

# LES PEINTURES BIOSOURCÉES

M. CHERIA, L. KEFF, R. PRUNIAUX  
22/01/2020

Dans le but de produire des peintures plus responsables de l'environnement, dix-neuf peintures blanches mates ont été formulées sur la base d'une formule d'orientation d'ECOAT. Dans un premier temps, deux liants alkydes et deux alkydes modifiés polyuréthanes ont été étudiés dans des proportions différentes. Plusieurs optimisations ont ensuite été réalisées afin d'obtenir les dernières formules les plus optimisées contenant une combinaison de deux épaisissants et un agent matant.

## Contexte de l'étude

Les consommateurs privilégient, aujourd'hui, de plus en plus les produits qui respectent l'environnement. Les industriels s'engagent donc à développer des produits biosourcés afin de remplacer les produits organiques pétrosourcés. C'est dans ce contexte que les peintures biosourcées sont étudiées et formulées ici puisque celles-ci

constituent une alternative aux peintures classiques d'origine fossile.

Les labels NF Environnement [1] et Ecolabel [2] sont reconnus depuis des années pour leur engagement dans la réduction des impacts environnementaux des produits et des procédés de fabrication.

## Cahier des charges (CDC)

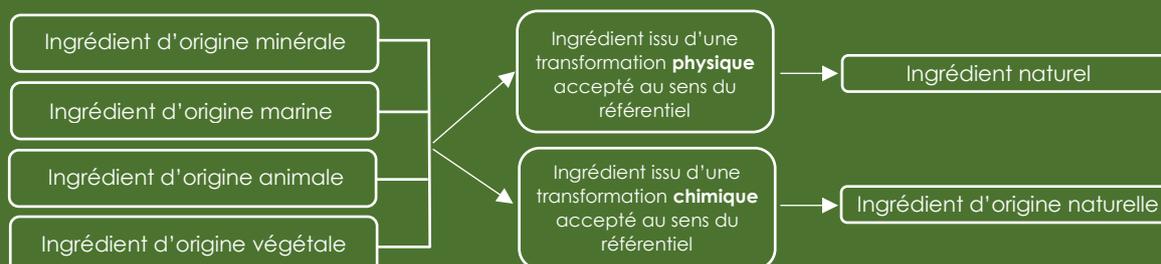
<b>Marché</b>	Peinture intérieure grand-public
<b>Supports</b>	Plâtre ou plaque de plâtre
<b>Applications</b>	Brosse ou rouleau
<b>Séchage</b>	Air ambiant ( $\leq 40$ min)
<b>Caractéristiques optiques</b>	Couleur blanche, mate (3-4 UB à 85°) et opaque ( $Y_{\text{noir}}/Y_{\text{blanc}} > 0,98$ ) à 200 $\mu\text{m}$
<b>Autres caractéristiques</b>	ES = 55 % Viscosité = 12 000 à 14 000 mPa.s (mobile 5, 20 RPM, 21,5°C) $\rho = 1,2 - 1,5 \text{ g/cm}^3$ Grammage = 16 - 20 mg/cm <sup>2</sup> Lessivabilité = perte de 20 - 50 $\mu\text{m}$ Pas de coulure jusqu'à 300 $\mu\text{m}$ Adhérence de la peinture : rupture support ou adhésive

Tableau 1 : CDC

« **Biosourcé** » signifie issu de la biomasse. La biomasse représente la matière organique d'origine végétale, animale, bactérienne ou fongique utilisable comme source d'énergie ou comme matières premières dans l'élaboration des peintures. La biomasse peut avoir été modifiée par des traitements physiques, chimiques ou biologiques (Norme EN 16575). Cependant, un produit biosourcé ne veut pas dire qu'il soit à 100% composé de produits issus de la biomasse. De nombreux produits ont plusieurs origines (minérale, végétale, animale ou fossile) pour combiner les avantages de chacun des constituants. [3]



Ecocert [4] distingue les ingrédients naturels des ingrédients d'origine naturelle :



## Matières premières

Une peinture est constituée de matières premières pouvant être répertoriées selon **4 grandes familles** : les liants, les pulvérulents (pigments et charges), les solvants et les additifs [5]. L'ensemble des matières premières de cette étude sera présenté ci-dessous.

