



Carine LEFEVRE ⁽¹⁾

⁽¹⁾ Directrice Coatings Research Institute (CoRI),
Avenue Pierre Holoffe 21, 1342 Limelette, Belgique,
+32(0)475.384.923, lefevre.c@cori-coatings.be

La peinture un produit innovant et technologique... Et pourtant : une des plus vieilles technologies de notre histoire

Résumé

Depuis les temps les plus reculés, l'homme a utilisé la peinture pour perpétuer le souvenir de ce qu'il voyait. L'industrie de la peinture fait son apparition au milieu du XVIII^{ème} siècle en Europe. Avant cette époque, ce sont les artistes qui pendant plusieurs millénaires ont été à l'origine de l'évolution des matières premières utilisées dans les peintures.

Cet article retrace l'évolution des matières premières utilisées pour la formulation des peintures depuis le Moyen Age jusqu'à nos jours. Grâce aux développements prodigieux de la chimie, les matières plastiques et les résines synthétiques font leur apparition dans la première moitié du XX^{ème} siècle. Aujourd'hui, les peintures sont présentes partout dans notre société. On ne se contente plus de mettre de la couleur sur les murs. L'heure est aux smart coatings, des peintures « intelligentes » qui se retrouvent progressivement sur le marché dans des secteurs tels que la construction et l'industrie. Pour les définir nous dirons que ce sont des peintures qui combinent à leurs rôles de base, que sont la décoration et la protection, de nouvelles fonctionnalités innovantes. Les grandes tendances qui se dégagent dans la recherche de cette nouvelle génération de revêtements seront présentées dans cet article.

Summary

Man has from the earliest of times used paint to preserve the memory of what he saw. The paint industry emerged in the mid-18th century in Europe. Prior to that time, artists had been responsible for several millennia for the development of the raw materials used in paints.

This article traces the development of the raw materials used to make paints from the Middle Ages to the present. Thanks to the enormous advancements in chemistry, plastics and synthetic resins appeared in the first half of the 20th century. Today, paints are omnipresent in our society. We are no longer content to simply put colour on the walls. This is the age of smart coatings which are gradually finding their way on the market in such sectors as industry and construction. They can be defined as the decoration and protection of new, innovative functionalities. The major trends in research into this new generation of coatings will be presented in this article.

Keywords

Paint, raw materials, functionalities, coatings

1. L'évolution des peintures à travers les âges

Depuis les temps les plus reculés, l'homme a utilisé la peinture pour perpétuer le souvenir de ce qu'il voyait.

L'industrie de la peinture fait son apparition au milieu du XVIII^{ème} siècle en Europe. Avant cette époque, ce sont les artistes qui pendant plusieurs millénaires ont été à l'origine de l'évolution des matières premières utilisées dans les peintures. Il est intéressant à ce niveau de distinguer la peinture d'art, aussi appelée peinture artistique, de la peinture utilisée pour embellir, protéger et fonctionnaliser les surfaces. La peinture d'art se focalise sur la sélection des pigments et des liants dans



Figure 1 : Art pariétal – ocres rouges

le but de donner le maximum d'envergure à la couleur. La peinture utilisée dans l'industrie et la construction présente, quant à elle, une composition beaucoup plus complexe dans le but d'obtenir des performances larges et des durabilités de plus en plus importantes dans des environnements parfois très hostiles. Dans la première partie de cet article, nous parlerons de la peinture d'art car c'est elle qui est à l'origine du développement des matières premières utilisées dans les peintures pour la construction et l'industrie.

A l'origine, les plus anciennes peintures sont retrouvées à l'intérieur des cavernes préhistoriques ; ce sont des fresques qui représentent des scènes de la vie de tous les jours. A cette époque, ce sont plutôt des peintures monochromes dont les seuls pigments étaient le charbon et la craie. Le liant pour ces peintures était plus que probablement l'eau. Avec l'emploi de la brique pilée et des terres colorées (ocres jaune et rouge), la peinture devient polychrome.

