération de l'amine du fait de son métabolisme dans l'organisme.

Les **phthalocyanines**, dérivés polycycliques très courants, peuvent également être responsables d'irritations cutanées, oculaire et respiratoire. Une exposition cutanée répétée peut induire des réactions allergiques. En cas d'ingestion, des troubles digestifs peuvent apparaître.

Les **oxazines** sont moins couramment utilisées que les pigments précédents. Elles sont irritantes pour la peau, les voies respiratoires et les yeux. Des effets nocifs sont attendus en cas d'ingestion.

6.2.2. Les résines et les huiles

La majorité des résines, matériaux macromoléculaires ou polymérisés, ne possèdent pas de propriétés toxicologiques très sévères. Cependant, cette famille peut être à l'origine de réactions allergiques: irritation de la peau, des yeux ou affections respiratoires.

Les résines dures

Deux types de résines dures sont utilisés dans l'élaboration des encres offset: les **dérivés d'esters de colophane** et les **résines synthétiques** issues de la polymérisation de coupes pétrolières. Chacun de ces types de résines peut être modifié par réaction avec des **résines phénoliques**, les dérivés de colophane peuvent aussi avoir été réagis avec l'anhydride ou l'acide **maléique** ou encore avec l'acide **fumarique**.

Ces résines peuvent provoquer une irritation par contact cutané et oculaire, ainsi qu'une irritation des voies respiratoires lors de l'inhalation de leurs poussières.

Par ailleurs, un risque de dermatoses allergiques à la **colophane** ainsi qu'à ses dérivés est à signaler.

Enfin, la modification de ces résines avec des **résines phénoliques** peut exposer à un risque allergisant dû à la présence de **formaldéhyde résiduel**. Certaines des pathologies causées par le formaldéhyde sont prises en charge au titre du tableau de maladie professionnelle du régime général n° 43 et, en France, les travaux exposant au formaldéhyde ont été classés parmi les procédés cancérigènes par arrêté du 13 juillet 2006.

Les résines alkydes

Les résines alkydes sont des **acides gras naturels (poly) estérifiés**. Quand l'acide utilisé est issu de *tall oil*, on retrouve les mêmes risques allergisants que pour la colophane.

Les huiles végétales

Les huiles végétales (huile de lin, huile de tung...), utilisées de façon traditionnelle dans la formulation des encres offset, font l'objet d'un regain d'intérêt à la faveur du mouvement général de conservation des ressources fossiles. L'huile de soja est actuellement largement utilisée.

Ces huiles possèdent une très faible toxicité. Par contact cutané prolongé, de faibles irritations ont été notées. Une ingestion de ces huiles en grande quantité peut provoquer nausée, gêne et douleur gastro-intestinale passagères. Leur inhalation sous forme d'aérosols peut mener à une irritation des voies respiratoires. Une action sensibilisante de ces huiles n'a jusqu'ici pas été rapportée.

Les huiles minérales

Les huiles minérales employées sur le marché européen à l'heure actuelle ont été raffinées et leur teneur en benzène est très inférieure à la limite de classification; les risques toxicologiques associés à cette substance ont donc été largement écartés. Les huiles minérales peuvent cependant

provoquer des irritations par contact avec la peau et les muqueuses et présentent une certaine toxicité :

- apparition possible de maux de tête et de troubles nerveux en cas d'inhalation (après chauffage ou lors de la formation d'aérosols) ;
- apparition possible de troubles gastro-intestinaux en cas d'ingestion et de lésions pulmonaires lors de fausse-route dans les voies respiratoires.

Les résines nitro-cellulosiques (NC)

Aucun effet toxicologique adverse lié à cette substance n'a été mis en évidence à ce jour. La nitrocellulose, en raison de son inflammabilité, est cependant livrée « mouillée », sous forme floconneuse ou granulaire, et les agents « mouillants » peuvent présenter une toxicité non négligeable quand il s'agit d'alcools et en particulier de l'éthanol ou de l'isopropanol. Dans le cas des résines nitro-cellulosiques, le risque toxicologique sera ainsi plutôt associé à l'inhalation de vapeurs d'alcools et au contact cutané. L'inhalation de fortes doses d'éthanol et d'isopropanol peut induire des effets neuropsychiques graves. Par ailleurs, ces deux substances peuvent provoquer un dessèchement et une irritation de la peau et des muqueuses.

Les résines vinyliques (PVA, PVB, PVC)

Second type de résines les plus utilisées en flexographie et en héliogravure, les polyacétate de vinyl, polychlorure de vinyl et butyral de polyvinyl ont une toxicité faible. Sur le marché, des combinaisons de deux de ces trois résines sont souvent trouvées. Elles sont légèrement irritantes pour les muqueuses, en particulier quand elles sont inhalées sous forme de poudre. Aucun effet toxique par ingestion n'a été rapporté jusqu'ici.

La toxicité de ces résines peut être augmentée par l'adjonction de substances comme les plastifiants (voir chapitre 6.2.4).

Les résines polyuréthannes (PU)

Elles ont pour base des prépolymères ou des polymères d'isocyanates (HDI, IPDI, TDI, MDI...). Ce type de substance est répertorié comme pouvant provoquer des troubles respiratoires et cutanés. Très fréquemment, les isocyanates sont classés en tant que sensibilisants et irritants, à l'origine de pathologies parfois sévères. Certaines affections professionnelles provoquées par les isocyanates sont prises en charge au titre du tableau n° 62 des maladies professionnelles du régime général.

Parmi les résines durcisseuses qui peuvent être employées en combinaison avec ces polyisocyanates, les aziridines polyfonctionnelles possèdent des propriétés allergisantes.

Les résines acryliques

Largement utilisées comme bases de vernis de surimpression, les résines acryliques (polymérisats aqueux d'acrylates, parfois en combinaison avec des styréniques) possèdent une faible toxicité intrinsèque. La toxicité de ces résines en phase aqueuse provient de l'adjonction d'ammoniaque, en tant que stabilisant. Suivant la concentration de la dispersion en ammoniaque et la dose reçue, l'exposition par inhalation, contact ou ingestion peut entraîner une irritation.

Résines complémentaires

D'autres résines sont utilisées en moindre proportion. Parmi toutes ces résines, les époxydiques et les phénoliques possèdent une toxicité notable.

Les résines époxy sont susceptibles de provoquer des dermatites eczématiformes qui figurent au tableau n° 51 des maladies professionnelles du régime général. De plus, les résines époxydiques de poids moléculaire moyen ≤ 700 font l'objet d'une classification et d'un étiquetage harmonisés au niveau européen : irritant, sensibilisant et dangereux pour l'environnement.

Les résines aminées et phénoliques présentent des risques dus à la présence de formaldéhyde résiduel. Cette substance peut causer des dermatites et de l'asthme, qui sont pris en charge au titre du tableau n° 43 des maladies professionnelles du régime général. Elle est également répertoriée comme cancérigène avéré par le Centre international de recherche sur le cancer (CIRC). En France, les travaux exposant au formaldéhyde sont considérés comme des procédés cancérigènes depuis le 1^{er} janvier 2007 (arrêté du 13 juillet 2006).

6.2.3. Les solvants

Tous les solvants organiques ont une action plus ou moins irritante pour la peau et les muqueuses, ils provoquent également une dépression du système nerveux central, ce qui, en cas d'exposition répétée et à concentration souvent élevée, peut conduire à une atteinte neurologique chronique (syndrome psycho-organique). Ces effets s'expliquent en partie par l'affinité de ces substances pour les lipides et sont décrits dans le tableau n° 84 des maladies professionnelles du régime général.

Par contact, les solvants dégraissent et dessèchent la peau, favorisant ainsi l'apparition de dermatoses. Ces dernières peuvent résulter soit d'irritations, soit de phénomènes de sensibilisation (dermatoses allergiques).

