

Polymères contre graffiti

Salima Saïdi* chercheur 3^e cycle, Frédéric Guittard* maître de conférences,
Serge Gëribaldi* professeur, directeur de laboratoire

Summary : *Polymers against graffiti*

Graffiti are a growing problem affecting all the great industrial cities. Two types of method are developed to struggle this scourge : the mechanical or chemical cleaning methods and the protective coatings on which graffiti seems not to be able to catch on. Within this last solution, we can distinguish silicon and polyurethane coatings, and various fluorinated polymers such as acrylates, polyethers, perfluoroalkylalkoxisilanes and others. In addition to their specific disadvantages, all these coatings described in the literature present mainly common drawbacks such as high cost prices, difficulties for spreading, toxicity or relatively short life, which tend to limit the application field of the coating.

Mots clés : Graffiti, anti-graffiti, polymères fluorés, silicones, polyuréthanes.

Key-words : Graffiti, anti-graffiti, fluorinated polymers, silicones, polyurethanes.

Les façades des immeubles, les installations publiques, les vitrines, les affiches et les panneaux publicitaires sont de plus en plus soumis à plusieurs formes d'agressions extérieures dont le graffiti.

Pour faire face à ce problème qui ne fait que s'aggraver, les gouvernements ou les municipalités ont mis en place divers programmes de protection et de rénovation des surfaces détériorées. Aux États-Unis, le coût annuel a été estimé en 1996 à 600 millions de dollars (Los Angeles : 10 millions de \$). En France, il est estimé à 150 millions de francs. A Paris (1996), plus de 170 000 m² ont été recouverts de graffiti contre 33 000 m² en 1985.

Ainsi, les graffiti constituent un problème d'ampleur croissante touchant toutes les grandes métropoles du monde industriel. Diverses méthodes sont élaborées pour lutter contre ce fléau. Mais voyons d'abord ce que l'on entend par « graffiti ».

Qu'est-ce qu'un graffiti ?

Le terme « graffiti » décrit toutes peintures, inscriptions, dessins ou

autres formes de marques indésirables sur une surface donnée. Le graffiti est généralement appliqué sous forme de peinture en bombes aérosols ou de marqueurs à encre (schéma 1).

Les bombes aérosols couramment utilisées pour réaliser les graffiti contiennent des pigments¹ mis en suspension dans un ou plusieurs liants, des additifs divers tels que des plastifiants de type phtalate de benzyle et de butyle

pour augmenter l'adhérence, la résistance et la flexibilité du revêtement, des solvants volatils (cétones, esters, hydrocarbures) et un gaz propulseur (Freon ou mélange de propane et de butane et/ou éther diméthylque). La partie essentielle de ces systèmes est le liant qui peut être de différents types tels que cellulosique, glycérophtalique, acrylique thermoplastique ou autre polymère de type thermoplastique². Certains

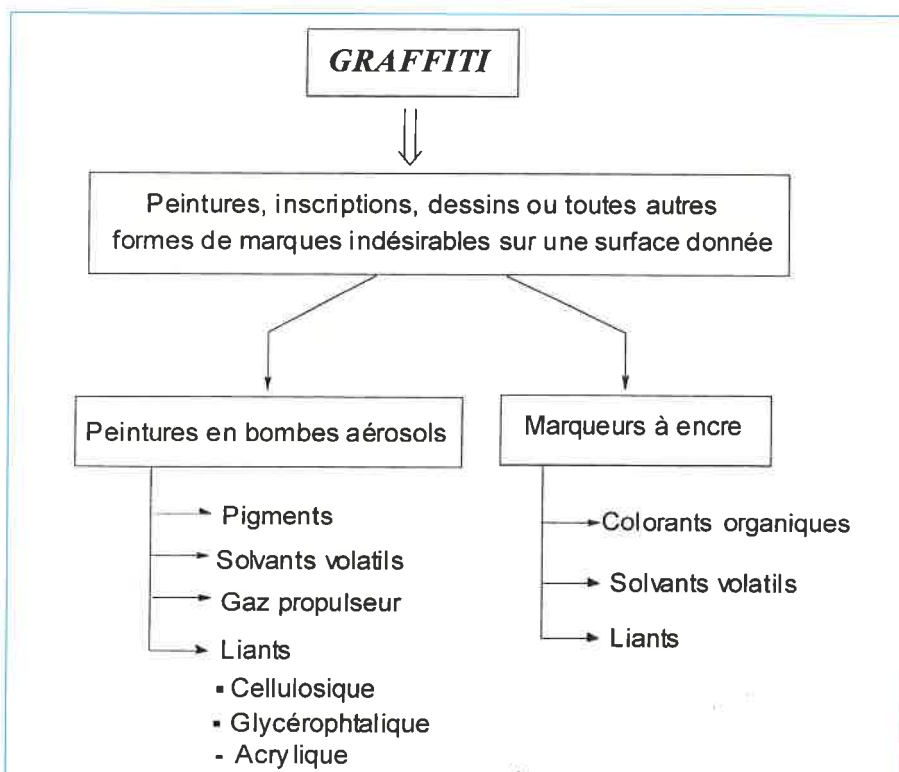


Schéma 1.

* Chimie des matériaux organiques et métalliques (CMOM), Faculté des Sciences, Université de Nice-Sophia Antipolis, Parc Valrose, 06108 Nice Cedex 2. Tél. : 04.97.07.61.12. Fax : 04.92.07.61.56. E-mail : geribald@unice.fr

de ces systèmes réticulent au séchage, ce qui complique leur élimination.

Par ailleurs, les marqueurs à encre contiennent essentiellement des colorants organiques³ en solution dans des solvants relativement volatils afin d'accélérer le séchage. Ils peuvent contenir un ou plusieurs liants pour donner un peu de corps au marquage. Les solvants utilisés sont souvent hydrophiles et favorisent donc la migration des colorants dans le revêtement sous-jacent, ce qui explique que les graffiti faits avec les marqueurs sont plus difficiles à éliminer.

Notons que l'élimination du graffiti devient plus difficile quand la surface est poreuse (béton, bois, pierre...).

Les différentes approches anti-graffiti

Plusieurs techniques sont décrites pour faire face au problème des graffiti. La méthode la plus courante est le nettoyage par sablage de la surface contaminée. Elle présente cependant l'inconvénient d'être coûteuse et dangereuse puisqu'il y a émission de particules nocives. De plus, cette technique endommage la surface traitée⁴. La surface ainsi traitée doit donc être restaurée par l'application d'une nouvelle couche de peinture.

L'autre technique, la plus évidente et la plus simple, consiste à repeindre la surface contaminée et à espérer que les « taggers » ne prennent pas cela pour une nouvelle invitation. Bien sûr, ces méthodes sont désavantageuses tant au point de vue du coût que de celui du temps.