Pendant les 500 siècles de la Préhistoire, les matières premières des peintures ne subissent que très peu de modifications. C'est l'apparition des civilisations d'Egypte et d'Orient qui va amener le plus de changements.



Figure 2 : Fresques de l'Egypte antique

Dans l'Egypte antique, dont la fondation remonte à près de 5000 ans avant Jésus-Christ, ce sont les fresques décorant l'intérieur des pyramides, les sarcophages ou encore les monuments qui nous donnent une idée de l'art pictural.

A cette époque, les liants furent d'abord le jus de figue, l'œuf et puis vers la fin de l'empire, la cire. La solidité des couleurs est illustrée par le fait que ces fresques ont résisté à l'épreuve de plusieurs millénaires. Les pigments utilisés étaient des pigments naturels comme par exemple le bleu obtenu en pilant des verres colorés par des sels de cuivre. Un autre pigment bleu était constitué par le lapis-lazuli, une roche métamorphique opaque, de couleur bleue, entre l'azur et l'outremer, contenant des silicates du groupe des feldspathoïdes. Quant aux pigments rouges, c'étaient des ocres puis du cinabre ou rouge vermillon. Le pigment de cinabre était obtenu par broyage de la pierre dure du même nom, le minerai sulfure de mercure rouge (HgS). Les pigments verts étaient les moins solides ; ils étaient à base de sels de cuivre. Les noirs étaient obtenus par calcination des os et de la lie de vin. Enfin les blancs étaient des plâtres, le carbonate de calcium et l'oxyde d'étain.

Mais la peinture artistique apparaît réellement en Grèce au VI^{ème} siècle avant Jésus-Christ. Elle utilise les mêmes liants que ceux utilisés dans l'Égypte antique. Ce sont les premiers à recouvrir les peintures d'un vernis brillant pour les protéger de la poussière et des intempéries. Les liants de ces vernis étaient à base d'œuf ou de cires.

Ce sont les Grecs qui introduisirent l'art de la décoration intérieure des maisons. C'est surtout dans le domaine des pigments et des colorants que de véritables avancées ont été réalisées. C'est à cette époque que remontent les premières distinctions entre les couleurs « fleuries » (couleurs vives, riches et coûteuses) et les couleurs « austères » (à base d'ocres) mais également la distinction entre couleurs naturelles et couleurs artificielles (généralement obtenues par calcination). Ils fabriquaient le vermillon, celui-ci étant produit par la combinaison du soufre et du mercure. Ils utilisaient également le vert de chrysocolle (silicate naturel hydraté de cuivre).

C'est au Moyen Âge que se développent les peintures aux huiles siccatives qui vont connaître un grand développement chez les artistes de la Renaissance.

Il est difficile de fixer précisément la date d'apparition des peintures à l'huile mais on en trouve des mentions dans des manuscrits à partir du X^{ème} siècle. Leur développement est cependant très lent et il faut

attendre le début du XV^{ème} siècle avec le précurseur Léonard de Vinci pour voir se développer l'utilisation de peintures à base d'huile épaissie dissoute dans l'essence de térébenthine. C'est durant l'époque de la Renaissance que ce type de peinture se développera le plus. Léonard de Vinci est le premier à décrire des procédés de séchage des films à l'étuve.

C'est au début du XVIII^{ème} siècle que des broyeurs de couleurs fines pour artistes se développent en Europe. A partir de cette époque, les artistes cessent d'être à l'avant-garde du progrès alors que l'industrie des peintures, profitant du développement prodigieux de la chimie, ne cessera de mettre à leur disposition des nouveaux produits. A travers ces développements, ce sont surtout des innovations dans le domaine des pigments qui sont réalisées. On voit notamment apparaître l'oxyde de zinc, le bleu de Prusse, le bleu d'outremer artificiel, le vert de chrome, le jaune de chrome, le jaune et le rouge de cadmium, l'oxyde de titane.

C'est dans les années 1740 que les premières distillations du zinc se développent pour produire de l'oxyde de zinc. L'oxyde de titane est découvert par Grégor en 1791 mais ce n'est qu'en 1825 qu'on parviendra à séparer l'oxyde de fer de l'oxyde de titane.