Les effets immédiats consécutifs à une exposition par inhalation seront caractérisés par des picotements aux yeux, des irritations du nez et de la gorge. À plus forte concentration, la personne exposée peut avoir une sensation de vertige, d'ébriété ou de fatigue. Certains solvants ont, en plus, une toxicité spécifique portant sur un ou plusieurs organe(s) cible(s) : foie, rein, moelle osseuse, système nerveux périphérique.

Ces symptômes seront retrouvés de manière renforcée en cas d'ingestion. L'ingestion d'une dose massive entraîne des troubles digestifs (vomissements répétés), suivis d'un syndrome ébrieux pouvant aller jusqu'au coma. Ces symptômes peuvent se compliquer d'une hémorragie digestive ou d'insuffisance rénale aiguë.

Parmi les solvants encore utilisés et possédant une toxicité spécifique supplémentaire, on peut citer certains solvants pétroliers, comme le toluène et les xylènes. Les troubles gastro-intestinaux provoqués par ces solvants sont décrits dans le tableau n° 4 bis des maladies professionnelles du régime général. Le toluène a été classé comme reprotoxique suspecté par l'Union européenne : en particulier en cas d'exposition de la femme enceinte, l'enfant risque de graves malformations. Par ailleurs, certains

auteurs ont rapporté une perte d'audition favorisée par exposition conjointe au bruit (ototoxicité). Les xylènes, s'ils contiennent de l'éthylbenzène (impureté), sont suspectés cancérigènes par le CIRC. Les solvants pétroliers actuellement sur le marché sont raffinés et leur teneur en benzène est en général très inférieure à la limite de classification, de ce fait les risques associés à cette substance ont été largement écartés.

Le méthylglycol et l'éthylglycol, deux composés de la famille des éthers de glycol reprotoxiques, ne sont quasiment plus utilisés aujourd'hui. Ils ont été substitués, notamment par des éthers de glycols de la série propylénique. Même si toutes les substances de cette série n'ont pas été complètement étudiées, elles sont considérées, dans l'ensemble, moins toxiques que celles de la série éthylénique.

La N-méthyl-2-pyrrolidone peut également être citée. Malgré sa reprotoxicité avérée (risques de graves malformations de l'enfant, en cas d'exposition de la femme enceinte), elle peut être encore trouvée comme solvant dans certaines pâtes de pigment, par exemple.

6.2.4. Les additifs et adjuvants

Les additifs et adjuvants sont introduits à des faibles concentrations (généralement moins de 10 %) au sein des encres et vernis. Les risques toxicologiques qu'ils présentent sont donc réduits sauf dans certains cas particuliers. Lors de la fabrication, leurs risques sont cependant à prendre en compte.

Les siccatifs

Jusqu'ici, des composés de cobalt étaient plus particulièrement utilisés (oléate, stéarate, naphthénate, ... de cobalt). En raison du classement par le CIRC du cobalt et de ses composés métalliques comme cancérigènes suspectés en 2006, les sels de cobalt d'acides gras tendent à être de plus en plus remplacés par des composés de manganèse, de magnésium, de zirconium ou de calcium (oléate, stéarate...).

Outre la suspicion cancérigène, les composés organiques de cobalt sont irritants en cas de contact avec la peau, les yeux et les muqueuses, d'inhalation ou d'ingestion. Ils peuvent, de plus, provoquer des troubles gastro-intestinaux en cas d'ingestion et sont potentiellement allergisants.

Pour les composés de manganèse, de magnésium et de zirconium, il n'a pas été relevé de propriétés sensibilisantes; une action irritante est possible lors de contact ou d'inhalation ainsi que des troubles gastro-intestinaux en cas d'ingestion.

Les plastifiants

Les plastifiants sont utilisés en concentration importante dans pratiquement toutes les encres à base de résines vinyliques.

Parmi eux, les phtalates étaient largement utilisés. Certains étant classés reprotoxiques avérés, leur utilisation tend à disparaître au profit de citrates ou d'adipates, ou encore d'huiles naturelles modifiées à la toxicité faible. La plupart des phtalates est bannie en Europe pour les applications alimentaires.

Les antioxydants

Les antioxydants sont en général ajoutés aux formulations en concentration inférieure, voire très inférieure, à 1 %. Parmi les oximes, la 2-butanone oxime est préférée en raison de son efficacité. Elle est cependant suspectée cancérigène par l'Union européenne. En plus de son fort potentiel irritant par inhalation et contact avec la peau ou les yeux (risque de graves lésions oculaires par contact), la 2-butanone oxime est un agent sensibilisant cutané. Son ingestion est en outre susceptible de provoquer une méthémoglobinémie. La cyclohexanone oxime, également utilisée, est moins irritante que la 2-butanone oxime et aucun risque allergisant n'a été mis en évidence jusqu'ici. Les antioxydants de type phénols substitués ou hydroquinones, employés dans les autres types d'encres et de vernis, sont irritants pour la peau, les yeux et les muqueuses et sont susceptibles d'entraîner une sensibilisation cutanée. En raison de sa classification par l'Union européenne en tant que cancérigène et mutagène suspecté, l'hydroquinone non substituée est maintenant rarement utilisée, ou utilisée en concentration bien inférieure à 0,1 %.

Les silicones et les cires

Les silicones (polydiméthylsiloxanes modifiés ou non) et les cires (cire de carnauba, polyéthylène, polytétrafluoroéthylène), largement utilisées afin d'ajuster les propriétés rhéologiques des encres et des vernis, sont très peu toxiques. On relève cependant, pour les cires sous forme de poudre, un risque d'irritation par contact oculaire et de surcharge pulmonaire par inhalation.

6.2.5. Les composés photoréticulables

Les acrylates

Les préparations contenant des acrylates ou des méthacrylates sont allergisantes sur la peau. Les lésions eczématiformes de mécanisme allergique peuvent être prises en charge au titre du tableau n° 65 de maladies professionnelles du régime général. En raison de ces propriétés, les acrylates d'alcools alkoxylés, moins irritants, remplacent de plus en plus les acrylates d'alcools simples.

Les photoamorceurs radicalaires

Il n'est pas possible d'établir une classification toxicologique des photoamorceurs radicalaires selon leur mode d'action; le risque toxicologique lié à ces substances dépend en effet non seulement de leur structure photolytique, mais aussi de toutes les fonctions attachées à la molécule afin de la rendre photosensible dans une plage de radiation définie. Devant le nombre et la variété des photoamorceurs disponibles sur le marché, seules les propriétés de quelques-uns parmi les plus courants sont revues ici. Les photoamorceurs les plus utilisés sont sans doute les dérivés de la benzophénone. Ils possèdent une faible toxicité et sont, pour cette raison, utilisés largement dans des produits cosmétiques (protecteurs solaires).

Une action sensibilisante a été mise à jour pour quelques photoamorceurs: parmi eux, la 2,2-diméthoxy-2-phénylacétophénone (BKL) et l'oxyde de bis(2,4,6-triméthylbenzoyl)phénylphosphine (BAPO).

Quelques photoamorceurs radicalaires se révèlent également nocifs par ingestion: parmi eux, la 2-hydroxy-

2-méthylpropiophénone ou 2-hydroxy-2,2-diméthylacétophénone (HDMAP), l'oxyde de diphényl(2,4,6-triméthylbenzoyl)phosphine (TPO), 2-méthyl-1-(4-méthylthiophényl)-2-morpholinopropane-1-one (également nocif en cas d'inhalation et d'absorption cutanée) et les dérivés de thioxanthone comme la 2-isopropylthioxanthone (ITX). Il est également à noter qu'un photoamorceur courant, l'oxyde de diphényl(2,4,6-triméthylbenzoyl)phosphine (TPO), est suspecté de reprotoxicité : une étude sur le rat a montré une baisse de fertilité après ingestion de hautes doses de TPO.