Pour faire face aux problèmes liés à ces deux techniques, deux approches ont été développées (schéma 2) :

- Le nettoyage chimique : cette méthode consiste à nettoyer, voire quelquefois à décaper, les peintures, laques, encres... déposées sur divers types de supports traités ou non, et ce, en appliquant un solvant ou un mélange de solvants.

- Les revêtements protecteurs : ce procédé s'inscrit dans le cadre de la prévention et consiste à appliquer sur la surface à protéger, propre et sèche, une à plusieurs couches de produits protecteurs (vernis, cires, polymères...), de manière à former une barrière contre la pénétration des graffiti dans les pores du support et/ou à modifier les propriétés de surfaces du support à protéger pour défavoriser l'accrochage du graffiti.

On distingue deux classes de revêtements protecteurs :

- les revêtements temporaires ou sacrificiels,
- les revêtements permanents.

Le point commun entre ces deux types de revêtements est qu'ils font appel à des matériaux, des cires, ou généralement des polymères, qui constituent une barrière contre la pénétration de l'encre du graffiti vers le support à protéger.

Dans le premier cas, une fois recouvert du graffiti, le revêtement sera retiré du support à protéger qui devra ainsi être retraité. On comprend aisément que ce revêtement sacrificiel devra « coller » suffisamment sur la surface à protéger pour résister aux effets dégradants de l'environnement (lumière, pluie...) sans pour autant empêcher son élimination aisée du support une fois qu'il aura été recouvert de graffiti. Ceci va bien évidemment dépendre de la nature très variée de la surface initiale à protéger.

Les revêtements permanents, quant à eux, doivent bien entendu « coller » beaucoup plus au support que les revêtements sacrificiels. Ils doivent pouvoir être nettoyés des graffiti par la méthode la moins agressive possible sans pour autant se détacher du support et sans que leur aspect visuel en soit affecté. Ils sont donc plus résistants face aux effets extérieurs et notamment aux éventuels solvants utilisés pour nettoyer les graffiti qui y ont été apposés.

Physico-chimie de base

Qu'ils soient temporaires ou permanents, sur quels paramètres chimiques et physico-chimiques doit-on se baser pour créer de tels revêtements aptes à protéger des surfaces de natures très différentes ?

De façon tout à fait intuitive, on comprend que, dans les deux cas, la surface formée par le revêtement doit être d'une part la moins poreuse possible pour constituer une barrière efficace entre le graffiti et la surface à protéger, et d'autre part retenir le moins possible le graffiti sur sa propre surface. On comprend également que, suivant qu'elle est lisse ou granuleuse, poreuse ou non, dure ou non, la surface à protéger va être plus ou moins apte à retenir ou à accepter un revêtement sacrificiel ou permanent. Ainsi, qu'il s'agisse de la tenue du revêtement sur la surface à protéger ou de celle du graffiti sur le revêtement protecteur, nous voyons que tout se résume à un double problème d'« adhésion » :

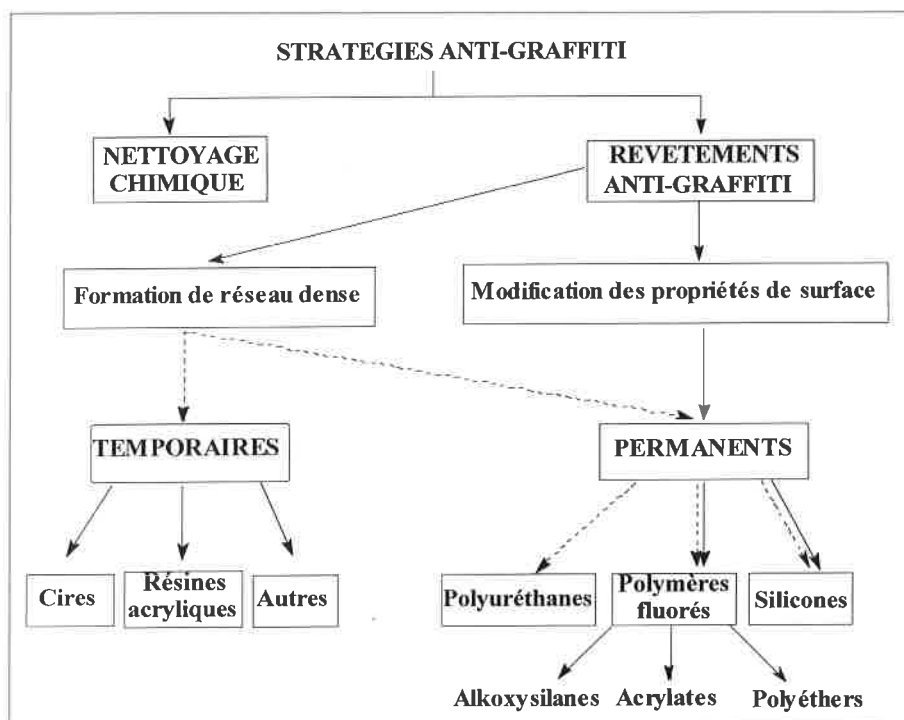


Schéma 2.

l'adhésion du revêtement sur la surface à protéger, et celle du graffiti sur le revêtement. Cependant, ce terme « adhésion » qui paraît *a priori* bien simple recouvre un vaste domaine. La science de l'adhésion est pluridisciplinaire et de nombreuses considérations et approches théoriques ont été développées dans la littérature (ancrage mécanique, interdiffusion, approche acide-base...) [1-4]. Les concepts utilisés sont différents selon que l'on considère les interactions entre deux objets (ici, la surface à protéger et le revêtement, ou le revêtement et l'encre du graffiti) à l'échelle microscopique ou à l'échelle macroscopique. Dans ce dernier cas, on fera appel aux interactions de Lifschitz-van der Waals (LW), tandis que dans le cas d'une analyse microscopique les interactions dites « acide-base » renfermeront toutes les interactions à faible distance (interatomiques et liaisons hydrogène).

Il ne peut être question ici de développer ces concepts. Nous pouvons simplement dire que les interactions précédemment citées définissent le comportement de l'extrême surface des partenaires du couple adhésif, c'est-à-dire la première ou les toutes premières couches atomiques ou moléculaires des matériaux concernés (surface à protéger, revêtement, graffiti) ; or, parmi les méthodes susceptibles de poser les bases d'une prédiction des mécanismes d'adhésion mis en jeu, la méthode de mesure des angles de mouillage (ou de contact) concerne effectivement l'extrême surface.