Les différentes formulations sont en phase aqueuse afin de réduire les COV (Composés organiques volatils). **Ce solvant** permet d'ajuster la viscosité et d'optimiser la mise en œuvre afin de conserver une consistance satisfaisante.

**Les liants** assurent l'adhérence sur le support, la cohésion entre tous les composants de la peinture ainsi que la durabilité du film dans le temps. Deux liants alkydes (SECOIA 1400 à 95% biosourcé/INOKEM 1101 à 70% biosourcé) et deux liants alkydes polyuréthanes (SETAQUA 6006 à 25% biosourcé/INOKEM UR 3301 à 39% biosourcé) ont été étudiés. Le liant SETAQUA provient du fournisseur ALLNEX et les autres du fournisseur ECOAT. Ces résines de type polyester sont issues de la polycondensation entre un polyacide et un polyol en présence d'huiles. En théorie, pour les résines alkydes polyuréthanes, l'isocyanate réagit sur un OH de la résine alkyde, ce qui crée des fonctions uréthanes.

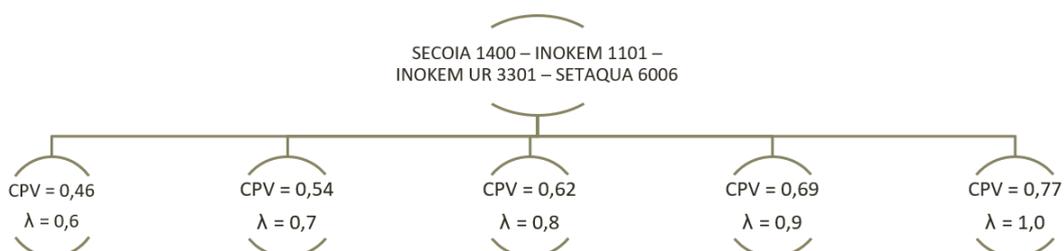
**Les additifs** de cette étude, ajoutés en petites quantités au sein des formules tels que l'antimousse (Foamaster 2335 – 95% biosourcé de BASF), le dispersant (Orotan

731 AER de DOW), le biocide (Acticide MBS de THOR), le siccatif (Borchi Oxycoat 110 de OMG) et enfin les épaississants (Satiagel MM 40 SB GR et Satiaxane CX2QD de CARGILL), permettent de modifier certaines propriétés de la peinture tout en améliorant sa stabilité.

**Les pulvérulents**, charges et pigments, sont insolubles dans leur milieu. Les pigments, comme le pigment blanc dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$  – Kronos 2360 de MONDO) ont un pouvoir opacifiant. Ce  $\text{TiO}_2$  a subi un procédé de fabrication au chlore et non au sulfate, ce qui réduit la quantité de déchets et le coût de la formulation. Les charges quant à elle jouent un rôle sur les caractéristiques mécaniques du film et permettent de diminuer le coût de revient de la formulation. Les charges utilisées sont le talc (Finntalc M15 de MONDO) qui contient des résidus de chlorite améliorant sa dispersion dans l'eau, et deux carbonates de calcium ( $\text{CaCO}_3$  – Mikhart 2 et Mikhart 5 de PROVENCAL). Combiner ces deux  $\text{CaCO}_3$  qui possèdent une granulométrie différente permet d'augmenter les performances et diminuer les coûts.

## Les différentes formulations

Les performances des 4 liants ont été étudiés avec une CPVC (Concentration Pigmentaire Volumique Critique) constante à 0,77, un extrait sec constant à 55% et des CPV (Concentration Pigmentaire Volumique) différentes, présentés ci-dessous :



λ (Concentration Pigmentaire Réduite) correspond au rapport entre CPV et CPVC.