Les amines synergistes

Elles sont utilisées en quantité non négligeable (quelques pourcents) afin de permettre la polymérisation des encres et vernis radicalaires en présence d'oxygène.

Les amines utilisées sont des amines tertiaires, les plus utilisées sont des 4-diméthylaminobenzoates d'alkyle. Elles possèdent une faible toxicité et sont aussi utilisées dans l'industrie cosmétique (protecteurs solaires). Certaines sont légèrement irritantes, comme le 4-(diméthylamino)benzoate de 2-éthylhexyle (EHA).

De nombreuses amines synergistes sont « acrylées » ; dans ce cas, leurs propriétés toxicologiques s'apparentent à celles des acrylates (voir plus haut).

Bien qu'elles n'entrent pas tout à fait dans cette catégorie, la N-vinyl pyrrolidone (NVP) et le N-vinyl caprolactame (NVC) sont utilisés en tant que synergistes réactifs afin d'assurer une bonne qualité de séchage des encres et des vernis radicalaires de couleur très foncée ou très opaques. La NVP est irritante pour la peau, les muqueuses et les yeux (risque de lésions graves par contact avec les yeux) et nocive, particulièrement par inhalation. La NVP est, en outre, classée cancérigène suspecté par l'Union européenne. Elle tend à être remplacée par le NVC, moins irritant ; ce remplacement demande cependant une attention particulière, en raison de l'absence d'études toxicologiques approfondies et de son analogie structurale.

Les époxydes cycloaliphatiques

Les deux principaux époxydes cycloaliphatiques disponibles sur le marché sont l'adipate de bis[(3,4-époxy cyclohexyl)méthyle] et le 7-oxabicyclo[4.1.0]heptane-3-carboxylate de 7-oxabicyclo[4.1.0]hept-3-ylméthyle, plus communément appelé le 3,4-époxy cyclohexanecarboxylate de 3,4-époxy cyclohexylméthyle.

Ces deux substances sont irritantes pour la peau, les yeux et les muqueuses.

De plus, le 3,4-époxy cyclohexanecarboxylate de 3,4-époxy cyclohexylméthyle se révèle sensibilisant par contact avec la peau, alors que l'adipate de bis[(3,4-époxy cyclohexyl)méthyle] est nocif en cas d'ingestion.

Les photoamorceurs cationiques

Les photoamorceurs cationiques sont des composés ioniques. Relativement peu de ces composés sont disponibles sur le marché à l'heure actuelle.

Parmi les sels d'ionium, on peut citer : les hexafluoroantimonates de triarylsulfonium (sels fournis en mélange), les hexafluorophosphates de triarylsulfonium (également fournis en mélange), l'hexafluoroantimonate de 4-((2-hydroxytétradécyl)oxy)phényl-phényliodonium et

l'hexafluorophosphate de (4-méthylphényl)[4-(2-méthylpropyl)phényl]iodonium.

Les hexafluoroantimonates et les hexafluorophosphates de triarylsulfonium sont irritants pour la peau, les yeux et les muqueuses. Ils peuvent, de plus, entraîner une sensibilisation par inhalation et contact cutané. Les hexafluoroantimonates de triarylsulfonium sont, en outre, des agents suspectés cancérigènes et, ils sont, en tant que tels, considérés comme nocifs par inhalation, ingestion ou contact avec la peau.

L'hexafluoroantimonate de 4-((2-hydroxytétradécyl)oxy)phényl-phényliodonium et l'hexafluorophosphate de (4-méthylphényl)[4-(2-méthylpropyl)phényl]iodonium sont extrêmement irritants pour la peau, les yeux et les muqueuses. Ils peuvent provoquer de très sérieuses lésions oculaires, ainsi que des symptômes allant jusqu'à l'œdème pulmonaire en cas d'inhalation. Une sensibilisation par contact cutané peut apparaître. Ces substances sont considérées comme nocives, en particulier en cas d'ingestion.

6.2.6. Synthèse des risques toxicologiques associés aux produits d'impression finis

Si de nombreux composés examinés dans cette partie présentent des dangers avérés, les risques résultants doivent être modulés en prenant en compte la concentration des substances dans les produits finis (très faible pour certains composants) et les modes d'exposition.

Bien que certaines substances puissent nuire fortement à la santé, même en faible quantité, comme dans le cas des toxiques cumulatifs (composés du plomb et du cadmium, par exemple), les risques toxicologiques liés à l'utilisation des encres et des vernis d'impression émanent, avant tout, des ingrédients majoritaires : les résines, les solvants et les pigments, employés en concentration élevée.

Rappel des pathologies résultantes :

- Les résines et les pigments peuvent être à l'origine de manifestations allergiques par contact avec la peau ou les muqueuses, en particulier respiratoires (inhalation d'aérosols). Les symptômes vont de légères irritations jusqu'à des formes asthmatiques graves, en passant par des rhinites allergiques.
- Les solvants organiques, en desséchant la peau et les muqueuses, favorisent l'apparition de dermatoses et la pénétration dans l'organisme d'autres toxiques. Ils affectent par ailleurs le système nerveux central et peuvent provoquer des dommages irréversibles en cas d'exposition répétée à de fortes doses. Ces atteintes se manifestent par des sensations de vertiges, de fatigue, un syndrome ébrieux, voire dans certains cas une atteinte plus importante, appelée syndrome psycho-organique, qui comporte notamment des troubles de la mémoire et de l'humeur.

6.3. Risques d'incendie

La forte teneur en produits inflammables de certaines encres (en solvants, offset conventionnelles) entraîne un risque d'incendie important par rapport à celui induit

par les encres en phase aqueuse et les encres UV/EB. Ce risque est présent aussi bien lors de la fabrication que de l'utilisation des encres.

Le classement de l'inflammabilité des encres est établi à partir de la détermination de leur point d'éclair (PE) :

– PE ≤ 21 °C : encres facilement ou extrêmement inflammables ;

– 21 °C < PE ≤ 55 °C : encres inflammables ;

– PE > 55 °C : encres non classées inflammables, mais combustibles.

De manière générale, l'utilisation de solvants à point d'éclair bas impliquera une augmentation du risque incendie.

Dans les ateliers, il peut exister de nombreuses sources d'inflammation accidentelles : décharges d'électricité statique, points chauds, étincelles d'appareillages électriques...

Le risque d'incendie sera particulièrement à craindre dans les locaux de stockage et lors de la préparation/dilution et de toute opération pouvant favoriser l'évaporation de solvants ou faisant intervenir une grande quantité de solvants (phase de nettoyage par exemple).

6.4. Risques d'explosion

La plupart des vapeurs inflammables en mélange avec l'air sont susceptibles d'exploser en s'enflammant dans certaines conditions. De même, toutes les poussières combustibles sont capables de provoquer une explosion dès que le diamètre des particules est inférieur à 500 µm [3] [4].

Ainsi, l'utilisation de solvants et autres liquides inflammables lors de l'élaboration et de l'application des encres tout comme la mise en œuvre de matières pulvérulentes (pigments et charges lors de la fabrication des encres) ou la formation d'aérosols d'encres ou de vernis peuvent

entraîner la formation d'atmosphères explosibles sur le lieu de travail.

Toutes les sources d'inflammation citées au chapitre 6.3 sont alors susceptibles de déclencher une explosion.

6.5. Risques dus aux rayonnements

Ils apparaissent lors du séchage des encres et vernis photo-réticulables au moyen de lampes UV ou d'émetteurs de faisceaux d'électrons (EB).

Les **lampes UV** émettent des rayons UV de haute intensité (ainsi que des rayons infrarouges et de la lumière visible) ayant des effets néfastes sur la peau et les yeux. Le tableau de la *figure 8* précise les risques immédiats associés aux différents rayonnements optiques. Les lésions cutanées répétées par rayonnements UV sont associées aux cancers de la peau.

