

→ *D. Jargot,
M. Dieudonné, C. Hecht,
A. Masson, O. Moulut, B. Oury,
Département Métrologie
des polluants,
Centre de recherche de l'INRS-
Lorraine, Nancy*

Peintures en phase aqueuse pour l'industrie automobile

Formulations et risques à la mise en œuvre

→ D. Jargot,
M. Dieudonné, C. Hecht,
A. Masson, O. Moulut, B. Oury,
Département Métrologie
des polluants,
Centre de recherche de l'INRS-
Lorraine, Nancy

Peintures en phase aqueuse pour l'industrie automobile

Formulations et risques à la mise en œuvre

WATER-BASED PAINTS FOR THE AUTOMOBILE INDUSTRY

FORMULATIONS
AND APPLICATION HAZARDS

This study on water-based paints in the automobile industry is in response to the concern to anticipate the arrival in France of a new generation of products which should help to meet the legal obligation to reduce the quantity of solvents released into the atmosphere as much as possible. In order to answer the questions raised by the appearance of this technology it was necessary to study the composition of the paints and the application processes. The study included the systematic analysis of thirty-odd paint samples covering the whole range on offer to vehicle manufacturers and repairers. Water-based paints represent a significant advance in terms of occupational safety and health. However, the paints all contain glycol ethers (butylglycol), alkanolamines (dimethylaminoethanol) and N-methylpyrrolidone, making it necessary for painters to protect their skin.

● automotive industry
● water based paints ● composition
● hazards ● preventive measures

Cette étude sur les peintures en phase aqueuse dans l'industrie automobile répond au souci d'anticiper l'arrivée en France d'une nouvelle génération de produits qui doit permettre de satisfaire à l'obligation légale de réduire au maximum les rejets de solvants dans l'atmosphère.

Une bonne connaissance des formulations et des procédés de mise en œuvre était nécessaire pour pouvoir répondre aux interrogations que fait naître l'apparition de cette technologie. L'étude a reposé, entre autres, sur l'analyse systématique d'une trentaine d'échantillons de peintures recouvrant l'ensemble des gammes proposées aux constructeurs et réparateurs.

Les peintures en phase aqueuse constituent un progrès notable en matière d'hygiène et de sécurité. Toutefois, les compositions renferment toutes des éthers de glycol (butylglycol), des alcanolamines (diméthylaminoéthanol) et de la N-méthylpyrrolidone, qui rendent obligatoire la protection cutanée des peintres.

● industrie automobile ● peinture en phase aqueuse ● composition ● risque
● mesures de prévention

Dans le cadre de la protection de l'environnement, la France s'est engagée en 1985 à réduire, à l'horizon 2000, ses émissions de COV (composés organiques volatils) de 30 % (1).

La réglementation française, dans l'attente d'une Directive européenne en cours de négociation (dite Directive « COV ») (2), concerne tout particulièrement les industries productrices et utilisatrices de peintures, qui représentent presque 50 % des COV produits.

Ainsi, la Directive du 3 juillet 1995 relative à l'application des peintures dans l'industrie automobile, estimant que le bilan des émissions réalisé à cette date n'était pas satisfaisant (réduction de 15 % seulement par rapport à 1988), précise qu'une seconde étape de réductions, plus significative, doit être franchie.

L'objectif actuel est, pour les producteurs automobiles, de limiter la masse de

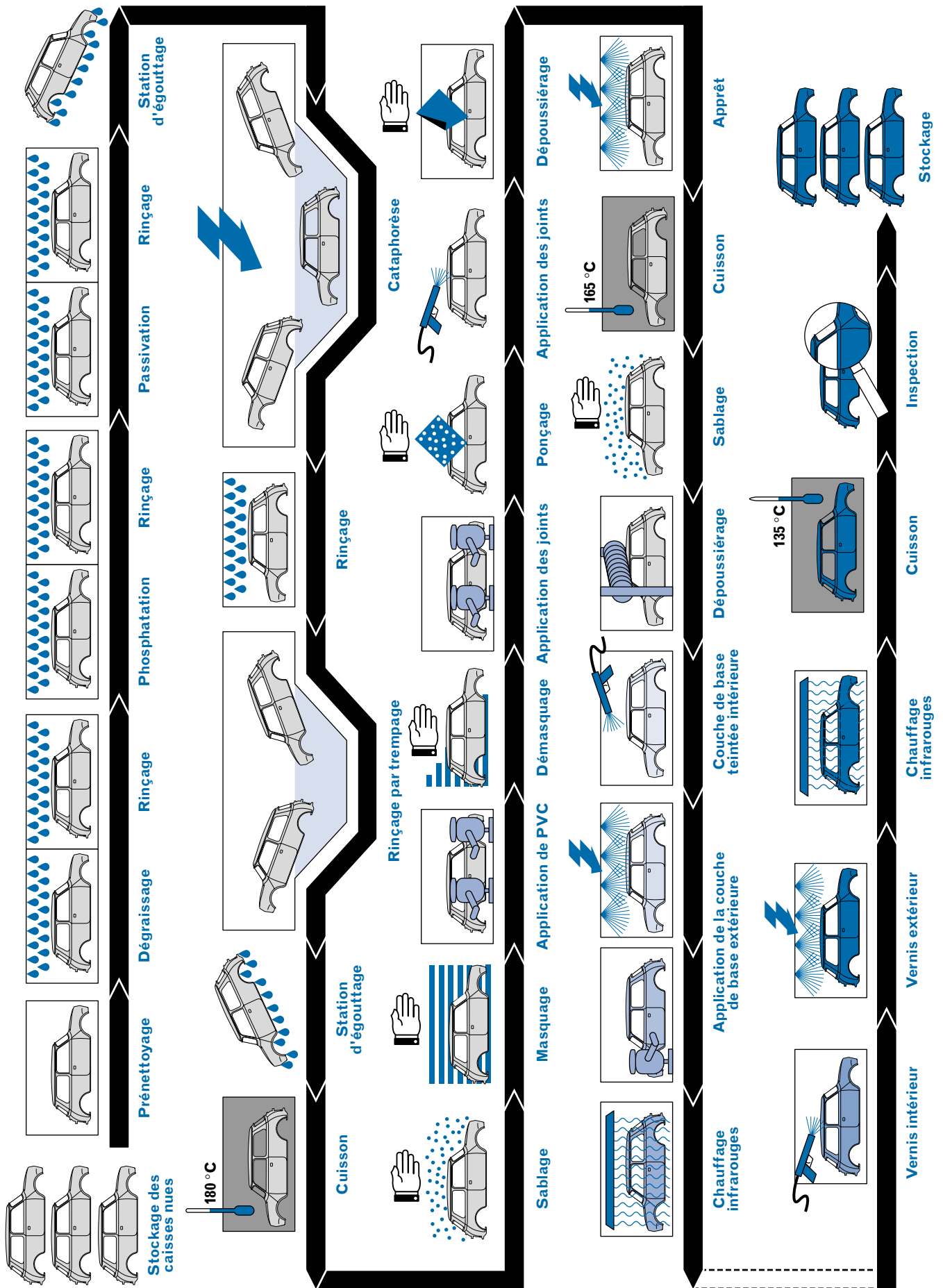
substances rejetées à une moyenne de 6 kg par véhicule de tourisme (ou 90 g par m² de surface peinte). Ceci devrait conduire, dès 1999, à une réduction de 40 % des émissions de COV pour l'ensemble des sites automobiles, par rapport à 1988 [1].