## Recherche des liants performants

Dans un premier temps, les CPV 0,46, 0,54 et 0,62 ont été étudiées avec le SECOIA 1400 et le SETAQUA 6006 : formule 1 à 6. À l'aide des résultats de ces formules, les formulations 7 à 12, avec les liants INOKEM 1101 et INOKEM UR 3301 ont été optimisées avec une quantité supérieure d'antimousse et un nouvel épaississant : la gomme de Xanthane. Les quantités de ces deux additifs sont optimisées tout au long de l'étude en fonction des résultats obtenus.

Les tests de lessivabilité (NF EN ISO 11998), temps de séchage (norme interne) et adhérence (norme interne) ont permis de sélectionner les liants les plus performants.

L'adhérence a montré que les formules F1 à F12 adhèrent aux supports. Les résultats de la lessivabilité (Figure 1) montrent que les liants SECOIA 1400 et INOKEM 1101 sont les plus adaptés. En théorie, le liant alkyde modifié PU a une meilleure résistance à l'abrasion que le liant alkyde simple. Or en pratique, ce sont les liants alkydes simples qui sont les plus performants. C'est pour cela qu'ils ont été choisis lors des prochaines optimisations.

## Amélioration de la matité

Les formulations F1 à F12 présentent un problème de brillance. En effet les peintures sont trop brillantes et ne respectent pas la valeur cible du cahier des charges. Afin de ne pas rajouter une nouvelle matière première au sein des peintures (agent matant), des formules avec des CPV plus hautes soit 0,69 et 0,77 ont été réalisées : F13, F14 et F15. Ces peintures contiennent plus de pulvérisants que de liants ce qui diminue la brillance. Cependant, après application et lors du séchage, les films de peintures ont présenté des craquelures. La quantité de liant dans ces formulations n'est donc pas assez importante pour une réalisation correcte du film de peinture. Les résultats de ces formules ne seront donc pas présentés par la suite car ils ne sont pas exploitables.

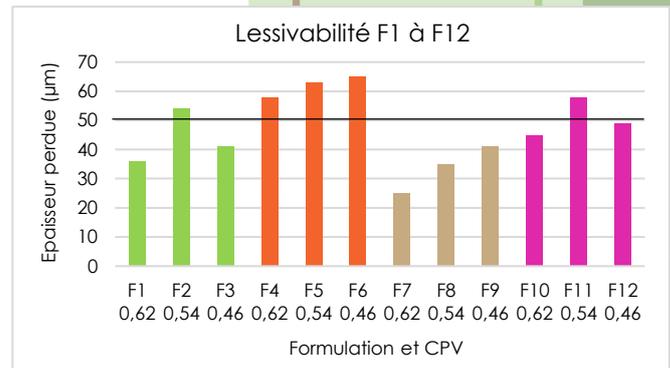


Figure 1 : Test lessivabilité F1 à F12

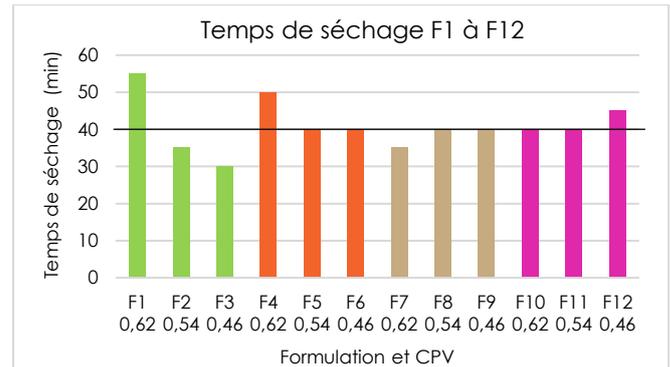


Figure 2 : Test temps de séchage



Le temps de séchage (Figure 2) confirme que ces deux liants sont bien les plus performants.

Un agent matant est donc nécessaire au sein des prochaines formulations. Concernant le choix de la CPV, elle a finalement été fixée à 0,62, car elle permet d'avoir une brillance moindre, une opacité correcte tout en formant un film lors du séchage.