Dans le domaine des solvants, la plus grande révolution est liée à l'apparition des premiers puits de pétrole qui permettront de donner accès, par distillation, aux hydrocarbures aliphatiques, solvants des huiles, ainsi qu'à de nombreuses résines. La fabrication du gaz d'éclairage par pyrolyse de la houille donne comme sous-produits des goudrons dont la distillation fournit des hydrocarbures benzéniques et aromatiques employés comme solvants pour les peintures. Cette distillation des goudrons de houille est également à l'origine du développement de la préparation des matières colorantes azoïques, qui représentent plus de la moitié des colorants artificiels utilisés de nos jours.

Quant aux liants, si les silicates étaient connus depuis l'Antiquité, leur préparation ne sera industrialisée qu'à partir de 1785. La seconde moitié du XIX^{ème} siècle voit surtout le développement des peintures à l'huile et des vernis obtenus par cuisson des huiles avec des résines naturelles.



Figure 3 : Distillation industrielle du Zinc



Figure 4 : Matières colorantes azoïques

Les progrès de la chimie, encore plus rapides au XX^{ème} siècle, fournira à l'industrie des peintures des matières premières de plus en plus diverses et complexes. C'est ainsi que l'industrie des peintures est sortie peu à peu de l'empirisme dans lequel elle évoluait pour devenir de plus en plus scientifique, en profitant des recherches en chimie et en physico-chimie. La première moitié du XX^{ème} siècle apparaît d'abord comme l'ère des matières plastiques et des résines synthétiques. Ce sont les premières synthèses des résines thermodurcissables obtenues par polycondensation du phénol et du formol (la Bakélite) ou encore des résines glycérophthaliques.

A la fin de la deuxième guerre mondiale, apparaissent les résines silicones, remarquables pour leur résistance à la chaleur et aux agents chimiques. Les résines thermoplastiques (résines vinyliques et acryliques) font leur apparition entre les deux guerres. A côté du développement de ces résines, ce sont aussi de nouveaux solvants, de nouveaux plastifiants mais également de nouveaux procédés de fabrication et d'application qui sont mis au point. C'est ainsi que se développent les techniques d'application par pulvérisation électrostatique mais aussi des technologies de séchage de ces peintures par infra-rouges ou par induction.

2. Les peintures et vernis aujourd'hui : des produits innovants

Les revêtements sont présents partout dans notre société. Leurs applications se retrouvent dans des domaines aussi variés que la décoration, la protection ou encore la fonctionnalisation.

Une peinture est un produit mixte résultant de la dispersion ou de la suspension d'un ou de plusieurs pigment(s) dans un véhicule sous forme liquide, en



Figure 5 : Différents types de revêtements

pâte ou en poudre qui, appliqué en couche(s) mince(s) sur un support, forme un feuillet plus ou moins opaque doté de qualités protectrices et/ou décoratives et/ou particulières (hygiène, identification,...).

Une peinture est composée d'un liant permettant d'obtenir les propriétés filmogènes de la peinture, d'un solvant, de pigments, de charges et d'additifs. Le liant est responsable de l'adhésion et de l'adhérence de la peinture. Le liant peut être un dérivé de produit naturel comme la colophane (extraite de certains conifères), le caoutchouc naturel, la caséine (lait), la lécithine (œuf). Le liant peut aussi être une huile, modifiée ou non, de type huile de lin, standolie de lin, huile de soja, huile de ricin. On trouve aussi des alkydes (résines polyesters modifiées à l'huile), classiques ou modifiées (acrylique, styrène), des résines cellulose, des résines polyesters (saturées ou insaturées), des résines silicones, des résines époxydes (mono/bi-composants, aromatiques ou aliphatiques), des résines vinyliques en phase solvant ou en phase aqueuse, des résines acryliques également en phase solvant ou en phase aqueuse, des résines polyuréthanes (mono/bi-composants, aromatiques ou aliphatiques), des caoutchoucs, des polymères fluorés, des résines aminées, phénoliques ou encore des silicones. Chacun de ces liants présente des caractéristiques propres et donc des utilisations recommandées. Les huiles siccatives ne sont plus tellement utilisées car elles sèchent lentement et présentent une faible résistance aux agents chimiques et à l'eau. Les