Cet objectif implique des aménagements technologiques lourds ou le recours à des produits contenant moins de solvants :

- peintures à haut extrait sec,
- peintures en phase aqueuse,
- peintures à diluants réactifs,
- peintures en poudre.

(1) Programme national de lutte contre la pollution photochimique, repris dans le Protocole de Genève en novembre 1991.

(2) La Directive n° 1999/13/CE du Conseil du 11 mars 1999, relative à la réduction des émissions de solvants organiques dans certaines activités et installations, est effectivement parue depuis la rédaction de l'étude. Elle a été publiée au Journal Officiel des Communautés Européennes du 29 mars 1999 (pp. L 85/1 - L 85/22). Son annexe I (pp. L 85/10 et suiv.) précise les types d'activités intéressés par la Directive, notamment, en ce qui concerne l'industrie automobile, les postes de travail en première monte et en réparation.



Ce sont dans les domaines des peintures en phase aqueuse et des peintures en poudre qu'ont été réalisés les principaux efforts de développement, car ces formulations conduisent à la réduction la plus importante des émissions de solvants sans changement radical de technologie de mise en œuvre.

Les peintures dites « à l'eau » étaient jusqu'ici largement employées dans le secteur du bâtiment et le grand public. Ce n'était pas le cas dans l'industrie, et encore moins la branche automobile, pour laquelle les producteurs de peintures ont dû investir massivement, afin de développer des produits moins polluants répondant à des contraintes techniques (résistance à la corrosion, solidité), économiques et esthétiques bien spécifiques ; ceci a conduit à une profonde modification des gammes proposées [2].

Nous avons voulu anticiper et suivre l'arrivée, dans le domaine automobile, de ces nouvelles gammes de peintures, pour être à même de répondre aux interrogations que fait généralement naître chez les utilisateurs, les médecins du travail et les professionnels de la prévention l'apparition d'une technologie ou d'un nouveau type de produits.

Notre travail a consisté à étudier systématiquement les peintures et leur mise en œuvre afin de pouvoir mettre en évidence les éventuels risques d'exposition des peintres.

Connaissant mieux les produits, nous pourrions répondre aux questions posées sur leurs compositions. Les fiches de données de sécurité, dans lesquelles les substances potentiellement sensibilisantes et allergisantes n'apparaissent que très rarement, n'en donnent souvent qu'une idée trop succincte.

1. Étapes et contraintes dans l'application d'une peinture automobile

1.1. Processus de peinture en première monte (construction automobile)

La peinture d'une automobile est constituée d'au moins 4 couches (fig. 1). Les principales étapes de la mise en peinture d'une automobile sont schématiquement représentées sur la figure 2. L'application de produits en phase aqueuse a lieu dans l'atelier des laques (ou couches de base).

Le passage aux produits en phase aqueuse est quasi impossible à partir d'une installation ancienne et doit être prévu dès la conception des ateliers afin d'intégrer toutes les contraintes :

- de corrosion : toutes les installations doivent être en acier inoxydable de haute qualité ;
- d'hygrométrie : un poste de traitement de l'air, coûteux, permet de respecter les conditions strictes d'hygrométrie (55 à 70 % HR dans les cabines) ;
- de pollution : les peintures en phase aqueuse sont très sensibles aux salissures et exigent des conditions de propreté et de nettoyage rigoureuses. Un poste de traitement de l'eau est également à prévoir ;
- du comportement de la peinture :
 - une extrême rigueur est obligatoire pour le réglage de la vitesse de rotation et du positionnement des systèmes de distribution de la peinture et de la courbe de cuisson (sous peine de sanctions immédiates sur la qualité du revêtement) ;
 - la caisse automobile doit être chauffée à 70 °C pendant quelques minutes (éva-

poration de l'eau) puis refroidie afin que le vernis final solvanté soit appliqué sur la carrosserie froide (sous peine de graves défauts d'aspect).