Les **accélérateurs d'électrons** émettent des rayonnements ionisants (électrons et, indirectement par interaction des électrons avec la matière, rayons X) dont les effets immédiats et non perceptibles à faible dose sont des lésions cellulaires, certaines pouvant conduire, à long terme, à des cancers.

Il est à noter que de l'**ozone** est généré lors de l'utilisation à l'air des lampes UV et des accélérateurs d'électrons, ces rayonnements interagissant sur les molécules d'oxygène de l'air pour les transformer en ozone.

L'ozone est un très fort oxydant, irritant pour la peau et surtout les yeux et les muqueuses. Suivant la dose inhalée, des troubles, allant d'une légère irritation des muqueuses et d'une sécheresse buccale à des lésions pulmonaires, peuvent apparaître. Ces troubles peuvent s'accompagner d'atteintes neurologiques (maux de tête, fatigue, trouble

Figure 8. Risques associés aux différents rayonnements optiques

Longueur d'onde [nm]	Région du spectre	Organe atteint	Risque	Tableaux de la directive 2006/25/CE, dans lesquels figurent les valeurs limites d'exposition
De 180 à 400	UV	Œil	Lésion photochimique et lésion thermique	2.2, 2.3
De 180 à 400	UV	Peau	Érythème	2.4
De 400 à 600	Visible	Œil	Lésion photochimique	2.3
De 400 à 700	Visible	Œil	Lésion de la rétine	2.2
De 400 à 700	Visible	Peau	Lésion thermique	2.4
De 700 à 1 400	IR-A	Œil	Lésion thermique	2.2, 2.3
De 700 à 1 400	IR-A	Peau	Lésion thermique	2.4
De 1 400 à 2 600	IR-B	Œil	Lésion thermique	2.4
De 1 400 à 10 ⁶	IR-B et C	Œil	Lésion thermique	2.3
De 1 400 à 10 ⁶	IR-B et C	Peau	Lésion thermique	2.4
De 2 600 à 10 ⁶	IR-C	Œil	Lésion thermique	2.2

de coordination...). Une exposition répétée à l'ozone peut, suivant la dose, entraîner des pathologies pulmonaires chroniques; même à de faibles concentrations d'ozone (moins de 0,04 ppm³), une dyspnée asthmatiforme peut être développée.

7 | La prévention

Les textes réglementaires concernant les risques liés à la fabrication et l'application des encres et vernis d'impression sont rassemblés dans le tableau de la *figure 9*.

Les mesures de prévention décrites ci-après permettent de diminuer les risques toxicologiques, d'inflammation et d'exposition aux rayonnements lors de la fabrication et de l'application de ces produits.

Dans ce chapitre, les caractéristiques constitutionnelles données aux encres et les mesures de prévention associées s'appliquent aussi aux vernis de surimpression.

7.1. Mesures de prévention technique

7.1.1. Prévention du risque toxicologique

Remplacement des toxiques – Substitution

La démarche de substitution est obligatoire pour les produits CMR⁴ de catégorie 1 et 2 (lorsque cela est techniquement possible).

Pour tous les autres ingrédients des encres et vernis, quand cela est techniquement possible, la préférence est toujours à donner aux produits dont les risques pour la santé de l'opérateur sont les plus faibles.

● Pigments, charges et additifs sous forme solide

Les pigments minéraux, dont la toxicité est liée à la présence de certains métaux (Cd, Co, Cr, Pb, Se) dans leur formule, peuvent être remplacés par des pigments organiques moins toxiques (un potentiel irritant ou allergisant subsiste souvent), par exemple :

- vert de chrome par vert de phtalocyanine;
- jaune de chrome, rouge de cadmium par des dérivés azoïques (autres que dérivés de benzidine et d'o-tolidine);
- bleus minéraux par bleu de phtalocyanine.

Par ailleurs, afin de limiter les risques pour la santé dus à l'inhalation de particules fines, les charges et additifs solides sous forme agglomérée (granulés, flakes, pâtes ou solutions mères...) sont à préférer aux produits sous forme pulvérulente.

● Résines et photoréticulables

Le choix se portera sur des résines à faible teneur en réactifs résiduels, en particulier :

- résines phénoliques à faible teneur en formaldéhyde résiduel;
- résines polyuréthanes à faible teneur en monomères isocyanates résiduels;
- résines époxydes à faible teneur en épichlorhydrine résiduelle et de poids moléculaire supérieur à 700;

– résines acrylates à faible teneur en acide acrylique résiduel.

Il est à noter que les monomères acrylates dérivés d'alcools alkoxylysés présentent un pouvoir irritant en général moindre que celui de leurs homologues non alkoxylysés.

● Solvants

Les moins volatils sont à favoriser. Par ailleurs, il est recommandé de substituer les solvants les plus toxiques (toluène...) par des composés ou par des procédés moins nocifs.

● Additifs et adjuvants

Quand cela est techniquement possible, il convient de remplacer les siccatifs à base de cobalt par d'autres sels métalliques (de manganèse, de magnésium, de zirconium ou de calcium), à la toxicité plus faible.

Si l'emploi d'un plastifiant est nécessaire (résines vinyliques), un citrate, un adipate ou un dérivé d'huile naturelle est à considérer en substitution d'un phtalate.

Ventilation

● Ventilation des ateliers

La ventilation des ateliers et le captage des polluants au poste de travail doivent répondre aux prescriptions réglementaires et assurer une concentration en vapeurs et en aérosols dans l'atmosphère de l'atelier la plus basse possible et inférieure aux valeurs limites d'exposition professionnelle en vigueur, lorsqu'elles existent pour les composés concernés [5].

Lors de l'application des encres, une extraction des vapeurs de solvants et des brouillards d'encres au plus près des encriers et des dispositifs de séchage ainsi qu'une ventilation appropriée doivent être prévus [2].

Pour les opérations de nettoyage de pièces démontées de la machine ou de petit outillage, l'utilisation d'une cabine ouverte ventilée est recommandée. En outre, si des opérations de nettoyage sont pratiquées au chiffon imbibé de solvant, des poubelles munies de couvercle et, de préférence, ventilées, doivent être mises à disposition pour l'élimination des chiffons usagés.

● Diminution de l'empoussièrement

Diverses techniques sont utilisables :

- transport pneumatique des pigments et charges;
- ouverture des sacs sous aspiration;
- nettoyage par aspiration;
- ventilation, nécessaire lors de la pesée et de l'introduction de matières pulvérulentes dans le disperseur, lors de la fabrication ou lors des opérations de poudrage à l'imprimerie. Elle peut être réalisée, par exemple, à l'aide d'anneaux aspirants [5] [6] [7] disposés sur le récepteur de pesée et sur la trémie de chargement du disperseur.

Ces techniques doivent être utilisées de manière à ce que les travailleurs puissent opérer dans des conditions d'empoussièrement aussi faibles que possible et respectant les valeurs limites d'exposition professionnelle (VLEP) en vigueur.

Il est à noter que le respect des VLEP (VLCT et VME) au poste de travail doit être vérifié au minimum une fois par an par un organisme accrédité, dans le cas des produits CMR de catégories 1 et 2 (articles R. 4412-76 à R. 4412-79 du code du travail).

Protection individuelle

En complément des mesures de ventilation décrites précédemment, le port d'équipement de protection individuelle

3. ppm : partie par million.