Prenons le cas d'une goutte d'encre de graffiti déposée sur le revêtement solide (schéma 3). Si la goutte s'étale sur le support, le mouillage sera important et on conçoit que l'adhésion ait des chances d'être grande (schéma 3a). Par

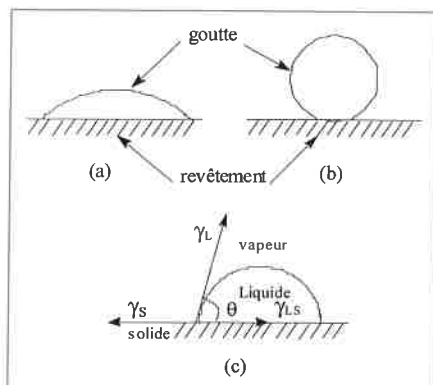


Schéma 3.

contre, si la goutte reste sphérique, elle ne mouille pas ou peu le support (schéma 3 b) ; on aura affaire à un bon revêtement protecteur.

Mais pour estimer quantitativement ce mouillage et surtout pour le prévoir, il faut faire appel à des paramètres physico-chimiques caractéristiques des deux matériaux (ici l'encre et le revêtement) décrivant les interactions dont on a parlé plus haut. Cette estimation est apportée par la valeur de l'angle de contact. En effet, lorsqu'une goutte est mise en contact avec un support solide, elle prend une certaine forme que l'on considère déterminée par l'amplitude des forces de cohésion du liquide et des forces d'adhésion de l'interface liquide-solide. La résultante des forces forme un angle avec la surface du solide, appelé « angle de contact » θ (schéma 3c). L'équilibre des forces en ce point (entre les phases solide, liquide et vapeur) est décrit par l'équation de Young [5] :

$$\gamma_S - \gamma_{LS} = \gamma_L \cos \theta$$

dans laquelle γ_S et γ_L sont respectivement les tensions superficielles du solide et du liquide, γ_{LS} , la tension interfaciale solide-liquide, et θ l'angle de contact, c'est-à-dire l'angle entre la goutte de liquide et la surface du solide (mesuré à l'intérieur de la goutte).

La combinaison de l'équation de Young et de la définition de l'énergie d'adhésion de Dupré ($\gamma_{LS} = \gamma_S + \gamma_L - W_{LS}$) conduit à la relation de Young-Dupré [1] :

$$W_{LS} = \gamma_L (1 + \cos \theta)$$

où W_{LS} est l'énergie d'adhésion entre le solide et le liquide.

La décomposition démontrée par Fowkes [6] conduit à l'expression du travail d'adhésion en fonction des interactions de Lifschitz-van der Waals (LW) de l'énergie superficielle du liquide et du solide (respectivement γ_S^{LW} et γ_L^{LW}) et les autres interactions qualifiées d'acide-base :

$$W_{LS} = W_{LS}^{AB} + W_{LS}^{LW} = 2 (\gamma_L^{LW} - \gamma_S^{LW})^{1/2} + W_{LS}^{LW}$$

Cependant, il est difficile de décrire dans l'absolu une composante intrinsèque acide-base de l'énergie superficielle et ainsi de prédire de manière quantitative et précise la force d'adhésion qui existe entre les deux partenaires de l'assemblage. Aucune théorie parmi celles décrites à ce jour (mécanique, diffusion, acide-base, liaison chimique,

couche interfaciale de faible cohésion) ne permet à elle seule d'expliquer les phénomènes d'adhésion [7].

Ainsi, de manière tout à fait simplifiée, nous dirons que pour éviter que le liquide du graffiti adhère au revêtement, il sera nécessaire que la surface de ce dernier soit, d'une part hydrophobe (faible γ_S) et oléophobe, afin que les graffiti hydrophiles et/ou lipophiles ne puissent s'accrocher et, d'autre part, imperméable afin d'éviter l'absorption du liquide dans les pores du revêtement. Inversement, pour augmenter l'adhésion du revêtement protecteur sur le support à protéger, il sera nécessaire d'avoir un bon mouillage qui est le résultat d'une plus grande tension superficielle du support par rapport à celle du revêtement liquéfié (peintures antitags). Ceci pourra être atteint en utilisant des matériaux à faible tension de surface et/ou en augmentant l'énergie de surface du support à protéger par des traitements physiques ou chimiques. Ces traitements auront pour but de nettoyer la surface solide de tous les éléments (poussières, humidité...) susceptibles de constituer une barrière à l'établissement de liaisons entre le revêtement (très souvent polymère) et le support.

Nettoyage et protection des surfaces

Dans ce qui suit, nous tenterons de décrire les principales formulations utilisées jusqu'à ce jour, d'une part pour le nettoyage chimique et, d'autre part, pour l'élaboration de revêtements protecteurs anti-graffiti. Dans ce dernier cas, les formulations sont basées sur les considérations ci-dessus énoncées, relatives aux phénomènes d'adhésion.

L'analyse qui suit repose essentiellement sur une littérature à base de brevets et l'ensemble des produits brevetés revendique une efficacité sur une large gamme de supports (voire quelquefois sur la totalité) : briques, bétons, bois, ciments, verres, métaux, plastiques... Par ailleurs, compte tenu de la nature diverse des graffiti souvent appliqués sous forme de mélanges d'encres, et de la large gamme de supports à protéger, il est donc difficile d'avoir un point de

vue objectif sur l'efficacité réelle des produits proposés et d'établir des relations structure (support ou polymère anti-graffiti)/activité, d'autant que de nombreuses formulations décrites dans la littérature sont difficilement disponibles sur le marché.

Le nettoyage chimique

Les solvants les plus utilisés sont de type dichlorométhane, benzène ou toluène, méthanol, méthyléthylcétone, mélanges de ces solvants [8], ou un détachant plus spécifique. Après un temps de repos, le graffiti partiellement solubilisé est éliminé par un lavage puissant (sous pression).

Le nettoyage doit généralement être répété 3 à 4 fois et les résidus restants sont nettoyés par sablage, ce qui requiert une restauration de la surface. Il présente en plus l'inconvénient de dégager des vapeurs nocives sur l'environnement et l'Homme. De plus, il élimine, en même temps que les graffiti, les peintures et autres décorations d'origine.

Il est important de noter que l'efficacité du détachant est réduite lorsque le graffiti a pénétré à l'intérieur du matériau, ce qui est souvent le cas des surfaces poreuses ou présentant une certaine capacité d'absorption (pierre de taille, brique, ciment, béton, bois et certains plastiques).

On remarque que la 1-méthylpyrrolidin-2-one est souvent proposée pour nettoyer les graffiti déposés sur les revêtements protecteurs à base de cire ou de silicone. Elle peut être utilisée seule [9] ou formulée avec d'autres composants tels que la butyrolactone [10-11], l'oxazolidinone [12], le 3-éthoxypropionate d'éthyle [13].