La chaîne doit donc être allongée de 40 à 45 m.

Malgré les avantages financiers retirés de :

- l'inflammabilité des peintures (baisse des primes d'assurances),
- l'inutilité d'une préparation des peintures (produits prêts à l'emploi),
- la réduction considérable des émissions,

l'utilisation des produits en phase aqueuse reste d'environ 20 % plus coûteuse que l'utilisation des peintures solvantées classiques.

1.2. Processus de peinture en réparation

Les carrossiers seront également concernés par les futures mesures réglementaires européennes et les fabricants leur proposent désormais des systèmes hydrodiluable ou hydrosolubles qui répondent (à prix concurrentiels !) aux exigences spécifiques suivantes :

- non-sensibilité aux conditions climatiques,
- possibilité d'utilisation dans les installations classiques d'un atelier actuel sans modifications de la cabine et du temps nécessaire à une réparation.

Des gammes complètes de produits nouveaux existent pour toutes les phases de processus de réparation :

- nettoyage et dégraissage au chiffon des surfaces à repeindre,
- application de la peinture,
- nettoyage du matériel.

Fig. 1. Les différentes couches appliquées en peinture automobile -
The different coats applied in automobile painting

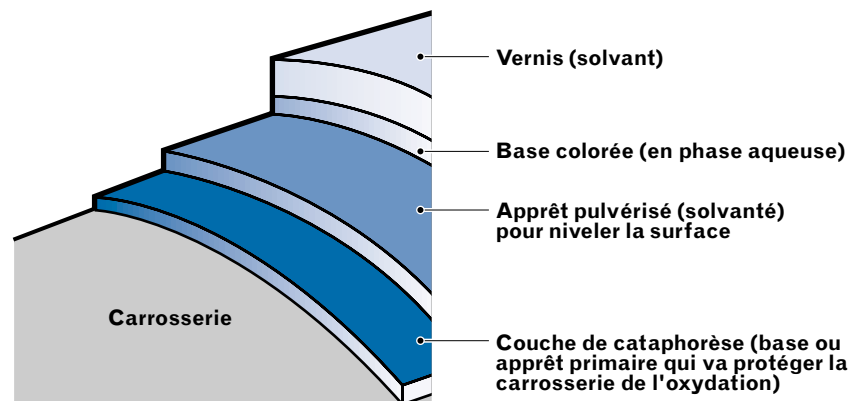


Fig. 2. Principales étapes de la mise en peinture d'une automobile -
Main stages in the painting of an automobile

L'apprêt et la teinte de base sont des produits « à l'eau » et correspondent à des formules de mélanges à reconstituer in situ ; l'ordre d'introduction des différents constituants étant très important pour faciliter le mélange co-solvants/composés aqueux.

2. Déroulement de l'étude

Des contacts ont été pris avec :

- les fabricants et formulateurs de ce type de produits,
- les utilisateurs : constructeurs automobiles ou réparateurs.

Jusqu'au début de l'année 1997, nous n'avons pu obtenir que très peu de renseignements, sinon sous la forme de documents commerciaux ou de quelques fiches de composition et de données de sécurité de la part des fournisseurs de peintures.

Les services Prévention des CRAM ont participé à l'étude en nous fournissant une trentaine d'échantillons, prélevés tant chez les constructeurs (première monte) que chez les réparateurs.

La procédure analytique habituellement employée au laboratoire a dû être modifiée pour être applicable à des formulations nouvelles et surtout à des résines auxquelles nous n'étions pas habitués (et qui réagissaient tout à fait différemment aux extractions, mises en solution...).

L'analyse systématique des produits, la rencontre avec des utilisateurs, et la visite des installations de mise en œuvre nous permettent d'évaluer les risques générés par cette nouvelle technologie.

3. Protocole analytique et résultats

Le protocole analytique suivi est schématisé sur la *figure 3* et le *tableau I*.

Les résultats des analyses effectuées en suivant le protocole décrit sont donnés dans le *tableau II* et l'*encadré 1*.

Fig. 3. Protocole d'analyse des échantillons de peintures en phase aqueuse -
Main stages in the painting of an automobile