Avec les liants les plus performants (SECOIA 1400 et INOKEM 1101) ainsi que la CPV de 0,62, quatre dernières formulations ont été réalisées : F16, F17, F18 et F19. Deux contiennent l'agent matant Ceraflour 928 (BYK) qui est une huile de ricin et les deux autres le Deogrip Micro A 2010 (KING INDUSTRIES) qui est une cire micronisée.

Les pourcentages de chaque matière première des dernières formules optimisées sont indiqués dans le tableau ci-dessous (Tableau 2). De plus, F16 et F17 peuvent être comparées à F1, et F18 et F19 à F7 qui sont les formules références puisqu'elles ont les CPV et les liants identiques.

Matières premières (%)	SECOIA 1400			INOKEM 1101		
	F1	F16	F17	F7	F18	F19
Liant	34,67	33,58	33,93	35,97	35,03	35,40
Eau	27,07	27,53	26,81	26,40	26,81	26,07
Satiagel MM 40 SB GR	0,35	0,45	0,45	0,35	0,45	0,45
Satiaxane CX2DQ		0,45	0,45	0,15	0,45	0,45
Kronos 2360	20,48	19,83	20,04	19,95	19,43	19,64
Mikhart 2	6,83	6,61	6,68	6,65	6,48	6,55
Mikhart 5	6,83	6,61	6,68	6,65	6,48	6,55
Finntalc M15	2,84	2,75	2,78	2,77	2,70	2,73
Orotan 731 AER	0,37	0,36	0,36	0,36	0,35	0,35
Foamaster 2335	0,25	0,50	0,50	0,40	0,50	0,50
Borchi Oxy-coat 1101	0,12	0,12	0,12	0,15	0,12	0,12
Acticide MBS	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20
Deogrip Micro A 2010			1,00			1,00
Ceraflour 928		1,00			1,00	
% biosourcé	97,50	96,62	96,60	88,48	87,79	87,68

Tableau 2 : Pourcentage des matières premières

## Présentation des résultats des quatre dernières formules

Les extraits secs (NF EN ISO 3251) ont été réalisés dans le but de vérifier si les peintures ont été correctement formulées. Ils s'étendent entre 54,3% et 55,6%, ce qui correspond à la valeur du CDC fixée à 55%. Les tests de coulures (ASTM D3730 D4400), masse volumique (NF EN ISO 2811-1), et temps de séchage (norme interne) sont tous conformes à nos valeurs du cahier des charges (Tableau 1).

Les peintures sont toutes blanches (NF EN ISO 11664-4, Illuminant C, Observateur 2°), avec une clarté similaire (Tableau 3).

	F16	F17	F18	F19
L*	96,3 ± 0,2	96,0 ± 0,1	95,7 ± 0,1	95,6 ± 0,2
a*	-1,1 ± 0,1	-1,1 ± 0,1	-0,8 ± 0,1	-0,8 ± 0,2
b*	1,5 ± 0,2	1,5 ± 0,1	-0,2 ± 0,1	-0,3 ± 0,1

Tableau 3 : Résultats L\*a\*b\*

Néanmoins le liant INOKEM 1101 apporte une neutralité chromatique plus important que le SECOIA 1400. Cette observation corode avec la couleur des deux liants.

En effet, le liant SECOIA 1400 est légèrement jaune alors que l'INOKEM 1101 est plus blanc.

En théorie, les peintures sont opaques lorsque le rapport Ynoir/Yblanc  $\geq 0,98$  (NF EN ISO 6504-1). Ici toutes les peintures sont opaques aux incertitudes près (Tableau 4). Il est possible de dire que le liant SECOIA 1400 amène davantage d'opacité que le liant INOKEM 1101.

F16	F17	F18	F19
0,99 ± 0,01	1,00 ± 0,01	0,97 ± 0,01	0,97 ± 0,01

Tableau 4 : Résultats opacité à 200 µm

Le test d'adhérence (norme interne par collage de plots) effectué sur les supports avec un grammage (norme interne) d'environ  $19 \pm 2$  mg/cm<sup>2</sup> confirme que la peinture n'est pas à l'origine de la rupture.

En effet, la rupture est soit une rupture support, soit adhésive.