C'est aussi le cas d'une formulation, le PGR⁵, qui permettrait d'enlever le graffiti sans endommager la plupart des surfaces et recouvrements protecteurs (sauf ceux à base de silicate de sodium). Il contient essentiellement de la 1-méthylpyrrolidin-2-one, du carbonate de propylène, de l'hydroxypropylcellulose thixotrope⁶, ainsi que d'autres agents dispersants et épaississants [14].

De même, Valasek [11] revendique un détachant formulé avec de la 1-méthyl-2-pyrrolidone, un solvant oxygéné (la cyclohexanone par exemple) et un tensioactif. Ce détachant présente

cependant le même inconvénient que la composition précédente : il détruit les revêtements à base de silicate de sodium.

Dans quelques cas, l'utilisation de détachant spécifique est indispensable pour éliminer le graffiti sans endommager le revêtement et la surface. On citera, par exemple, une composition de détachant brevetée par Vo-Thanh [15], à utiliser sur un revêtement à base de cires. Elle contient un alcool parmi le butanol, l'isopropanol, l'éthanol ou leurs mélanges, un cosolvant (lactone, cétone, amide) et un oxydant de type eau oxygénée, hydroperoxydes, eau de javel à 48° et leurs mélanges. Ce produit liquide peut aussi être formulé sous forme de gel en ajoutant de la bentonite, des dérivés de cellulose, de la silice...

Les revêtements protecteurs

Les revêtements temporaires ou sacrificiels

Les revêtements temporaires ont tendance à s'éliminer lors du nettoyage du graffiti déposé sur les surfaces traitées. Ils sont à base de cires, gommes, silicates de sodium ou de polymères acryliques.

A base de cires

La formulation anti-graffiti contient généralement une ou plusieurs catégories de cire, chacune contribuant, par ses propriétés particulières, à la qualité du produit et l'amélioration des propriétés anti-adhésives des parois revêtues (le pourcentage des matériaux utilisés varie selon la porosité et la nature de la surface à traiter). Trois types de cires ont été revendiqués pour cette application [9, 16-18] :

- les **cires naturelles**, d'origine animale, telles que les cires d'abeille qui apportent une texture uniforme à la pâte, ou d'origine végétale, telles que les cires de carnauba qui sont très dures (haut point de fusion) et empêchent l'incrustation des salissures ;

- les **cires dites minérales (paraffines)**, issues de résidus pétroliers, généralement constituées d'un mélange d'hydrocarbures saturés de masse moléculaire élevée (entre 300 et 400), et dont le point de fusion varie de 48 à

62 °C. On les rencontre à l'état naturel sous le nom d'ozocénite.

Les paraffines présentent l'avantage d'autoriser les échanges gazeux de type osmotique, d'être inertes, inoffensives et économiques (sous-produits pétroliers). Elles sont efficaces pour les peintures en aérosols ou les stylos à pointe feutre et sur les supports en pierres. Elles peuvent être utilisées de deux manières, soit sous forme d'émulsion aqueuse, pulvérisée sur le support au pistolet, déposées au rouleau ou à la brosse, soit fondues à 90 °C avant utilisation, puis pulvérisée à chaud sur le support [19] ;

- les **cires synthétiques** microcristallines, obtenues à partir de certaines cires naturelles et d'oligomères (cires de polytétrafluoroéthylène, PTFE ; cires de propyléthylène, PE ; cires de polytétrafluoroéthylène modifiées par le propyléthylène, cires de polypropylène et cires d'amides amorphes).

L'amélioration des propriétés anti-adhésives de ces cires a été brevetée par l'ajout de silicones de type polyméthylsiloxane ou polyméthylphénylsiloxane [20], ou des résines acryliques [21].

De même, des revêtements à base de cire et de silicates de sodium ont été envisagés [22-24]. Les silicates de sodium ne sont efficaces qu'en usage interne, ce qui peut s'expliquer par le fait que le recouvrement est perméable à l'eau et à tendance à s'éliminer au contact de la pluie. Ces revêtements sont efficaces sur les surfaces poreuses peintes ou non de type béton, brique, bois, pierre, ardoise et contre les graffiti en aérosols (acryliques, gomme) ou marqueurs.

L'usage de bentonites et de gommes végétales est aussi envisageable pour les traitements des surfaces internes [25].

La température de fusion des cires est à prendre en considération. Elle varie généralement de 40 à 180 °C. Les formulations proposées sont aqueuses ou à base de solvants organiques de type dérivés halogénés, hydrocarbures saturés, ou toluène. Elles peuvent être utilisées comme telles, en tant que revêtement anti-graffiti, ou comme adjuvant dans des peintures au moment de leur emploi ou au cours de leur fabrication pour obtenir des propriétés anti-adhé-

sion. Les formulations sont appliquées au moyen des dispositifs d'enduction usuels, tels que brosse, pinceau, pistolet ou en aérosol.

Nettoyage de la surface protégée par les cires

L'élimination du graffiti déposé sur les revêtements à base de cire se fait généralement à l'aide d'un jet d'eau chaude à une température supérieure à la température de fusion de la cire qui possède la température de fusion la plus élevée dans la formulation, et à une pression de l'ordre de 1,7 MPa.

L'usage de solvants non aqueux est aussi à retenir. Les solvants utilisés sont souvent des solvants chlorés (dichlorométhane), NMP (1-méthyl-2-pyrrolidone), la pyrrolidinone, ou encore des formulations plus spécifiques comme celles proposées par Vo-Thanh [15].

Cette méthode « agressive » de nettoyage est efficace sur les surfaces poreuses de type brique, béton, bois, pierre et sur les graffiti sous forme d'aérosol ou de marqueurs.

A base de polymères acryliques

Ces résines forment, lors du durcissement, un réseau de surface très dense empêchant la pénétration du graffiti.

Les polymères acryliques les plus employés sont les polyacrylates de méthyle et d'éthyle, les polyméthacrylates de méthyle, les polyméthylacrylamides. Ces unités acryliques peuvent être utilisées seules : c'est le cas d'une formulation [26] à base de polymères acryliques réticulés⁷. Elle est commercialisée sous forme de suspension aqueuse de polymères à base de méthacrylate de méthyle, de méthylacrylamide, d'acrylate d'éthyle, et d'un mélange de méthylacrylamide et de formaldéhyde qui assure la réticulation. Ces polymères constituent la base du film protecteur qui présente l'avantage d'être à la fois élastique (il ne pénètre pas), mou (il adhère à des surfaces flexibles) et flexible (il résiste même à haute température sans perdre l'adhérence). Ce film est efficace sur les surfaces vinyliques fragiles ou sur des surfaces plus dures, et contre les graffiti en aérosols ou les marqueurs. L'élimination du graffiti se fait à l'aide d'un détachant spécifique qui peut aussi être utilisé comme apprêt sur les surfaces

vinyliques. Ce détachant se compose d'un solvant chloré de type dichlorométhane pour les surfaces vinyliques, ou méthyl éthyl cétone pour les surfaces flexibles (ce dernier solvant est peu utilisé à cause de son inflammabilité), d'un agent de coalescence, de tensioactifs non ioniques (polysilanes fluorés) et de triéthanol amine.