4. CMR : cancérigène, mutagène, toxique pour la reproduction.

Figure 9. **Réglementation relative à la mise en œuvre de mesures de prévention des risques encourus par les travailleurs affectés à des travaux de fabrication et d'application d'encre et vernis d'impression.**

Mesures de prévention	Réglementation applicable
<p>Intégration de la sécurité dès la phase de fabrication et de cession des produits :</p> <p>Prévention du risque chimique – principes de classement et d'étiquetage et déclaration des substances et préparations dangereuses</p> <p>Prévention du risque chimique – information sur les risques présentés par les produits</p>	<p>– Art. R. 4411-1 et suivants du code du travail</p> <p>– Règlement CE n° 1907/2006 (REACH), règlement CE n° 1272/2008 (CLP)</p> <p>– Art. R. 4412-1 et suivants du code du travail</p>
<p>Interdiction d'exposition :</p> <p>Travaux interdits aux jeunes travailleurs</p> <p>Travaux interdits aux salariés employés en CDD ou aux intérimaires</p>	<p>– Art. D. 4153-25 et D. 4153-28 du code du travail</p> <p>– Art. D. 4154-1 du code du travail</p>
<p>Mesures de protection collective – aménagement des locaux de travail :</p> <p>Aération/assainissement des lieux de travail</p> <p>Installations sanitaires</p>	<p>– Art. R. 4222-1 à R. 4222-26 du code du travail</p> <p>– Art. R. 4228-8 et art. R. 4228-9 du code du travail : installations sanitaires dans les établissements où sont effectués des travaux salissants (installation de douches)</p> <p>– Arrêté du 23/07/47 modifié, fixant les conditions dans lesquelles les chefs d'établissement sont tenus de mettre des douches à la disposition du personnel effectuant des travaux insalubres ou salissants</p>
<p>Mesures de prévention des risques chimiques :</p> <p>Agents chimiques dangereux :</p> <p>Champ d'application et définition, évaluation des risques, mesures et moyens de prévention, vérification des installations et appareils de protection collective</p> <p>Contrôle de l'exposition :</p> <p>Contrôle de la valeur limite d'exposition professionnelle, contrôle des valeurs limites biologiques</p> <p>Mesures en cas d'accident ou d'incendie</p> <p>Information et formation des travailleurs</p> <p>Dispositions particulières aux agents chimiques dangereux cancérigènes, mutagènes et toxiques pour la reproduction</p> <p>Règles particulières à certains agents chimiques dangereux : silice cristalline, plomb et ses composés, benzène, chrome et ses composés</p>	<p>– Art. R. 4412-1 à R. 4412-26 du code du travail</p> <p>– Art. R. 4412-27 à R. 4412-32 du code du travail</p> <p>– Art. R. 4412-33 à R. 4412-37 du code du travail</p> <p>– Art. R. 4412-38 à R. 4412-39 du code du travail</p> <p>– Art. R. 4412-59 à R. 4412-93 du code du travail</p> <p>– Art. R. 4412-149 à R. 4412-164 du code du travail</p>
<p>Suivi des travailleurs et surveillance médicale</p>	<p>– Art. R. 4412-40 à R. 4412-58 du code du travail</p> <p>– Arrêté du 11 juillet 1977, fixant la liste des travaux nécessitant une surveillance médicale spéciale</p>
<p>Tableaux de maladies professionnelles</p>	<p>1, 4, 4 bis, 10, 10 bis, 10 ter, 12, 14, 15, 15 bis, 15 ter, 25, 43, 49, 51, 61, 62, 65, 66, 70, 82, 84</p>

(EPI) se révèle la plupart du temps nécessaire tout au long de la fabrication et de la mise en œuvre des encres. Le type d'EPI à utiliser découle de l'analyse des risques au poste de travail (cette analyse est obligatoire et incombe au chef d'établissement) [8].

En particulier, tous les types d'encres cités comportant des éléments sensibilisants ou irritants, le port de gants de protection adaptés s'avère incontournable, de la fabrication des encres jusqu'au nettoyage du matériel d'impression [9].

Propreté des locaux de travail

En plus des mesures de lutte contre l'empoussièrement présentées plus haut, il est crucial de veiller à la propreté des locaux de travail, afin de limiter toute contamination

du personnel par contact et surtout d'éviter d'entraîner des produits chimiques à l'extérieur des locaux de manipulation, où des personnes non protégées risqueraient une exposition à des substances dangereuses.

Dans certaines situations, l'aménagement d'un sas intermédiaire entre la zone de manipulation et le reste des locaux est conseillé.

Hygiène

La prise de repas est interdite sur le lieu de travail afin d'éviter les ingestions accidentelles. Il est recommandé au personnel de changer fréquemment de combinaison de travail et d'avoir une bonne hygiène corporelle. Des règles élémentaires telles que n'apporter aucun aliment

ou assimilé sur le poste de travail, ne pas boire, ne pas manger, ne pas fumer sur les lieux de travail, se laver les mains fréquemment sont absolument à respecter.

Par ailleurs, pour la manipulation de certaines substances chimiques dangereuses, le chef d'établissement est tenu de prendre des dispositions supplémentaires particulières (voir figure 9), comme l'aménagement de deux vestiaires (l'un pour les vêtements de ville, l'autre pour les vêtements de travail) séparés par des douches dans le cas du plomb et de ses composés (article R. 4412-156 et suivants du code du travail).

7.1.2. Prévention et protection incendie/explosion

Incendie

Certains produits utilisés, dont les solvants, ont un point d'éclair assez bas. La fabrication d'encres contenant ces produits nécessite donc la mise en place de dispositifs de lutte contre l'incendie :

- affichage de la conduite à tenir en cas d'incendie avec plan d'atelier comportant les issues de secours et la situation des extincteurs ;
- exercices périodiques ;
- extincteurs, couvertures, matériaux inertes (pulvérisants, sable...).

En fonction de l'évaluation des risques, des moyens supplémentaires seront intégrés :

- réseau de robinets d'incendie armés ;
- réseau de sprinklers ;
- système d'extinction automatique déclenché par des détecteurs.

Le code du travail impose certaines règles de conception des locaux, afin, d'une part, de permettre l'évacuation rapide du personnel et l'intervention efficace des équipes de secours, et, d'autre part, de limiter la propagation de l'incendie à l'intérieur comme à l'extérieur des bâtiments (voir articles R. 4216-1 à R. 4216.31 relatifs aux dispositions concernant la sécurité et la santé que doivent observer les maîtres d'ouvrage lors de la construction de lieux de travail ou lors de leurs modifications, extensions ou transformation).

Par ailleurs, les chefs d'établissement doivent veiller à l'application des prescriptions essentielles en matière de sécurité incendie (voir articles R. 4227-1 à R. 4227-57 relatifs aux dispositions concernant la sécurité et la santé applicables aux lieux de travail que doivent observer les chefs des entreprises utilisatrices). Ces prescriptions concernent, entre autres, l'évacuation du personnel, l'emploi et le stockage de matières inflammables et explosives, les moyens de prévention et la formation du personnel, afin que celui-ci ait les bons réflexes et un comportement adéquat en cas d'incendie.

Les mesures de prévention suivantes permettront, entre autres, de limiter les risques d'incendie :

- remplacement des produits combustibles, par des produits qui le sont moins, lorsque cela est possible ;
- ventilation efficace qui permettra de s'assurer que la concentration en produits inflammables dans l'atmosphère se situe en dehors des limites d'inflammabilité ;
- mise à la terre du matériel (y compris réservoirs et canalisations) ;

- emploi de systèmes de déchargement des bobines de supports d'impression ;
- utilisation d'outils antidéflagrants ;
- port de vêtements de travail antistatiques ;
- interdiction absolue de fumer ;
- utilisation d'appareils adaptés aux différentes zones ATEX délimitées.

Les mesures de prévention complémentaires envisageables sont :

- le stockage en réservoir sous azote⁵ ;
- le transfert sous pression d'azote⁵ ;
- la mesure volumétrique permettant l'alimentation directe des cuves.