résines alkydes présentent une excellente durabilité à l'extérieur, un bon brillant et de bonnes performances générales. On retrouve de nombreux types de résines alkydes possédant des performances spécifiques en vue d'usages particuliers (résistance au jaunissement, souplesse, etc...). Ces résines sont utilisées dans des peintures décoratives d'aspect mat à brillant pour l'intérieur et l'extérieur, sur bois et métaux ; elles peuvent également être appliquées sur les matériaux contenant du ciment et/ou de la chaux.

Les résines polyuréthanes à deux composants présentent de très bonnes propriétés mécaniques et chimiques générales, ainsi qu'une bonne à très bonne durabilité à l'extérieur et il en existe des grades non jaunissants sous les UV. Elles sont plutôt utilisées pour la protection chimique et mécanique (usure) de tous les supports, également sur couche de fond en époxyde; elles présentent une finition mate à brillante; elles sont fortement recommandées pour des revêtements de sol ou de salle d'eau mais également et plus largement comme peintures décoratives de haute durabilité (type aliphatique).

Les résines de type silicone présentent quant à elles une très bonne résistance aux températures élevées et elles sont utilisées sur des tuyauteries métalliques soumises à la chaleur ou en solution incolore pour l'hydrofugation de matériaux poreux.

Les résines vinyliques en dispersion dans l'eau présentent une bonne durabilité ainsi qu'une excellente tenue à la lumière mais par contre elles sont plus ou moins sensibles, selon leur nature, à l'alcalinité du support. Elles sont utilisées pour des applications en décoration intérieure et extérieure sur des supports poreux. Les résines acryliques en dispersion dans l'eau présentent une très bonne durabilité et une excellente tenue à la lumière mais elles sont généralement moins sensibles que les vinyliques à l'alcalinité du support. Les applications sont similaires à celles des résines vinyliques en dispersion dans l'eau.

Les résines polyester sont caractérisées par un brillant profond du feuillet, une grande dureté et une excellente résistance à l'abrasion. Elles sont plutôt utilisées pour l'industrie de l'ameublement en bois.

Différents procédés de formation de film peuvent être observés. Le processus physique consiste en une évaporation du solvant ou de l'eau (Emulsion – Latex) à température ambiante ou à température élevée suivi d'un phénomène de coalescence au cours duquel les molécules de résines se rapprochent les unes des autres jusqu'à former un film continu.

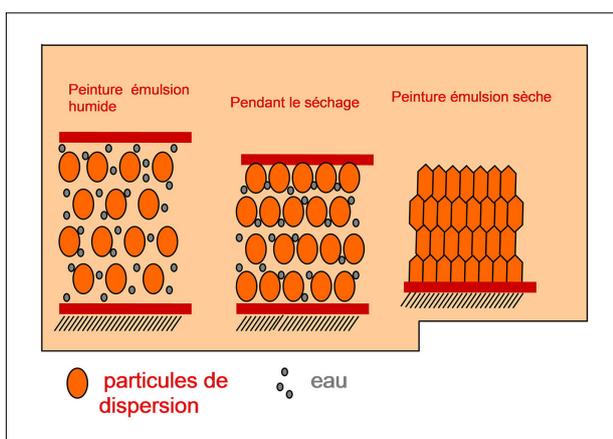


Figure 6 : Formation d'un film par évaporation du solvant

Le processus chimique permet quant à lui d'obtenir un film par polymérisation sous irradiation ou pas ou par un processus d'oxydation. Ce sont par exemple les peintures à deux composants en phase solvant comme les PUR pour lesquelles on trouve une base et un durcisseur :



Lorsque les deux composants sont dans le même substrat, les systèmes réactionnels doivent être bloqués. Leur activation se fait sous l'effet d'une augmentation de température ou encore sur base d'une variation d'humidité. Les pigments sont de nature minérale ou organique. Les charges quant à elles sont toujours de nature minérale. Les additifs permettent d'obtenir des fonctionnalités mais ils peuvent aussi agir comme

des aides à la formulation (antimousse, dispersant, fongicide, épaississant, anti-formation de peau, ...).