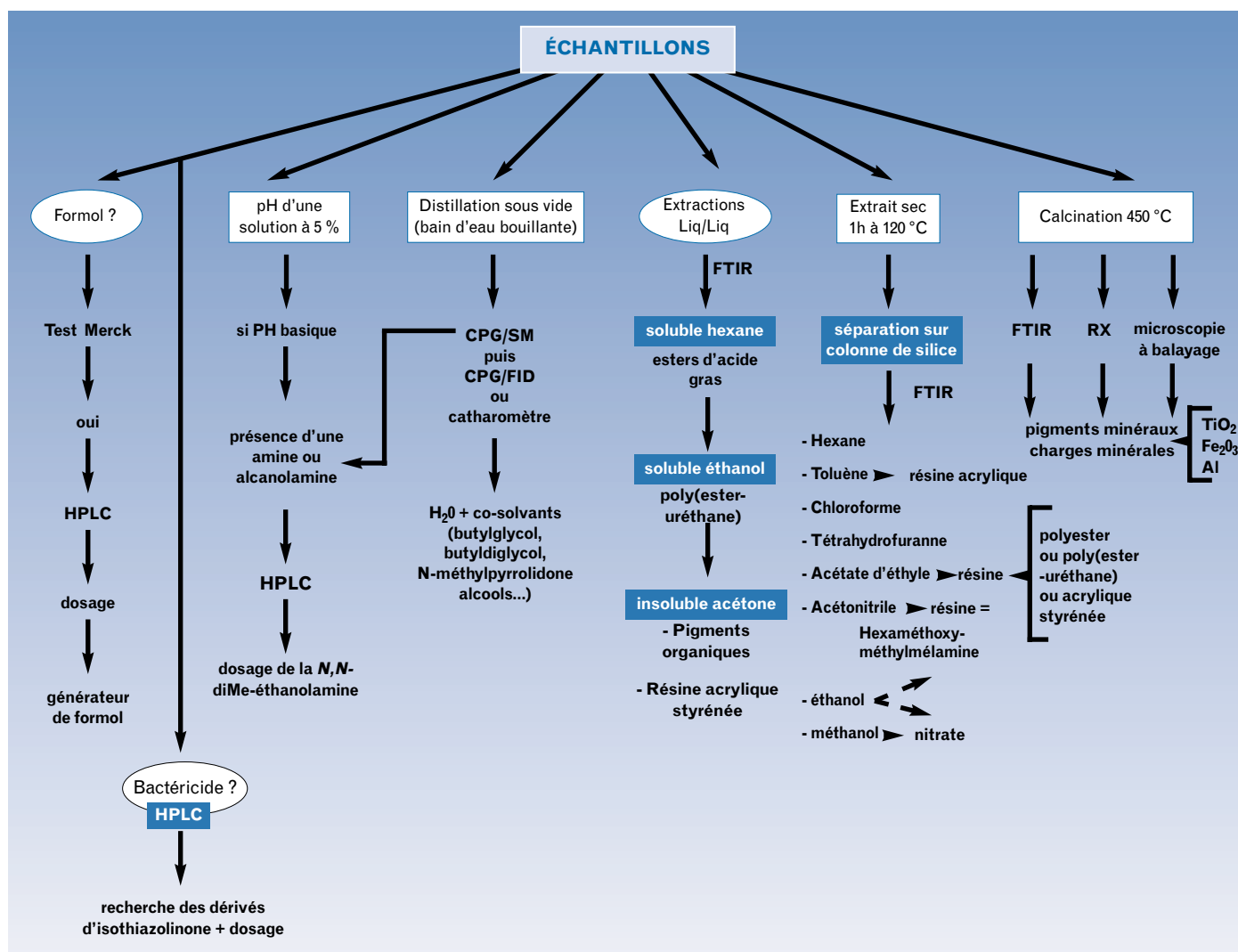


TABLEAU I

CONDITIONS ANALYTIQUES DE L'ÉTUDE -
ANALYTICAL CONDITIONS OF STUDY

| | | |
|--|---|--|
| FTIR | Spectrométrie infra-rouge à transformée de Fourier | <ul style="list-style-type: none"> ● Spectrophotomètre : Nicolet 710 Résolution = 4 cm⁻¹ Gamme de longueurs d'onde = 2 600 à 15 200 nm |
| CPG/SM | Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse | <ul style="list-style-type: none"> ● Chromatographe : Delsi DI200, équipé d'un injecteur split-splitless couplé à un spectromètre NERMAG R10-10T quadripôle (mode : impact électronique à 70 ev) ● Conditions CPG : <ul style="list-style-type: none"> - colonne capillaire : CP Wax (50 m x 0,32 mm) - programmation de température = 60 °C (3 min) puis 8 °C/min jusqu'à 200 °C - T° injecteur = 220 °C - gaz vecteur : hélium |
| CPG/FID ou CPG/catharomètre | Chromatographie en phase gazeuse, détection par ionisation de flamme ou catharomètre | <ul style="list-style-type: none"> ● Différentes colonnes capillaires, plusieurs conditions de températures (four, injecteur, détecteur), choisies pour que la séparation et le dosage des composés présents dans les distillats de peinture, soient possibles. |
| CPG/TEA | Chromatographie en phase gazeuse, détection par chimiluminescence (Thermal Energy Analyser) | <ul style="list-style-type: none"> ● Pour la recherche et le dosage des nitrosamines : <ul style="list-style-type: none"> - chromatographe HP5890 équipé d'un injecteur splitless - colonne Chrompack CP Wax 52 CB (30m x 0,53 mm) - T° injecteur = 175 °C - programmation du four = <ul style="list-style-type: none"> 70 °C (0,5 min) 70 - 115 °C (45 °C/min) 115 - 150 °C (12 °C/min) 150 °C (2 min) - gaz vecteur : hélium - détecteur : TEA en mode « Nitroso » - débit d'ozone = 5 ml/min - vide < 0,2 mm Hg |
| HPLC | Chromatographie en phase liquide haute performance | <ul style="list-style-type: none"> ● Chaîne HPLC composée : <ul style="list-style-type: none"> - d'une pompe - d'une colonne - d'un détecteur (UV ou conductimètre) - d'un enregistreur/intégrateur ● Pour la recherche et le dosage du formol ou des générateurs de formol : <ul style="list-style-type: none"> - colonne : Ultrabase C₁₈ - 5 µm (25 cm x 4,6 mm) - éluant : acétonitrile/eau (60/40) - débit = 1 ml/min - détecteur UV (λ = 330 nm) - dérivation par la DNPH et analyse du dérivé formé ● Pour la recherche et le dosage des éthanolamines : <ul style="list-style-type: none"> - détecteur conductimétrique - colonne : Altech Universal Cation 7 µm (10 cm x 4,6 mm) - éluant : eau + 1% H₃PO₄ - débit = 1,1 ml/min - conductivité = 1200 µS ● Pour la recherche et le dosage des isothiazolones : <ul style="list-style-type: none"> - colonne : Kromasil C₁₈ - 5 µm, 25 cm x 4,6 mm) - éluant : acétonitrile/eau (20/80) - débit = 1 ml/min - détecteur UV (λ = 270 ou 320 nm) |