Des polymères acryliques formulés avec d'autres unités ont été revendiqués :

- Avec des alcools polyvinyliques (PVA) [27-28]

L'alcool polyvinylique doit avoir un nombre de groupements hydroxyles compris entre 5 et 50 % du nombre des groupements carboxyliques de la résine acrylique. La réaction de réticulation entre les deux résines étant lente, un complexe de tétra-amino zinc dans une solution ammoniacale est additionné à l'émulsion résine acrylique/PVA et à la solution du PVA. Un aldéhyde est aussi ajouté (formaldéhyde ou glyoxal) afin de réduire la solubilité du PVA durant le séchage en transformant une partie des groupements hydroxyles en dérivés formol. Dès l'application de la formulation sur la surface et son exposition à l'air, le complexe sèche et l'ammoniac est rapidement évaporé. Le système devient ainsi acide.

Ce revêtement est formulé pour être efficace sur les marqueurs et les peintures en aérosol.

- Avec un terpolymère chlorure de vinyle-acétate de vinyle-acide maléique [29]

Une résine A⁸ est obtenue à partir d'un terpolymère chlorure de vinyle-acétate de vinyle, acide maléique. Une résine B⁹ est un polyméthacrylate de méthyle. Par la suite, les deux résines sont mélangées entre elles à diverses proportions pour donner le vernis anti-graffiti.

- Avec un polymère vinylidène fonctionnalisé [30]

Ludwig a breveté une composition à base de latex qui contient un polymère acrylate d'alkyle et/ou méthacrylate d'alkyle et un polymère vinylidène contenant des groupes polaires (CN, CONH₂, halogène...).

L'efficacité des revêtements est aussi liée à la manière dont ils sont déposés sur le substrat. En effet, les recouvrements classiques (peintures liquides) ont

souvent tendance à devenir instables suite à l'occlusion de l'air dans la région où la peinture est en contact direct avec le substrat. Parmi les techniques utilisées, on citera l'assistance électrostatique [31]. Ce « chargement inducteur » de la composition crée une pression électrostatique sur la surface, ce qui aura pour effet de diminuer les espaces entre le support et le revêtement.

Nettoyage des revêtements temporaires à base de polymères acryliques

Avec ces revêtements temporaires à base de polymères acryliques, l'élimination des graffiti se fait à l'aide d'alcools tels que le méthanol, les alcools isobutyliques/alcools benzyls épaissis par un éther cellulosique. Des formulations spécifiques ont été développées [26]. Dans les cas extrêmes, le film protecteur doit être sacrifié (utilisation de décapants¹⁰ comme la soude caustique, des solutions ammoniacales, ou d'autres décapants plus spécifiques).

On procède par la suite à l'application d'une ou plusieurs couches de vernis.

Autres revêtements temporaires

A côté des deux types de revêtements à base de cires ou de résines acryliques précédemment décrits, d'autres formulations de revêtements temporaires sont brevetées. On citera comme exemple celles de Rawlins [32] et Svensson [33].

- Le procédé de Rawlins consiste à appliquer trois couches de formulations différentes. La première couche permet de donner à la surface des propriétés adhésives de manière à ce qu'une autre couche puisse être appliquée ; elle est composée essentiellement d'agrégats de types argiles de Chine¹¹, mica¹² et différents agents liants sélectionnés parmi les polyacétates de vinyle et les mélanges polybutadiène-styrène. La deuxième couche permet de rendre la surface plus résistante et dure. Elle est constituée de plâtre sous forme de sulfate de calcium, d'agent liant (gomme arabique, polyacétate de vinyle, butadiène-styrène), de mica pour durcir la composition, d'un saturant (alumine, argile de chine) et d'un colorant soluble dans l'eau. Cette surface est par la suite texturée. La troisième couche est à base

de cellulose. Selon l'auteur, la surface est alors telle que l'écriture avec des marqueurs devient impossible. Dans le cas des aérosols, l'auteur indique qu'il suffit de vaporiser une peinture à base de nitrocellulose de la même couleur que celle du graffiti (la majorité des graffiti contient de la nitrocellulose). Cela permettra de dissoudre la tache grâce aux solvants contenus dans la peinture. L'efficacité d'une telle procédure revendiquée dans le brevet nous paraît tout à fait aléatoire.

- Le procédé de Swensson consiste à préparer une solution contenant deux polysaccharides. Le premier forme directement un film lors de sa précipitation, alors que le second forme un gel. Le premier polysaccharide est sélectionné parmi les celluloses, l'amidon, les gommes, le dextran. Le second est choisi parmi les polysaccharides existant dans les algues (agar) ou les polysaccharides microbiens. Ce revêtement est temporaire puisqu'il est détruit lors du nettoyage du graffiti à l'aide d'un jet d'eau chaude. Il est efficace sur les supports de type béton, verre et aluminium.

Conclusion relative aux revêtements temporaires

Il apparaît clairement que les revêtements décrits ci-dessus (cires, polymères acryliques ou autres) présentent des avantages non négligeables tels que la non toxicité et le coût de fabrication intéressant pour certains. Ils ont cependant l'inconvénient d'avoir une faible résistance aux effets atmosphériques et aux solvants employés pour enlever le graffiti, ce qui requiert le plus souvent l'application d'une nouvelle couche de revêtement après chaque cycle de nettoyage.

Les revêtements permanents

Ils sont à base de polyuréthanes, de silicones ou de polymères fluorés. Ce type de polymères présente l'avantage de former des réseaux de surface très denses et/ou d'avoir des tensions superficielles tellement faibles que le graffiti ne peut pas s'accrocher de manière stable sur la peinture traitée.

A base de polyuréthane [34-37]

Les polymères présentent des liaisons uréthanes $-NHC(O)O-$ formées par réac-

tion de composés contenant un groupelement hydroxyle sur un groupement isocyanate. Les formulations revendiquées résultent de la réaction entre un polyisocyanate (souvent diisocyanate aliphatique) et un polyol. Les polyols utilisés peuvent contenir diverses fonctions de type ester, ou des insaturations... On obtient un réseau tridimensionnel très réticulé. Les revêtements obtenus présentent une bonne adhésion à divers substrats (brique, bois, métal, plastique) et sont efficaces contre les graffiti en aérosols ou les marqueurs. Ils présentent cependant l'inconvénient de nécessiter des surfaces très sèches puisque leur tenue à l'humidité est moyenne, et de contenir un haut pourcentage de VOC (composés hautement volatils), ce qui restreint considérablement leurs champs d'application.