Aujourd'hui, on ne se contente plus de mettre de la couleur sur les murs. L'heure est aux smart coatings, des peintures « intelligentes » qui se retrouvent progressivement sur le marché dans des secteurs tels que la construction et l'industrie. Pour les définir, nous dirons que ce sont des peintures qui combinent à leurs rôles de base, qui sont la décoration et la protection, de nouvelles fonctionnalités innovantes. Plusieurs tendances se dégagent dans la recherche de cette nouvelle génération de revêtements.

Les défis d'aujourd'hui et de demain concernent la réduction de la consommation d'énergie, l'augmentation de la biodiversité dans nos approvisionnements, l'utilisation efficace des ressources (transition des ressources pétrolières vers le renouvelable) mais également une prise de conscience sur le devenir des produits en fin de vie. Lorsqu'on remonte aux origines de la chimie, 100% des matières premières et de l'énergie étaient renouvelables. Au fil des années ce pourcentage n'a fait que diminuer pour atteindre au début des années 2000 un pourcentage inférieur à 10%. En 1990, P. Anastas, sensible à ce constat, publiait les 12 principes d'une chimie durable avec comme objectif la réduction de l'impact environnemental de l'industrie chimique (Anastas, P. T.; Warner, J. C. Green Chemistry: Theory and Practice, Oxford University Press: New York, 1998, p.30).



Figure 7 : Smart coatings

Le secteur des peintures affiche une réelle prise de conscience depuis plusieurs années déjà dans ce domaine. On y retrouve une intégration de plusieurs principes de la chimie durable proposés par P. Anastas comme par exemple le fait que le secteur se penche sur la recherche de nouvelles méthodes de synthèse utilisant et générant des produits ayant un impact de plus en plus faible sur la santé humaine et sur son environnement. Dans ce contexte, le secteur des peintures développe des formulations performantes en termes d'empreinte carbone et d'émission de composés organiques volatils. De plus, des recherches collectives sont organisées au niveau européen mais également en partenariat avec les pôles de compétitivité au niveau régional pour évaluer les matières premières biosourcées disponibles ainsi que celles issues du recyclage.

On peut par exemple citer quelques-unes des grandes avancées du secteur en termes de développement durable :

- 1949 : Suppression du plomb dans les peintures.
- 1978 : Suppression du gaz chlorofluorocarboné dans les aérosols pour peinture.
- 2004 : Directive européenne pour la réduction du contenu en composés organiques volatils dans les peintures décoratives.
- 2007 : REACH : Limitation dans l'utilisation de certains produits chimiques ayant un impact négatif sur la santé et l'environnement.

Et d'une manière plus générale, on peut également citer la réduction de l'utilisation des solvants dans la composition des peintures, le développement de procédés de fabrication moins énergivores et le développement de fonctionnalités innovantes permettant de répondre au grand défi de la chimie durable.

Au regard des notions de développement durable,

Le développement durable est un développement qui répond aux besoins du présent sans compromettre la capacité des générations futures à répondre aux leurs (Citation de Mme Gro Harlem Brundtland, Premier Ministre norvégien (1987)).

*De plus, le développement est un processus conduisant à l'amélioration du bien-être des humains...
...mais la santé, l'éducation, la préservation de*

l'environnement, l'intégrité culturelle le sont tout autant...

on en comprend mieux les enjeux pour le secteur industriel en général et pour le secteur des peintures plus particulièrement. Ce secteur est en effet continuellement en mouvement. Les matériaux et les technologies se développent à un rythme soutenu, afin de créer de nouvelles fonctionnalités.