## Grammage (norme interne)

Les formules précédentes ont montré un problème concernant les résultats du grammage dû au fait de la difficulté d'appliquer toujours la même épaisseur sur les supports avec le rouleau. Il est nécessaire d'avoir un grammage similaire pour l'ensemble des formules. Concernant cette étude, le test de grammage a seulement une influence sur le test de l'adhérence, puisque les autres tests sont réalisés sur des cartes de contraste à une épaisseur de 200 µm. Pour F16, F17, F18 et F19, le grammage est quasiment similaire (Figure 3).

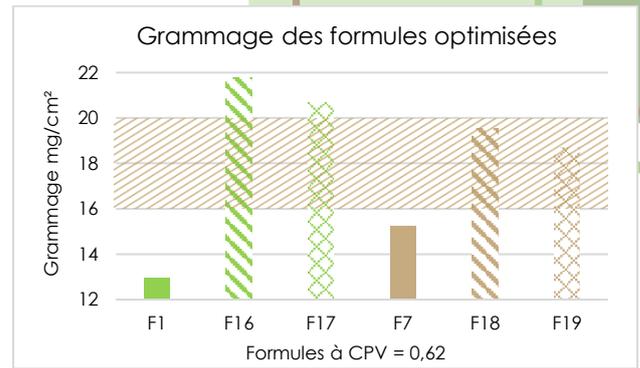


Figure 3 : Test grammage optimisation



## Brillance (NF EN ISO 2813)

L'agent matant CERAFLLOUR 928 permet de diminuer les unités de brillance de moitié, contrairement au DEOGRIP MICRO A 2010 (Figure 4). Le pouvoir matifiant de l'huile de ricin est donc plus important que celui de la cire micronisée, avec les liants choisis : le SECOIA 1400 et le INOKEM 1101. Visuellement, les peintures peuvent être considérées comme mates, même si la valeur de la brillance du cahier des charges (3-4 UB) n'est toujours pas atteinte. Ces liants étant peut-être trop brillants, une quantité supérieure d'agent matant peut être ajoutée.

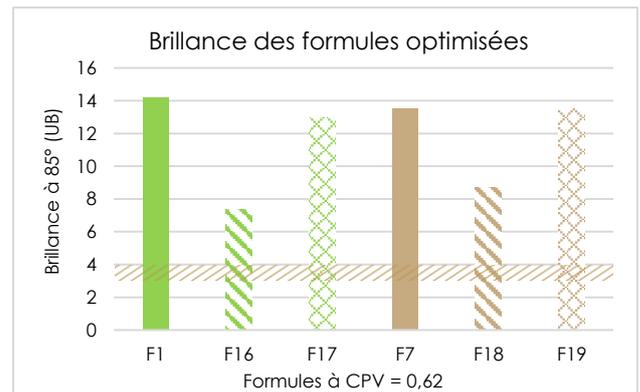


Figure 4 : Test brillance optimisation



## Viscosité (NF EN ISO 2884-1)

Les formules F1 et F7 contiennent une quantité inférieure d'épaississant comparées aux formules F16, F17, F18 et F19 (Tableau 2). Cet ajout a permis d'augmenter la viscosité des peintures (Figure 5) et ainsi améliorer l'application de celles-ci. En effet, les précédentes formulations étaient trop fluides, ce qui rendait difficile l'application.

Il est donc possible de dire que le couplage des gommés Carragénane et Xanthane à un pourcentage suffisant épaissit la peinture. De plus l'aspect final sur les supports est plus homogène avec un meilleur tendu.