La qualité du revêtement obtenu reste médiocre puisqu'il est difficile d'accéder à une surface parfaitement lisse et ne présentant pas de défauts (cratères...). Ceci est dû à la haute tension de surface du polyuréthane. L'utilisation de polyuréthanes modifiés et plus particulièrement d'allophanates fluorés a été ainsi envisagée pour améliorer l'aspect externe du revêtement en diminuant considérablement l'énergie de surface.

A base de silicones [38-44]

Les silicones utilisés dans les revêtements anti-graffiti sont des polysi-

loxanes fonctionnalisés. Ils peuvent être utilisés seuls, mais sont plus souvent associés à d'autres polymères et notamment à des résines polyuréthanes aliphatiques, des polymères acryliques ou méthacryliques. Ainsi Schubert *et al.* [38-39] décrivent une formulation à base de polymère méthacrylique et d'un α , ω -hydroxy, -carboxy, et/ou époxy polysiloxanes (figure 1).

Le revêtement obtenu est efficace sur le bois, les textiles, le verre, la céramique, le plastique, le ciment et d'autres matériaux particuliers.

Une autre formulation est brevetée par Meynier et Tarrade [40]. Elle contient un mélange de résine polyuréthane aliphatique contenant des groupements NCO, un polymère acrylique et un silicone modifié du type représenté dans la figure 1.

La polymérisation a généralement lieu après 24 h suivant le dépôt du vernis. La durée de polymérisation dépend de la température et de l'humidité du milieu. Les surfaces traitées sont de type béton, pierre, bois, brique, crépis, métaux, matières plastiques.

Il est aussi possible que les silicones soient employés comme adjuvants de protection en association avec des peintures classiques aqueuses (ou contenant d'autres solvants) ou huileuses, colorées ou non¹³, et permettent ainsi de diminuer le dépôt de salissures et de graffiti.

C'est le cas de la composition proposée par Coppa [41] à base de silicone

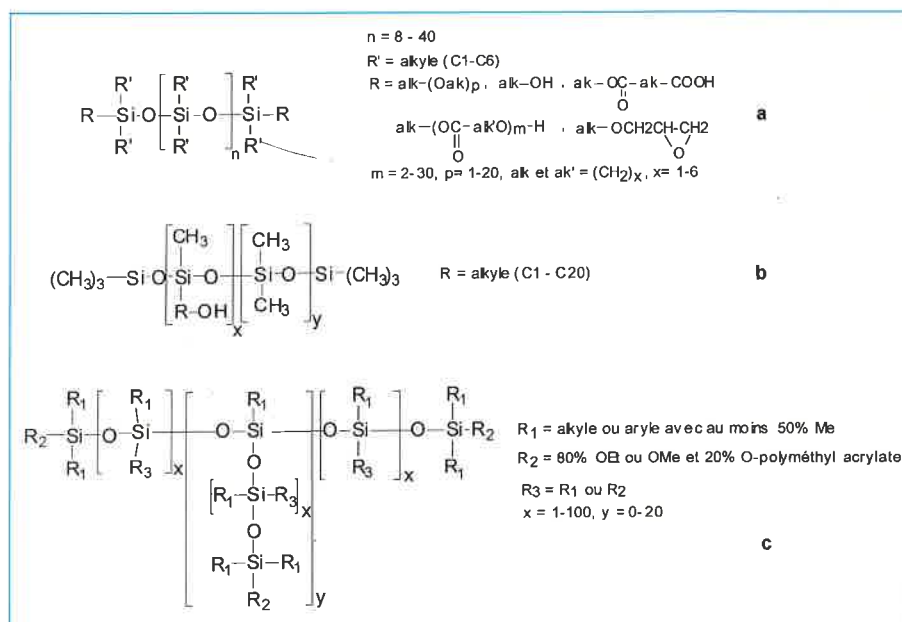


Figure 1 - Exemples de polymères à base de silicones utilisés dans les revêtements permanents : a selon [38-39] ; b selon [40] ; c selon [43-44].

fonctionnel, et notamment d'émulsion cationique d'un silicone renfermant des groupements amino et des émulsions de résines polyméthylsiloxanes, et de la formulation revendiquée par Martin [42] où le silicone est présent sous forme d'huiles de silicone ou de gomme de silicone¹⁴. Dans ce dernier cas, le revêtement présente l'inconvénient de nécessiter un traitement préalable consistant à laver la surface avec de l'eau savonneuse pour éliminer toutes traces de salissures et à appliquer par la suite une à deux couches d'apprêt¹⁵. Le dépôt d'une couche de peinture claire sur la composition est aussi conseillé.

La composition décrite par Reusmann *et al.* [43-44] est également utilisée comme additif dans diverses peintures, laques (à base d'eau ou de solvants)... Elle est efficace sur divers types de surfaces : bois, verres, plastiques, céramiques, textiles, ciments et quelques métaux. Elle est à base de silicones du type représenté dans la *figure 1c*. Ce polymère est obtenu par une réaction de substitution nucléophile catalysée des groupements OEt et OMe d'un organoalkoxysiloxane par les fonctions OH d'un copolymère acrylique. Les monomères acryliques utilisés pour aboutir à ce dernier copolymère sont l'acrylate d'hydroxyéthyle, l'acrylate d'hydroxypropyle et les méthacrylates d'hydroxyéthyle et d'hydroxypropyle. On obtient ainsi un mélange contenant au moins 20 % de siloxane à chaîne polyacrylique et 80 % de l'alkoxysiloxane qui n'a pas réagi.

Conclusion relative aux revêtements permanents à base de silicones

Il est intéressant de noter que les silicones sont imperméables à l'eau, mais sont très peu, voire pas du tout, imperméables aux huiles. De plus, il est parfois indispensable de traiter la surface avant l'application du revêtement. Le mélange entre les silicones et d'autres résines acryliques, uréthanes ou autres permet d'exacerber les propriétés anti-adhésives et notamment l'imperméabilité des revêtements à l'eau et aux graisses, même si pour ces dernières l'imperméabilité reste toujours assez faible et ne se manifeste qu'après une longue période de séchage. De plus, l'efficacité des silicones est réduite dans les cas des graffiti contenant des solvants aromatiques.