L'adjectif durable souligne que les améliorations doivent l'être sur le long terme. L'objectif de cette recherche est bien d'améliorer la durabilité des nouvelles formulations. Mais dans cette approche les matières premières biosourcées ainsi que celles issues du recyclage se voient également promises à un bel avenir. Des labels existent qui vont lister les performances des produits. Ces labels permettent de mettre en évidence des peintures avec un impact positif sur l'environnement (émission de composés organiques volatils limitée), utilisant des matières premières biosourcées le tout en se basant sur un niveau de performance (durabilité, adhésion, ...). L'analyse du cycle de vie des produits développés et une communication environnementale pertinente font partie des points d'attention dans cette stratégie.

Certains critères majeurs doivent être pris en compte pour le développement de l'utilisation des matières premières biosourcées ou issues du recyclage. Tout d'abord, elles doivent pouvoir s'intégrer dans des revêtements performants. C'est la condition indispensable pour susciter l'intérêt. Ensuite, le coût reste évidemment un autre élément déterminant. Il faut garder à l'esprit que cela fait des dizaines d'années que l'on travaille à l'optimisation des procédés d'extraction des matières premières issues du pétrole. Tout cela ne se fait donc pas en quelques mois. On cherche aujourd'hui à construire des formulations innovantes sur ces chimies issues du végétal, plutôt que de miser sur un remplacement part pour part des matières premières issues du pétrole.

Le secteur continue donc son développement : de nombreuses innovations existent déjà, et à l'avenir, seule une recherche avancée sur, d'une part, la sélection des matières premières et, d'autre part, les procédés de fabrication et de mise en œuvre innovants, permettra de relever ce défi.



Figure 8 : Respect de l'environnement

Certaines sociétés travaillent sur le développement de peintures dépolluantes. D'autres sociétés travaillent au développement de peintures capables de bloquer des ondes comme la WiFi. De plus en plus de personnes se disent en effet sensibles aux ondes.

Une autre tendance qui impacte le secteur de la recherche et du développement des peintures et vernis concerne la réduction de l'entretien et de la réparation des structures peintes. Les coûts liés à ces phases d'entretien et de réparation représentent encore aujourd'hui un investissement conséquent pour les sociétés mais également pour les autorités publiques. Dans cette tendance, on trouve par exemple des recherches sur des produits auto-cicatrisants. On peut également citer dans cette tendance le développement de peintures autonettoyantes à effet photo-catalytique. Ces développements permettent par exemple de réduire l'encrassement des surfaces traitées. Dans le but de formuler des revêtements autonettoyants, l'effet « lotus » a également été, et est encore, très largement étudié dans l'industrie des peintres et vernis. La recherche combine dans ce cas la microrugosité de surface et des propriétés de super-hydrophobicité du revêtement pour copier l'effet « lotus » présent dans la nature (bio-mimétisme). Le challenge qui reste entier pour ces revêtements concerne leur durabilité. Le secteur de la construction est également intéressé par les

développements de revêtements anti-graffiti. Quant au secteur de l'aéronautique, la fonctionnalité anti-icing est étudiée par différentes voies.

Quant à la réduction de la consommation d'énergie, c'est sans conteste un moteur d'innovation dans le secteur des peintures et vernis. On trouve déjà sur le marché des peintures extérieures réfléchissantes qui repoussent les rayonnements thermiques. On parle de plus en plus de peintures isolantes pour des usages en intérieur. Des recherches étudient la possibilité d'utiliser des pigments réfléchissant les infra-rouges.

La formulation de revêtements innovants et performants passe par l'intégration des nanotechnologies dans les formulations. L'intégration de nanoparticules permet en effet d'en améliorer significativement les propriétés mécaniques, physiques et de durabilité.

L'innovation dans le secteur des peintures et vernis pourra aller très loin à condition que les deux acteurs clés de l'innovation soient en phase : le fabricant qui, par sa vision, cherche à repousser les champs du possible et le fournisseur de matières premières qui devra faire de nouvelles propositions au marché. On parle néanmoins d'innovation de rupture pour permettre aux smart coatings de se faire un nom.