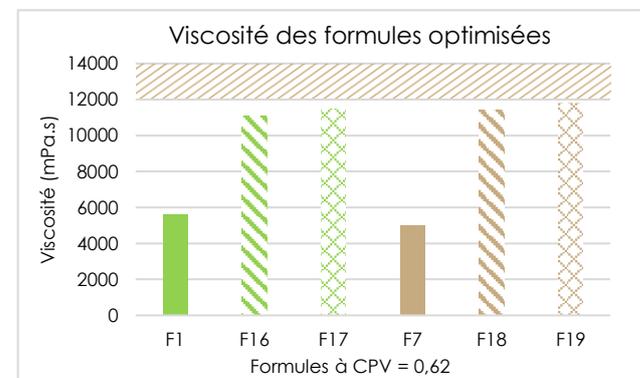
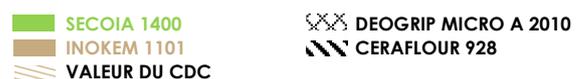


Figure 5 : Test viscosité optimisation

Paramètres : Mobile 5 à 20 RPM (21°C)



## Lessivabilité (NF EN ISO11 998)

Ce test évalue la résistance du film de peinture à des lavages répétés. Une peinture intérieure doit résister à l'abrasion humide puisque celle-ci peut être lessivée par le consommateur. Le CDC demande une perte d'épaisseur entre 20 et 50 µm. Suite à une erreur de manipulation, ce test a été réalisé correctement pour les formules 16 à 19. Ces nouveaux résultats montrent que l'épaisseur perdue pour ces nouvelles formules est très faible.

## Conclusion de l'étude

Cette étude a montré qu'il est aujourd'hui possible de formuler des peintures plus responsables de l'environnement. Face à la complexité de trouver des matières premières biosourcées, ces peintures restent encore en marge et en développement sur le marché des peintures. Ce secteur nécessite davantage de recherches afin d'arriver à remplacer totalement les peintures pétrochimiques.

Afin d'atteindre l'objectif de cette étude, c'est-à-dire formuler une peinture biosourcée répondant aux valeurs du cahier des charges, plusieurs optimisations ont été réalisées. Tout d'abord, les problèmes de bulles d'air et une viscosité trop faible ont été réglés respectivement avec une quantité supérieure d'antimousse et l'ajout d'un nouvel épaississant (Gomme de Xanthane). Ensuite, pour matifier les peintures, une augmentation de la CPV a été testée mais sans succès. En effet, la quantité du liant étant trop faible, le film de peinture ne s'est pas formé correctement.

## Bibliographie

- [1] NF Environnement. « Qualité et écologie ». Disponible sur : <<http://marque-nf.com/nf-environnement/>> (consulté le 10 décembre 2019).
- [2] Ecolabel. « Qu'est-ce qu'un Ecolabel ? ». Disponible sur : <<https://www.ecolabels.fr/>> (consulté le 10 décembre 2019).
- [3] J.BAUSSET, A.-S. HERVIEUX. « Les produits biosourcés en action pour le bâtiment ». Formule Verte, Avril 2016.
- [4] Ecocert. « Référentiel Ecocert Peintures – Peintures et produits de revêtement écologiques d'origine naturelle » 2011. Disponible sur : <<http://www.hotelseconews.com/IMG/pdf/Referentiel-peintures-et-produits-de-revetement-ecologiques-dorigine-naturelle.pdf>> (consulté le 7 mars 2019).
- [5] BROCK T., GROTEKLAES M., MISCHKE P. Manuel de technologie des peintures et vernis. Déville lès Rouen : Eurocol-Editions. 2000. 395 p.

C'est pour cette raison que deux agents matant ont été étudiés au sein des dernières formules. Enfin, pour conclure sur cette étude, il est possible de dire que la formulation 16 répond le mieux au cahier des charges. Elle adhère au support, tout en étant lessivable. Son application facile donne lieu à un bon rendu et donc un meilleur aspect final sur les supports. Cette peinture a un pourcentage de biosourcé qui s'élève à 96,62 %.

Ce pourcentage correspond aux ingrédients naturels et d'origine naturelle au sein de la peinture. Le pigment TiO<sub>2</sub> reste un sujet de recherche important. En effet, ce pigment est présent dans quasiment toutes les peintures et son remplacement s'avère assez difficile. Même si celui-ci est accepté au sens du référentiel comme étant un ingrédient d'origine naturelle issu de minerais, il subit un procédé de transformation chimique lourd. Une alternative plus verte permettrait à l'industrie des peintures d'avoir un impact moindre sur l'environnement.