Explosion

En plus des précautions anti-incendie précédemment citées, les articles R. 4227-42 à R. 4227-54 et R. 4216-31 du code du travail précisent les prescriptions minimales visant à améliorer la protection en matière de sécurité et de santé des travailleurs susceptibles d'être exposés au risque d'atmosphères explosives. Celles-ci concernent la conception et l'aménagement des locaux, ainsi que les mesures organisationnelles appropriées au type d'exploitation. Ces mesures s'organisent sur la base des principes de prévention et dans l'ordre de priorité suivant :

1. empêcher la formation d'atmosphères explosives ;
2. si la nature de l'activité ne permet pas d'empêcher la formation d'atmosphères explosives, éviter leur inflammation ;
3. atténuer les effets nuisibles d'une explosion pour la santé et la sécurité des travailleurs.

Le code du travail prévoit, entre autres, une classification des emplacements où des atmosphères explosives peuvent être présentes ainsi que les conditions à respecter dans chacun d'entre eux (zonage ATEX).

Afin d'éviter le risque d'explosion, les actions suivantes, entre autres, seront adoptées :

- employer des produits solides sous forme agglomérée (granulés, *flakes*...), plutôt que sous forme pulvérulente ;
- maintenir la concentration du combustible hors de son domaine d'explosivité par le captage des vapeurs ou des poussières, la dilution à l'air et un nettoyage fréquent des dépôts de poussières ;
- optimisation des procédés et des produits utilisés, afin de limiter la formation d'aérosols ;
- refroidissement des équipements, afin de ne pas atteindre les températures d'auto-inflammation des substances utilisées.

7.1.3. Rayonnements, prévention et réglementation

Aussi bien dans le cas des lampes UV que dans le cas des faisceaux d'électrons, l'exposition au rayonnement direct des sources doit être rendue impossible. De telles expositions peuvent en effet conduire, en fonction des conditions particulières dans lesquelles elles ont lieu, à des

5. Ces mesures sont à proscrire en cas d'utilisation de diluants réactifs, de la famille des acrylates par exemple, pour lesquels la présence d'oxygène est indispensable à leur stabilité. Sans oxygène, ces composés peuvent polymériser spontanément et brutalement, cette polymérisation s'accompagne généralement d'un fort dégagement exothermique.

lésions immédiates et graves, décrites au chapitre 6.5. La réalisation pratique consiste à faire passer le substrat à irradier dans un tunnel, l'entrée et la sortie de ce tunnel étant masquées par un système de caches.

Dans le cas des accélérateurs d'électrons, la protection contre les émissions secondaires de rayons X est en outre à considérer. L'accélérateur doit être confiné dans une protection en plomb, dont le rôle est d'atténuer les rayons X à un niveau tel que le débit d'équivalent de dose en tout point situé à 0,1 m de la surface de l'accélérateur soit inférieur à 1 $\mu\text{Sv/h}$. La détention d'un tel équipement est soumise à autorisation de l'Autorité de sûreté nucléaire [10] [11].

7.2. Information

7.2.1. Étiquetage

L'objectif de l'étiquetage est d'alerter les utilisateurs sur les dangers présentés par certaines substances ou préparations.

L'étiquetage prend en compte les risques physiques (incendie...) et toxicologiques dus aux substances dangereuses. Certaines préparations non étiquetées peuvent néanmoins présenter des dangers (concentration en-dessous des seuils fixés pour l'étiquetage, manque de données toxicologiques sur les substances).

Pour être efficace, l'étiquetage doit être concis : il ne fait état que des risques les plus importants. Il ne dispense pas de l'information complémentaire donnée par les fiches de données de sécurité et les fiches techniques des produits. Les textes réglementaires [12], [13], [14] concernant l'étiquetage des préparations (dont font partie les encres et vernis d'impression) sont rappelés dans la *figure 9 p. 23*.

7.2.2. Fiche de données de sécurité (FDS)

Elle est délivrée par le fournisseur du produit et vient en complément de l'étiquetage [15]. Elle renseigne (de manière beaucoup plus complète que l'étiquette) sur les risques de toute nature que présente une préparation et les mesures de prévention à respecter lors de son utilisation.

Le code du travail (article R. 4411-73) précise que l'établissement d'une FDS est une obligation pour le fabricant, l'importateur ou le vendeur :

- d'une substance ou d'une préparation dangereuse (avec des phrases de risques) ;
- ou d'une préparation non classée comme dangereuse mais contenant une substance dangereuse à plus de 1 % (préparation non gazeuse) ou affectée de valeurs limites d'exposition professionnelle.

Rédigée en français, la FDS doit être transmise gratuitement au chef d'établissement, qui doit lui-même la communiquer au médecin du travail et la mettre à disposition des travailleurs, du comité d'hygiène, de sécurité et des conditions de travail ou des délégués du personnel.

Dans le cas des préparations non classées mais contenant des substances dangereuses en quantité suffisante pour imposer une FDS, ce document sera transmis au

La classification et l'étiquetage des produits chimiques évoluent !

Le règlement européen CLP⁶, mettant en application les recommandations internationales du SGH⁷, définit de nouvelles règles de classification, d'étiquetage et d'emballage des produits chimiques pour les secteurs du travail et de la consommation. Entré en vigueur le 20 janvier 2009, il remplace progressivement le système européen préexistant et s'appliquera de façon obligatoire aux substances dès fin 2010 et aux mélanges en juin 2015. Il se traduit par de nombreux changements en matière de terminologie, de définition des dangers, de critères de classification et d'étiquetage. Il est notamment à l'origine de l'apparition de nouveaux pictogrammes de danger.

Pour en savoir plus, consultez le site de l'INRS :
www.inrs.fr/focus/nouveletiquetage.html

chef d'établissement, ou au travailleur indépendant, sur la demande de ce dernier.

L'annexe II du règlement n° 2006-1907 du Parlement européen et du Conseil du 18 décembre 2006 (règlement REACH) fournit un guide pour la réalisation de ces fiches.

7.2.3. Déclaration à l'INRS

Les fabricants, vendeurs ou importateurs sont tenus de déclarer leurs produits chimiques dangereux à l'Institut national de recherche et de sécurité (INRS) lorsque ceux-ci sont classés très toxiques, toxiques ou corrosifs [16] ou lorsqu'il s'agit de produits biocides.

Dans les autres cas, c'est sur demande de l'INRS (organisme agréé) que les fabricants, vendeurs ou importateurs doivent fournir des informations complètes sur leurs produits chimiques. Les informations confidentielles ainsi recueillies sont utilisées pour la prévention du risque chimique ou pour répondre à toute demande d'ordre médical destinée au traitement des affections induites.

7.3. Formation du personnel

Le personnel affecté à la fabrication des encres ou bien à leur application doit être formé.

La formation doit porter sur :

- les risques d'incendie/explosion (stockage et manipulation de produits inflammables) ;
- les risques toxicologiques des divers constituants ;
- les mesures de prévention à respecter pour la manipulation des produits (matières premières ou produits finis) ;
- les mesures d'hygiène et de propreté à respecter dans l'entreprise ;
- le port et l'entretien éventuels des EPI (équipements de protection individuelle) ;
- la conduite à tenir en cas d'accident.

6. Règlement CLP (*Classification, Labelling and Packaging*) : règlement (CE) 1272/2008 du 16 décembre 2008.

7. SGH : système général harmonisé de classification et d'étiquetage des produits chimiques.

De plus, les personnels de sites d'impression utilisant la technologie UV ou EB pour le « séchage » des encres doivent être formés spécifiquement sur les risques liés à ces rayonnements.

7.4. Surveillance médicale des travailleurs

Les dispositions concernant le suivi médical et la surveillance médicale des salariés exposés à des agents chimiques dangereux et les obligations de l'employeur quant à ceux-ci sont précisées aux articles R. 4412-40 à R. 4412-93 du code du travail. D'une manière générale, un travailleur ne peut être affecté à des travaux l'exposant à des agents chimiques dangereux que s'il a fait l'objet d'un examen médical préalable par le médecin du travail et qu'il ne présente pas de contre-indication médicale à ces travaux.