A base de composés fluorés [45-60]

L'utilisation des polymères fluorés dans des revêtements anti-graffiti a été envisagée dans les années 80. La plupart des brevets déposés avait comme objectif (sous-entendu) de remplacer dans des formulations déjà déposées, le silicone par un polymère fluoré et ce pour améliorer le caractère oléophobe et hydrophobe du revêtement. Par ailleurs, ce type de polymères présente aussi des propriétés imperméabilisantes, une bonne inertie face aux solvants, graisses et huiles, une bonne tenue au vieillissement et préserve l'intégrité et l'aspect extérieur de supports de différents types (pierre, céramique, béton, ciment, plastique, métal et verre) [45].

Les polymères fluorés brevetés dans la plupart des revêtements anti-graffiti sont, à des détails près, de même composition. On distingue ainsi trois grandes classes de revêtements fluorés :

- les esters fluorés et plus particulièrement des acrylates fluorés ;

- les polyéthers ;
- les perfluoroalkylalkoxysilanes.

Acrylates fluorés

Les monomères acryliques fluorés les plus utilisés peuvent être schématisés selon la formule générale I de la *figure 2*, et sont obtenus par des réactions d'estérification ou de trans-estérification classiques d'acides ou dérivés acryliques, méthacryliques avec les alcools fluorés correspondants. Il a été constaté que les structures les plus actives sont de type Ia, mais d'autres monomères de type ester Ib peuvent aussi être utilisés (*figure 2*).

Ces monomères sont souvent copolymérisés [46] avec d'autres oligomères ou monomères insaturés de type acrylate hydroxylé de type II (*figure 2*). Ce copolymère est formulé avec un polyuréthane qui contient un groupement terminal NCO pour permettre une réticulation.

La composition est appliquée comme telle en une ou plusieurs couches grâce aux techniques clas-

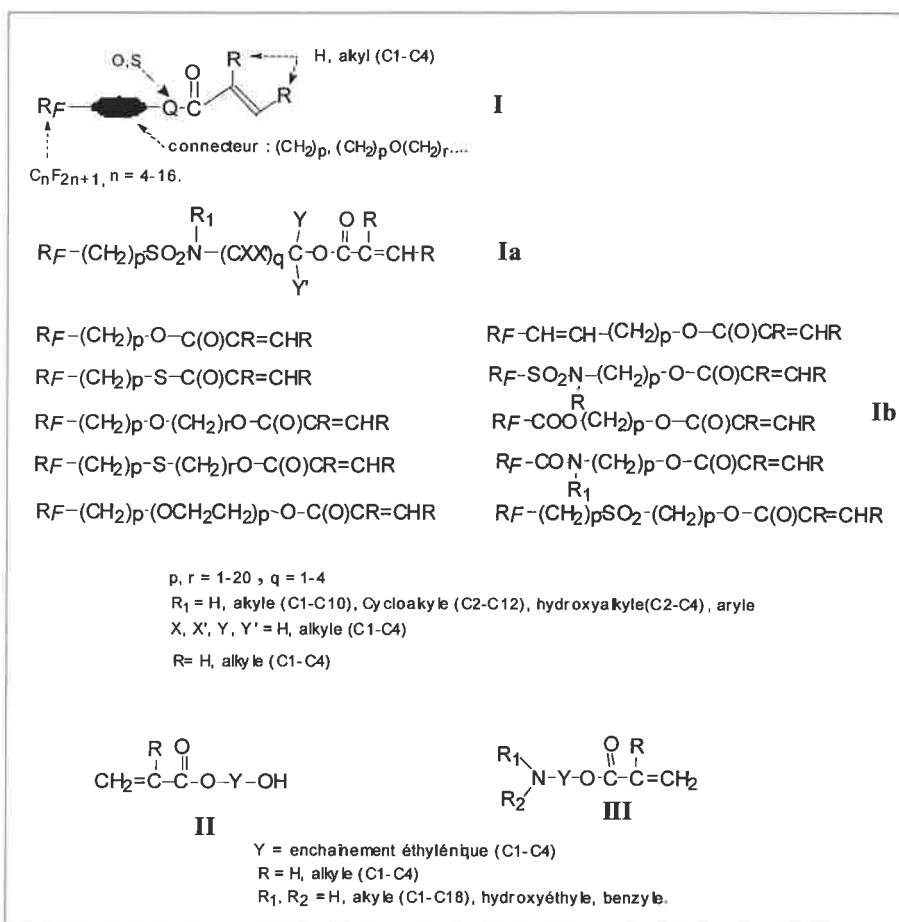


Figure 2 - Monomères de type ester entrant dans la formulation des revêtements de type acrylates fluorés développés par Atochem [46-47].

siques d'enduction ou en déposant dans un premier temps le copolymère fluoré et dans un deuxième temps un prépolymère isocyanate en présence de catalyseur¹⁶. Une seconde formulation contenant des monomères acryliques avec un groupement ammonium quaternaire permet une application plus aisée [47].

L'application de cette seconde formulation sur les surfaces à traiter se fait de la même manière que précédemment. L'évaporation de l'eau et des autres solvants permet ainsi l'agglomération du polyisocyanate en gouttelettes et la diffusion simultanée des molécules du polymère fluoré. Les groupements NCO et OH réagissent et le film obtenu est réticulé.

D'autres formulations du même type sont brevetées (vernis pour matériaux plastiques thermoplastiques et thermoélastiques) [48-49].

Polyfluoropolyéthers (PFPE)

Les protections à base de fluoropolyéthers présentent l'avantage de permettre à la pierre et aux matériaux peints de respirer (évaporation capillaire de l'eau). Cependant, ils ont tendance à changer l'aspect du matériau de départ. Le revêtement doit souvent être éliminé par traitement abrasif.

Les polyfluoropolyéthers (figure 3) sont généralement formés d'une partie perfluorocarbonée contenant elle-même un fluoropolyéther et de deux parties hydrocarbonées mono- ou polyfonctionnalisées (groupements OH dans l'exemple 1, CN, allyle...). Ces trois blocs sont liés entre eux par divers types de connecteurs : chaînes alkyles, aromatiques..., ou des connecteurs fonctionnalisés susceptibles de former des liaisons hydrogène avec les accepteurs basiques, comme représenté dans l'exemple 2 de la figure 3 [50].