TABLEAU II

RÉSULTATS DES ANALYSES EFFECTUÉES SUR LES ÉCHANTILLONS DE PEINTURES EN PHASE AQUEUSE -
WATER-BASED PAINT SAMPLE ANALYSIS RESULTS

| Fabricant | Gamme | Echantillon | Composition de l'extrait sec | Composition du distillat | % du distillat | pH d'une solution à 5 % |
|-----------|-------|-----------------------------------|--|---|----------------|-------------------------|
| A | A1 | Teinte de base (blanche) | Copolymère méthacrylate-acrylate Hexaméthoxymélatamine TiO ₂ | Eau Butylglycol (alcools,...) | 75 % | 8,98 |
| | | Teinte de base (noire) | Copolymère acrylique styréné Hexaméthoxymélatamine NaNO ₃ , lithopone (BaSO ₄ + ZnS) Traces d'huile paraffine, esters d'acide gras | Eau (> 95 %) Butylglycol (1,1 %) <i>n</i> -Bu-OH + Et-OH Diméthylaminoéthanol (0,37 %) Générateur de formol (0,03 %) | 66 % | 8,75 |
| | | Additif | 0 % | Diacétone-alcool (94,4 %) (Acétone, méthylpenténone) (Toluène, eau) | 100 % | 4,38 |
| | | Activateur | Copolymère acrylique styréné Esters d'acide gras, nitrate, silice amorphe Tensio-actif : alkylphénol polyoxyéthyléné | Eau (92 %) <i>n</i> -Méthylpyrrolidone (+ acétone) Butylglycol (2,8 %) <i>N,N</i> -Diéthyléthanimine Traces d'octylisothiazolone? | 66 % | 8,95 |
| | | Diluant | 0 % | Eau (> 95 %) (Acétone) Butylglycol (2,3 %) | 100 % | 6,1 |
| B | B1 | Base Coat Effekt-additiv (argent) | Résine poly(ester-uréthane) Mica, TiO ₂ | Eau (87 %) <i>n</i> -Bu-OH (+ NMP, éthylglycol) Butylglycol (6 %) Diméthylaminopropanol Traces d'octylisothiazolone ? Générateur de formol (10 ⁻⁴ %) | 75 % | 8,12 |
| C | C1 | Base (rouge) | Résine poly(ester-uréthane) | Eau (86 %) Butylglycol (10,1 %) Diméthylaminoéthanol (0,40 %) (+ Acétone, MEK, alcools) | 79 % | 8,35 |
| | | Mishlack | Résine poly(ester-uréthane) Résine polyéther (majoritaire) | Eau (99 %) (MEK, MIBK, acétone, BG) Diméthylaminoéthanol (0,79 %) | 76 % | 8,93 |
| | | Incolore de mélange | Talc, silicate de Mg Silice amorphe Polypropylèneglycol | Eau (Traces de 1,2-propanediol) Benzisothiazolone (0,03 %) | 98 % | 9,9 |
| | | Base (noire) | Résine poly(ester-uréthane) Noir de carbone Esters d'acide gras | Butylglycol (66,3 %) 2-Butanol (32 %) (MEK, acétone) | 61 % | 7,76 |
| | | Base (rouge grenat) | Résine poly(ester-uréthane) BaSO ₄ Pigment rouge = (aminoanthraquinone) | Butylglycol (71,4 %) 2-Butanol (19,1 %) 1-Butanol | 47 % | 7,8 |
| | | Diluant | 0 % | Eau (100 % !) | - | 5,9 |
| D | D1 | (bleue) | Résine poly(ester-uréthane) | Eau <i>n</i> -Butanol (+ NMP) Butylglycol (+ éthylglycol) Diméthylaminoéthanol (0,38 %) Traces d'octylisothiazolone ? | 78 % | 8,13 |
| | | (bleue) | Résine poly(ester-uréthane) | Eau (> 95 %) (<i>n</i> -Butanol, acétone, méthoxypropanol) Butylglycol <i>N</i> -Méthylpyrrolidone (< 1 %) Diméthylaminoéthanol (0,35 %) Générateur de formol (10 ⁻⁴ %) | 71 % | 8,15 |