L'employeur doit tenir une liste actualisée des travailleurs exposés aux agents sus-indiqués et établir pour chacun des travailleurs exposés une fiche d'exposition indiquant :

1. la nature du travail réalisé, les caractéristiques des produits, les périodes d'exposition et les autres risques ou nuisances d'origine chimique, physique ou biologique du poste de travail ;
2. les dates et les résultats des contrôles de l'exposition au poste de travail ainsi que la durée et l'importance des expositions accidentelles.

Chaque travailleur intéressé est informé de l'existence de la fiche d'exposition et a accès aux informations le concernant, tout comme les membres du comité d'hygiène, de sécurité et des conditions de travail ou, à défaut, les délégués du personnel.

Le médecin du travail constitue et tient à jour un dossier médical individuel comprenant :

- le double de la fiche d'exposition aux agents chimiques dangereux, établie par l'employeur ;
- le suivi des examens médicaux éventuellement pratiqués.

Ce dossier est conservé pendant au moins 50 ans après la fin de la période d'exposition.

Une attestation d'exposition, remplie par l'employeur et le médecin du travail, est remise au travailleur à son départ de l'établissement.

Des dispositions particulières complémentaires sont applicables aux activités dans lesquelles du personnel est exposé ou susceptible de l'être par des agents chimiques classés CMR de catégories 1 et 2.

Sauf cas particulier (comme l'exposition au plomb ou à certaines amines aromatiques), la nature et la fréquence des examens médicaux sont déterminées par le médecin du travail sur la base de l'évaluation des risques qu'il aura réalisée.

En cas de manipulation régulière de plomb ou de ses composés, de cadmium ou de ses composés et d'oxydes de chrome VI (en dehors des solutions aqueuses diluées), le médecin du travail dispose d'un temps médical calculé sur

la base d'une heure par mois pour dix salariés exposés. Ce temps réservé doit lui permettre de réaliser les examens médicaux mais surtout d'effectuer des actions de prévention et de formation.

Dans le cas particulier de l'exposition au plomb, une surveillance médicale renforcée des travailleurs est assurée :

- soit si l'exposition à une concentration de plomb dans l'air est supérieure à 0,05 mg/m³, calculée comme une moyenne pondérée en fonction du temps sur une base de huit heures ;
- soit si une plombémie supérieure à 200 µg/L de sang pour les hommes ou 100 µg/L de sang pour les femmes est mesurée chez un travailleur.

Conclusion

L'industrie de l'impression est, de par la nature de ses applications, en constante évolution. Les moteurs de son évolution sont la recherche de présentations graphiques novatrices, la rapidité de communication et les impératifs économiques. Afin de satisfaire aux exigences de ses clients, cette industrie propose de nombreux procédés, soutenus par une multitude de produits d'impression aux caractéristiques techniques et toxicologiques variées.

Aujourd'hui, les fournisseurs de matières premières proposent des matériaux de moindre toxicité par rapport aux générations de matériaux précédentes. Il convient de leur donner la préférence, quand cela est techniquement possible, ou de mettre en œuvre des mesures de prévention adaptées afin de réduire le risque chimique lié aux produits d'impression.

POUR EN SAVOIR PLUS

- [1] • Sirost J.-C., *L'encre d'imprimerie*, Dunod, 1997.
- [2] • *Guide pratique de ventilation n° 11. Sérigraphie*, INRS, ED 6001, 2006.
- [3] • *Les mélanges explosifs. 1. Gaz et vapeurs*, INRS, ED 911, 2004.
- [4] • *Les mélanges explosifs. 2. Poussières combustibles*, INRS, ED 944, 2006.
- [5] • *Guide pratique de ventilation n° 0. Principes généraux de ventilation*, INRS, ED 695, 1989.
- [6] • *Guide pratique de ventilation n° 1. L'assainissement de l'air des locaux de travail*, INRS, ED 657, 1989.
- [7] • *Guide pratique de ventilation n° 17. Emploi des matériaux pulvérulents*, INRS, ED 767, 2003.
- [8] • *Quels vêtements de protection contre les risques chimiques ?*, INRS, coll. « Fiche pratique de sécurité », ED 127, 2006.
- [9] • *Des gants contre le risque chimique*, INRS, coll. « Fiche pratique de sécurité », ED 112, 2003.
- [10] • *Les rayonnements ionisants. Paysage institutionnel et réglementation applicable*, INRS, ED 932, 2008.
- [11] • *Les rayonnements ionisants. Prévention et maîtrise du risque*, INRS, ED 958, 2006.
- [12] • *Classification, emballage et étiquetage des substances et préparations chimiques dangereuses. Textes réglementaires et commentaires*, INRS, ED 982, 2006.
- [13] • *Classification, emballage et étiquetage des substances et préparations chimiques dangereuses. Guide de classification et d'étiquetage. Méthode d'essais*, INRS, ED 983, 2006.
- [14] • Site Internet de l'ex-Bureau européen des substances chimiques (<http://ecb.jrc.ec.europa.eu/>), accès à des données de classification et d'étiquetage.
- [15] • *La fiche de données de sécurité*, INRS, ED 954, 2005.
- [16] • *Déclaration des produits chimiques. Informations à transmettre à l'INRS. Textes réglementaires*, INRS, ED 980, 2006.
- [17] • *Les nanomatériaux*, INRS, ED 6050, 2009.

À lire également

- Blayo A., « Formulation des encres pour l'impression », *Techniques de l'Ingénieur*, J 2 290.
- Gillet D., *Les encres offset de labeur*, CERIG, 2001.
- « Les encres offset UV », *Caractère*, n° 629, mars 2007.
- Liste d'exclusion pour les encres d'imprimerie et produits connexes, EuPIA, www.eupia.org.
- Fiches métiers de l'impression : offset, héliogravure, sérigraphie, tampographie, CRAM Alsace-Moselle : <http://www.cram-alsace-moselle.fr/Prevent/doc/docimp.htm>.
- *Prévention du risque chimique dans les activités d'impression*, Recommandation R 421, 2005.
- *Évaluation des risques professionnels. Guide pour les industries graphiques (préresse, imprimerie offset)*, INRS, ED 938, 2005.
- *Évaluation et prévention des risques dans les petites imprimeries offset*, INRS, TC 92, 2003 (document disponible uniquement en version PDF sur le site www.inrs.fr).
- *Photosensibilisation, cancers cutanés et exposition professionnelle aux ultraviolets*, INRS, TA 69, 2004 (document disponible uniquement en version PDF sur le site www.inrs.fr).
- *Traitement des composés organiques volatils dans le secteur des industries graphiques*, INRS, ND 2229, 2005.
- *Évaluation des débits d'émission de COV. Application à un secteur industriel*, INRS, ND 2275, 2007 (document disponible uniquement en version PDF sur le site www.inrs.fr).
- *Safe handling of color pigments*, CPMA, 1993.

Pour commander les films (en prêt), les brochures et les affiches de l'INRS, adressez-vous au service prévention de votre CARSAT, CRAM ou CGSS.