| Fabricant | Gamme | Échantillon | Composition de l'extrait sec | Composition du distillat | % du distillat | pH d'une solution à 5% |
|---------------------|------------------|--|---|--|----------------|------------------------|
| D (suite) | D1 | Nettoyant de surface (avant projection peinture hydro) | 0 % | Eau (90 %) Isopropanol Dérivés du dipropylène glycol (< 1 %) Générateur de formol (10 ⁻⁴ %) | 100 % | 6,8 |
| | | Base à revernir hydro (rouge rouille) | Résine poly(ester-uréthane) Fe ₂ O ₃ Un nitrate (Esters d'acide gras) | Eau (90%) n-Butanol + NMP Butylglycol (5,2 %) Diméthylaminoéthanol (0,56 %) | 79 % | 8 |
| | | Base à revernir hydro (bleue) | Résine poly(ester-uréthane) Pigment organique bleu (= indanthrone) | Eau (92,3 %) n-Butanol + NMP Butylglycol (3,8 %) Diméthylaminoéthanol (0,20 %) Générateur de formol (10 ⁻⁴ %) | 79 % | 7,9 |
| | | Nettoyant de surface (= diluant des peintures hydro) | 0 % | Eau (100 % !) | - | 6,3 |
| | | Diluant | 0 % | Acétate de n-butyle(71 %) Acétate de butylglycol(10,1 %) Acétate de méthoxybutyle(18,9 %) | 100 % | / |
| | | Laque HS rapide (pour couvrir les hydros) | Résine acrylique Terre de Sienne (Oxydes de Fe, Mn + CaCO ₃) | Hydrocarbures aromatiques(C ₈ ...) Acétate de n-butyle Butanol (n-, t-, s-) (Méthoxyacétoxypropane + autres) | 33 % | / |
| | | Diluant | 0 % | Eau (100% !) | | 6,1 |
| D | D2 | Base hydrosoluble rouge | Copolymère (ester-uréthane) Hexaméthoxyméthylmélamine Pigment organique rouge + TiO ₂ | Eau (86 %) Butylglycol (8,4 %) NMP ,alcools, (hydrocarbures en C ₁₂) (Méthoxypropoxypropanol) Diméthylaminoéthanol (0,54%) Générateur de formol (0,3%) | 70 % | 8,8 |
| | | Base hydrosoluble gris quartz | Copolymère polyester(téré- et isophtalique) Copolymère acrylique styréné Hexaméthoxymélamine Paillettes d'aluminium | Eau (85 %) Butylglycol (10,2 %) Butyldiglycol (1,7 %),NMP Alcools Diméthylaminoéthanol (0,53 %) Générateur de formol (0,34 %) | 77 % | 8,4 |
| E | Pour wagons SNCF | Peinture hydrosoluble (noire) | Résine mélamine-formol Résine polyester (à base de néopentylglycol-triméthylolpropane et d'acide tétrahydrophthalique) Esters d'acide gras, talc, CaCO ₃ | Eau (36 %) Butylglycol (15,4 %) 1-Méthoxy-2-propanol (13,1 %) Butanols, isopropanol + (MEK, méthanol) Diméthylaminoéthanol (2,50 %) Générateur de formol (0,85 %) | 50 % | 8,87 |
| | | Apprêt hydrodiluable (gris) | Copolymère acrylique styréné Copolymère polyester(téré- et isophtalique) Charges = talc, TiO ₂ , Zincite (ZnO), sulfate de sodium | Eau (91 %) Butylglycol (3,1 %) 1-Butoxy-2-propanol (2,7 %) 2-Butanol,éthylidiglycol Générateur de formol (10 ⁻³ %) 4-Nitrosomorpholine (0,23 %) | 62 % | 8,35 |
| F | F1 | Base hydrosoluble bleu impérial | Résine acrylique Copolymère acrylique styréné Hexaméthoxyméthylmélamine Fe ₂ O ₃ , pigment organique bleu, nitrate, TiO ₂ | Eau (88 %) Butylglycol (5,4 %) Alcools, NMP Éthers de propylène glycol (< 1 %) Éthers de dipropylène glycol (4 %) Diméthylaminoéthanol (0,68 %) Générateur de formol (0,36 %) | 56 % | 8,9 |
| G | | Solvant de rinçage (= diluant) | 0 % | Eau (75 %) Butylglycol (24,7 %) Diméthylaminoéthanol (0,56 %) | 100 % | 10 |



ENCADRÉ 1

Les peintures hydrosolubles ou hydrodiluable actuellement utilisées ont des compositions du type :

CONSTITUANTS

- Liant
- Pigments
- Charges
- Eau
- Solvants (= co-solvants ou agents de coalescence)
- Amine de neutralisation
- Additifs, dont agents de neutralisation

Les carrossiers reconstituent les mélanges au moment de l'application (selon une procédure spécifique à chaque gamme et à chaque teinte)

Les constructeurs utilisent des produits finis, le liant présentant une stabilité en mélange suffisante dans des conditions habituelles de stockage

Commentaires sur les résultats d'analyses (cf. encadré 1)

Les liants

Les résines mises en évidence par l'analyse sont de trois types :

- Résine poly(ester-uréthane),
- Résine acrylique ou acrylique styrénée,
- Résine polyester,

Ainsi qu'une résine mélamine-formol pour une peinture destinée aux wagons SNCF.

Ce que nous appelons poly(ester-uréthane) est un polyuréthane synthétisé à partir d'un polyester déjà en phase aqueuse (auto-émulsionnable ou dispersé par un moyen mécanique) et d'un polyisocyanate modifié.

L'isocyanate est du type aliphatique (absence de bandes fortes dans l'infrarouge à 1600 cm⁻¹), c'est-à-dire HDI et IPDI, beaucoup moins réactifs que leurs homologues aromatiques (MDI, TDI), qui ne supporteraient pas la présence d'eau.

Le caractère aromatique apparaît toutefois sur le spectre infrarouge, apporté par le polyester (à base d'acide *o*-, *m*-, ou *p*-phatique par exemple).

Une co-résine, l'hexaméthoxymélamine (fig. 4), est également présente dans plusieurs formulations, car étant elle-même totalement soluble dans l'eau, elle améliore la solubilité des autres résines [5].

Les solvants

Des alcools (butanol, iso-propanol...) et des éthers de glycol (butylglycol, le plus

souvent, et des éthers de propylène glycol) jouent le rôle de co-solvant destiné à assurer :

- la miscibilité entre la résine organique et l'eau,

- la stabilité au stockage ;
- le comportement technique.

(par action sur :
- la viscosité,
- la rhéologie,
- le mouillage et
- l'évolution du pH).

Le butylglycol se retrouve dans tous les produits analysés (en dehors des diluants ne contenant que de l'eau !), et ce jusqu'à une concentration égale à 40 % du produit total (2 à 40 %).

Les amines de neutralisation

L'amine retrouvée dans presque 100 % des échantillons analysés est une alcanolamine : la diméthyléthanolamine, dont la teneur est en moyenne de 0,5 % (0,2 à 0,8 %).

Les amines de neutralisation apportent aux peintures une meilleure aptitude à la dilution dans l'eau et une meilleure stabi-

lité au stockage, à la fois par réaction de salfication et grâce à son rôle de solvant auxiliaire.

Les pigments et charges

Alors que la nature du liant est à l'origine de la différence essentielle entre les peintures à solvants et les peintures à l'eau, il n'en est pas de même des pigments et des matières de charge. Les mêmes produits sont utilisés dans les deux cas.

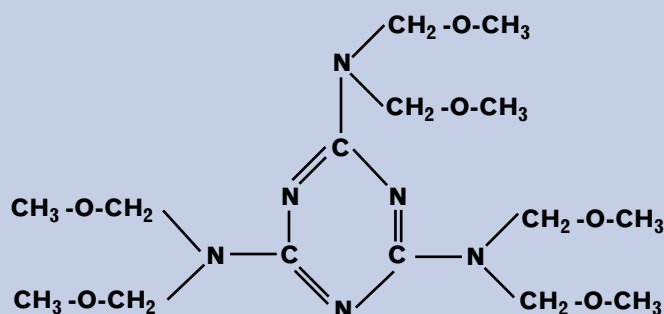
Les biocides

En milieu aqueux, les micro-organismes représentent un danger permanent pour la peinture elle-même et l'ajout d'agents conservateurs reste nécessaire.

Ce sont :

- des générateurs de formol (concentrations 0,0001 % à 0,04 %),
- des dérivés d'isothiazolinone (dont benzisothiazolinone : 0,03 %).

Fig. 4. Formule de l'hexaméthoxymélamine - Formula of hexamethoxymelamine



Conclusions et recommandations

Au vu des compositions des produits

Le passage des peintures solvantées aux peintures en phase aqueuse est non seulement un facteur essentiel de réduction de la pollution de l'environnement (dans la mesure où le traitement des eaux n'est pas négligé), mais il constitue assurément un progrès notable en matière de risques pour l'utilisateur :

- risques incendie/explosion supprimés, du fait de la substitution de solvants volatils (tous plus ou moins facilement inflammables) par de l'eau,
- risques dus à l'inhalation de solvants organiques diminués, puisque les quantités mises en jeu s'avèrent bien inférieures.

Les peintures en phase aqueuse ne sont cependant pas inoffensives, contrairement à ce que le terme « peintures à l'eau » pourrait laisser supposer à l'utilisateur non informé des compositions exactes de ce type de produits.

En dehors de leur toxicité non négligeable en cas d'inhalation [8 à 10], le butylglycol et la *N,N*-diméthyléthanolamine sont facilement absorbés par la peau. L'absorption percutanée représenterait d'ailleurs, pour certains auteurs, la voie prépondérante de l'absorption totale du butylglycol en cas d'exposition à la vapeur seule [11].

Par ailleurs, la *N*-méthylpyrrolidone, quoiqu'en concentration toujours faible ($\leq 3,5$ %), a pour caractéristique de faciliter la pénétration percutanée des autres solvants et la présence de benzisothiazolinone peut être à l'origine de réactions de sensibilisation cutanée [12, 13].

D'autre part, alertés par certains articles [9, 16] signalant que la *N,N*-diméthyléthanolamine pouvait être nitrosée, dans certaines conditions et en présence de nitrites, nous avons effectué une recherche de *N*-nitrosométhyléthanolamine dans quelques échantillons (choisis pour leur teneur élevée en éthanolamine) : la présence de cette nitrosamine a ainsi été mise en évidence dans la peinture hydrosoluble noire des wagons SNCF à raison de 43 ppb (au minimum). Il est à noter également, pour ce produit, une concentration élevée en générateur de formol (0,85 %).

Pour ce qui concerne l'apprêt hydrodiluable gris pour wagons SNCF, la présence de 4-nitrosomorpholine (0,23 % de la phase volatile) a pu être expliquée : le mélange de nitrite, d'eau et d'un additif contenant du benzoate de morpholinium a conduit assez logiquement à la nitrosamine retrouvée, ce que le formulateur n'avait pas envisagé.