Services prévention des CARSAT et des CRAM

CRAM ALSACE-MOSELLE

(67 Bas-Rhin)
14 rue Adolphe-Seyboth
CS 10392
67010 Strasbourg cedex
tél. 03 88 14 33 00
fax 03 88 23 54 13
prevention.documentation@cram-alsace-moselle.fr
www.cram-alsace-moselle.fr

(57 Moselle)
3 place du Roi-George
BP 31062
57036 Metz cedex 1
tél. 03 87 66 86 22
fax 03 87 55 98 65
www.cram-alsace-moselle.fr

(68 Haut-Rhin)
11 avenue De-Lattre-de-Tassigny
BP 70488
68018 Colmar cedex
tél. 03 88 14 33 02
fax 03 89 21 62 21
www.cram-alsace-moselle.fr

CARSAT AQUITAINE

(24 Dordogne, 33 Gironde,
40 Landes, 47 Lot-et-Garonne,
64 Pyrénées-Atlantiques)
80 avenue de la Jallère
33053 Bordeaux cedex
tél. 05 56 11 64 36
fax 05 57 57 70 04
documentation.prevention@carsat-aquitaine.fr
www.carsat-aquitaine.fr

CARSAT AUVERGNE

(03 Allier, 15 Cantal, 43 Haute-Loire,
63 Puy-de-Dôme)
48-50 boulevard Lafayette
63058 Clermont-Ferrand cedex 1
tél. 04 73 42 70 76
fax 04 73 42 70 15
preven.carsat@orange.fr
www.carsat-auvergne.fr

CARSAT BOURGOGNE et FRANCHE-COMTÉ

(21 Côte-d'Or, 25 Doubs, 39 Jura,
58 Nièvre, 70 Haute-Saône,
71 Saône-et-Loire, 89 Yonne,
90 Territoire de Belfort)
ZAE Cap-Nord, 38 rue de Cracovie
1044 Dijon cedex
tél. 08 21 10 21 21
fax 03 80 70 52 89
prevention@carsat-bfc.fr
www.carsat-bfc.fr

CARSAT BRETAGNE

(22 Côtes-d'Armor, 29 Finistère,
35 Ille-et-Vilaine, 56 Morbihan)
236 rue de Châteaugiron
35030 Rennes cedex
tél. 02 99 26 74 63
fax 02 99 26 70 48
drpcdi@carsat-bretagne.fr
www.carsat-bretagne.fr

CARSAT CENTRE

(18 Cher, 28 Eure-et-Loire, 36 Indre,
37 Indre-et-Loire, 41 Loir-et-Cher, 45 Loiret)
36 rue Xaintrailles
45033 Orléans cedex 1
tél. 02 38 81 50 00
fax 02 38 79 70 29
prev@carsat-centre.fr
www.carsat-centre.fr

CARSAT CENTRE-OUEST

(16 Charente, 17 Charente-Maritime, 19 Corrèze,
23 Creuse, 79 Deux-Sèvres, 86 Vienne, 87 Haute-Vienne)
4 rue de la Reynie
87048 Limoges cedex
tél. 05 55 45 39 04
fax 05 55 45 71 45
cirp@carsat-centreouest.fr
www.carsat-centreouest.fr

CRAM ÎLE-DE-FRANCE

(75 Paris, 77 Seine-et-Marne, 78 Yvelines,
91 Essonne, 92 Hauts-de-Seine, 93 Seine-Saint-Denis,
94 Val-de-Marne, 95 Val-d'Oise)
17-19 place de l'Argonne
75019 Paris
tél. 01 40 05 32 64
fax 01 40 05 38 84
prevention.atmp@cramif.cnamts.fr
www.cramif.fr

CARSAT LANGUEDOC-ROUSSILLON

(11 Aude, 30 Gard, 34 Hérault,
48 Lozère, 66 Pyrénées-Orientales)
29 cours Gambetta
34068 Montpellier cedex 2
tél. 04 67 12 95 55
fax 04 67 12 95 56
prevdoc@carsat-lr.fr - www.carsat-lr.fr

CARSAT MIDI-PYRÉNÉES

(09 Ariège, 12 Aveyron, 31 Haute-Garonne,
32 Gers, 46 Lot, 65 Hautes-Pyrénées,
81 Tarn, 82 Tarn-et-Garonne)
2 rue Georges-Vivent
31065 Toulouse cedex 9
tél. 0820 904 231 (0,118 €/min)
fax 05 62 14 88 24
doc.prev@carsat-mp.fr - www.carsat-mp.fr

CARSAT NORD-EST

(08 Ardennes, 10 Aube, 51 Marne, 52 Haute-Marne,
54 Meurthe-et-Moselle, 55 Meuse, 88 Vosges)
81 à 85 rue de Metz
54073 Nancy cedex
tél. 03 83 34 49 02
fax 03 83 34 48 70
service.prevention@carsat-nordest.fr
www.carsat-nordest.fr

CARSAT NORD-PICARDIE

(02 Aisne, 59 Nord, 60 Oise,
62 Pas-de-Calais, 80 Somme)
11 allée Vauban
59662 Villeneuve-d'Ascq cedex
tél. 03 20 05 60 28
fax 03 20 05 79 30
bedprevention@carsat-nordpicardie.fr
www.carsat-nordpicardie.fr

CARSAT NORMANDIE

(14 Calvados, 27 Eure, 50 Manche,
61 Orne, 76 Seine-Maritime)
Avenue du Grand-Cours, 2022 X
76028 Rouen cedex
tél. 02 35 03 58 22
fax 02 35 03 60 76
prevention@carsat-normandie.fr
www.carsat-normandie.fr

CARSAT PAYS DE LA LOIRE

(44 Loire-Atlantique, 49 Maine-et-Loire,
53 Mayenne, 72 Sarthe, 85 Vendée)
2 place de Bretagne
44932 Nantes cedex 9
tél. 0821 100 110
fax 02 51 82 31 62
prevention@carsat-pl.fr - www.carsat-pl.fr

CARSAT RHÔNE-ALPES

(01 Ain, 07 Ardèche, 26 Drôme, 38 Isère,
42 Loire, 69 Rhône, 73 Savoie, 74 Haute-Savoie)
26 rue d'Aubigny
69436 Lyon cedex 3
tél. 04 72 91 96 96
fax 04 72 91 97 09
preventionrp@carsat-ra.fr
www.carsat-ra.fr

CARSAT SUD-EST

(04 Alpes-de-Haute-Provence, 05 Hautes-Alpes,
06 Alpes-Maritimes, 13 Bouches-du-Rhône,
2A Corse Sud, 2B Haute-Corse, 83 Var, 84 Vaucluse)
35 rue George
13386 Marseille cedex 5
tél. 04 91 85 85 36
fax 04 91 85 75 66
documentation.prevention@carsat-sudest.fr
www.carsat-sudest.fr

Services prévention des CGSS

CGSS GUADELOUPE

Immeuble CGRR, Rue Paul-Lacavé, 97110 Pointe-à-Pitre
tél. 05 90 21 46 00 - fax 05 90 21 46 13
lina.palmont@cgss-guadeloupe.fr

CGSS GUYANE

Espace Turenne Radamonthe, Route de Raban,
BP 7015, 97307 Cayenne cedex
tél. 05 94 29 83 04 - fax 05 94 29 83 01

CGSS LA RÉUNION

4 boulevard Doret, 97405 Saint-Denis Messag cedex 9
tél. 02 62 90 47 00 - fax 02 62 90 47 01
prevention@cgss-reunion.fr

CGSS MARTINIQUE

Quartier Place-d'Armes, 97210 Le Lamentin cedex 2
tél. 05 96 66 51 31 - 05 96 66 51 32 - fax 05 96 51 81 54
prevention972@cgss-martinique.fr
www.cgss-martinique.fr

COLLECTION DES AIDE-MÉMOIRE TECHNIQUES

Cette brochure présente un inventaire détaillé des principaux constituants des peintures en solvants (liants, solvants, pigments, charges, additifs...). Les risques propres à chacun des composants sont ensuite exposés ainsi que les textes réglementaires correspondants.

En dernier lieu sont présentées les mesures de prévention techniques à mettre en œuvre lors de la fabrication et de l'application de ces peintures, l'information à donner à l'utilisateur concernant les dangers de ces produits, la formation à dispenser au personnel et enfin, la surveillance médicale des travailleurs.