Au vu des conditions d'utilisation des produits

La transition de l'utilisation de peintures solvantées à celle de peintures en phase aqueuse s'inscrit toujours dans le cadre de nouvelles installations et de la formation spécifique des peintres. Ainsi, l'acquisition de nouveaux procédés et habitudes de travail conduit parallèlement à la mise en place de meilleures conditions d'hygiène et de sécurité.

Les observations que nous avons pu faire en visitant deux sites de construction

(propreté des installations, du matériel, des combinaisons des peintres...) prouvent en effet que les réglages et les gestes professionnels ont été rigoureusement étudiés, l'aérosol bien maîtrisé et les pertes de produits minimisées.

En conclusion, et pour tenir compte de tous ces paramètres, des recommandations sont à faire concernant la protection cutanée :

le port de gants (par exemple, en caoutchouc butyle) et de combinaison lors de l'utilisation de ces peintures en phase aqueuse, nous paraît indispensable.

En ce qui concerne le masque que les peintres portent encore aujourd'hui, des campagnes de prélèvement visant à déterminer les concentrations atmosphériques effectivement générées dans les cabines de peinture en butylglycol, aminoalcools, nitrosamines correspondantes, permettraient d'en reconsidérer l'utilité.

Article reçu en février 1999, accepté en mai 1999 ■

BIBLIOGRAPHIE

- BOUTON J.P.** (ministère de l'Environnement) - Les évolutions réglementaires. In : *Symposium Exxon Chemical-France : « les évolutions en matière de protection de l'environnement et utilisation des fluides techniques »*. Paris, 24 nov. 1997.
- Les producteurs reprennent des couleurs. Peintures et encres.** *Information Chimie*, sept. 1995, 371, pp. 77-83.
- VILNAT M.** - La peinture à l'eau arrive dans l'automobile. *L'usine Nouvelle*, févr. 1994, 2444, pp. 50-51.
- Circulaire n° 95-80 du 3 juillet 1995 relative à la réduction des émissions de solvants à l'atmosphère lors de l'application de peinture aux carrosseries dans l'industrie automobile (Non parue au Journal Officiel).** Paris, Ministère de l'Environnement, Direction de la prévention des pollutions et des risques.
- DÖREN, FREITAG, STOYE** - Peintures en phase aqueuse. *Levallois-Perret, La Librairie des Traitements de Surface*, 1996, 181 p. (Traduit et adapté de l'allemand par J.C. GRUNINGER et coll., Technische Akademie Wuppertal Verlag TÜV Rheinland. Galvano Organo (éd.).)
- DECOOL M.** - Application des laques hydrodilubles dans l'automobile. L'exemple du nouvel atelier peinture PSA à Poissy. In : *Séminaire Euroforum « Peintures industrielles et nouvelles technologies »*. Paris, 27-28 janv. 1998.
- PERSYN A., ALLEHAUX J.C.** - Les peintures de réparation automobile : hydrodiluable ou haut extrait sec ? In : *Séminaire Euroforum « Peintures industrielles et nouvelles technologies »*. Paris, 27-28 janv. 1998.
- BALLANTYNE B., LEUNG H.W.** - Acute toxicity and primary irritancy of alkylalkanolamines. *Veterinary and Human Toxicology*, 38, 6, pp. 422-426.
- 2-diméthylaminoéthanol.** In : *Base de données CHEMINFO. Hamilton, Canadian Center for Occupational Health and Safety*, mai 1998.
- La famille « éthers de glycol ».** *Travail et Sécurité*, févr. 1998, 569, pp. 48-51.
- JOHANSON G., BOMAN A.** - Percutaneous absorption of 2-butoxyéthanol vapor in human subjects. *British Journal of Industrial Medicine*, 1991, 48, pp. 788-792.
- SANZ-GALLEN P., PLANAS J., MARTINEZ P., GIMENEZ-ARNAU J.M.** - Allergic contact dermatitis due to 1,2-benzisothiazolin-3-one in paint manufacture. *Contact Dermatitis*, 1992, 27, 4, pp. 271-272.
- DIAS M., LAMARAO P., VALE T.** - Occupational contact allergy to 1,2-benzisothiazolin-3-one in the manufacture of air fresheners. *Contact Dermatitis*, 1992, 27, 3, pp. 205-207.
- WIESLANDER G., NORBÄCK D., EDLING C.** - Occupational exposure to water-based paint and symptoms from the skin and eyes. *Occupational and Environmental Medicine*, 1994, 51, pp. 181-186.
- ULFVARSON U., ALEXANDERSSON R., DAHLQUIST M., EKHOLOM U., BERGSTRÖM B., SCULLMAN J.** - Temporary health effects from exposure to water-borne paints. *Scandinavian Journal of Work, Environment and Health*, 1992, 18, pp. 376-387.
- HANSEN M.K., LARSEN M., COHR K.H.** - Waterborne paints : a review of their chemistry and toxicology and the results of determinations made during their use. *Scandinavian Journal of Work, Environment and Health*, 1987, 13, pp. 473-485.

INSTITUT NATIONAL DE RECHERCHE ET DE SÉCURITÉ - 30, rue Olivier-Noyer, 75680 Paris cedex 14

Tiré à part de *Cahiers de notes documentaires - Hygiène et sécurité du travail*, 4^e trimestre 1999, n° 177 - ND 2115 - 1200 ex.
N° CPPAP 804/AD/PC/DC du 14-03-85. Directeur de la publication : J.-L. MARIÉ. ISSN 0007-9952 - ISBN 2-7389-0838-1