L'efficacité du revêtement est liée à la nature du groupement terminal fonctionnalisé et de la surface à traiter, plus particulièrement de sa porosité. Il a été ainsi remarqué que les PFPE possédant des groupements terminaux perfluoroalkylés sont efficaces sur les matériaux dont la porosité est inférieure à 10 % [51], alors que ceux possédant des groupements fonctionnels en bout de chaîne, seuls ou avec des copolymères ou homopolymères tétrafluoroéthy-

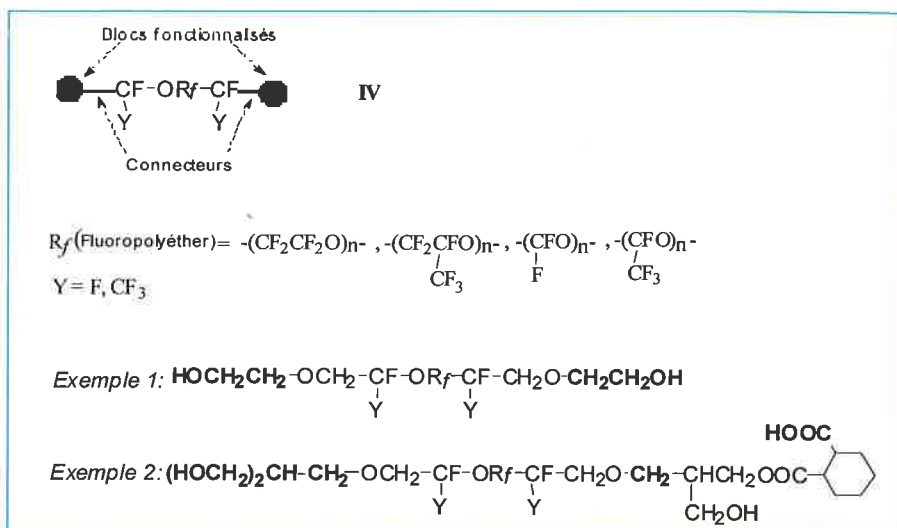


Figure 3 - Structures générales des monomères entrant dans la formation des revêtements de type polyéthers fluorés développés par Ausimont [50].

lènes, sont efficaces sur des matériaux de porosité plus importante, mais ont tendance à déformer la surface traitée (formation d'auréoles, taches...) [52]. On a cependant remarqué que les PFPE possédant des groupes OH (figure 3, exemple 1) en bout de chaîne ont l'avantage d'être résistants, qu'ils ne modifient pas l'aspect de la surface traitée et ne requièrent pas de prétraitement. Cependant, des quantités importantes de solvant sont indispensables dans leur formulation et lors du détachage du graffiti [50, 52].

Sur les revêtements obtenus à partir de ces formulations, l'élimination du graffiti se fait grâce à divers solvants (éthanol, N-méthylpyrrolidone,

solvants nitrés, mélange de toluène/xylène/butanone/éthylène glycol/isopropanol...).

Perfluoroalkylalkoxysilanes

Ce type de composés a fait l'objet de diverses études [53-56]. Ils sont revendiqués en tant qu'agents de protection et d'imprégnation de divers matériaux tels que pierre, verre, béton, textiles et papiers. Ils peuvent être appliqués sur le support à traiter sous forme de monomère perfluorosulfonamide siloxane de type V schématisé dans la figure 4 [57]. Ceci facilite leur imprégnation et augmente leur efficacité même à faible concentration. Ils réticulent par la suite entre eux par les groupes siloxanes et

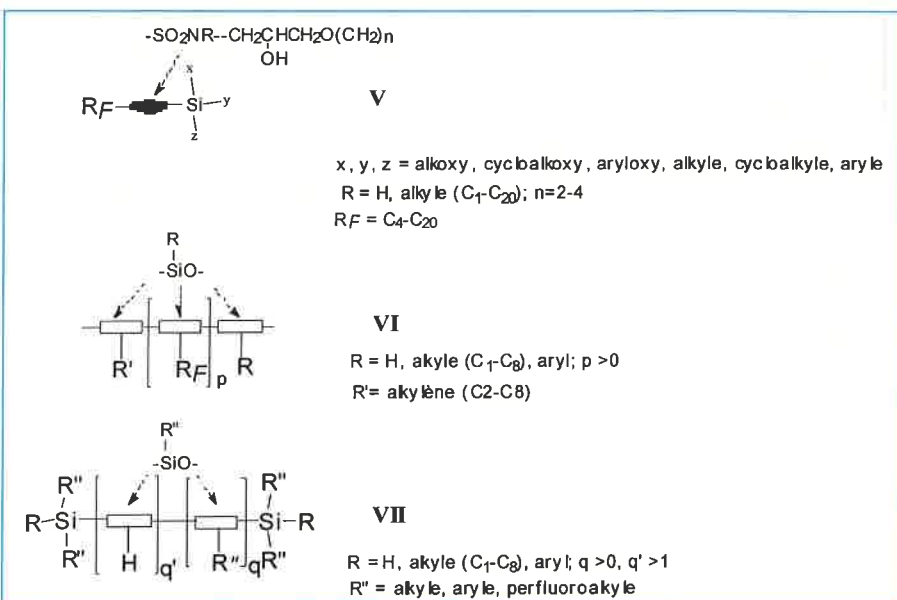


Figure 4 - Structures générales de perfluoroalkylalkoxysilanes entrant dans la formulation des revêtements permanents [57-58].

avec le substrat (pierre, textile, papier). Cependant, les formulations aqueuses sont très peu stables et les alcoxysilanes ont tendance à s'hydrolyser en silanols en présence d'eau, puis à polymériser en polysiloxanes. Des sulfonamides perfluoroalkylées, des polyéthers hydrophiles ou des résines époxydes doivent être additionnés pour permettre de disperser et d'émulsionner les alcoxysilanes fluorés en milieu aqueux et rendre ainsi ces formulations plus stables.

La deuxième possibilité brevetée consiste à appliquer directement sur le support, non pas le monomère, mais le polymère organopolysiloxane schématisé par la structure VI de la figure 4 [58]. Ces composés sont souvent mélangés à des organohydrogénopolysiloxanes de type VII.

Les films protecteurs obtenus sont imperméables à l'eau et aux huiles et possèdent une basse énergie de surface et une forte adhérence au substrat. Ils sont efficaces sur les supports en plastique, en verre ou en métal.

Autres composés fluorés

Une formulation assez particulière est brevetée par Thünemann et Lochhaas [59]. Elle contient un complexe de polyélectrolytes et d'amphiphiles fluorés de charges opposées. Les polyélectrolytes revendiqués peuvent être cationiques non hygroscopiques tels que le chlorure de poly(acrylamidopropyl)triméthylammonium, ou anioniques tels que le sel de sodium de l'acide polyacrylique ou méthacrylique.

En ce qui concerne les tensioactifs fluorés pouvant entrer dans la formulation : les cationiques sont choisis parmi les amines fluorées et les sels d'ammoniums, alors que les anioniques appartiennent aux acides carboxyliques, sulfoniques ou phosphoriques.

Le complexe polyélectrolyte/tensioactif est formé en mélangeant une solution aqueuse du polyélectrolyte à une solution aqueuse du tensioactif. Le tout est émulsionné dans un solvant polaire de type méthanol, éthanol ou acétone.

Les compositions ainsi obtenues présentent des propriétés oléophobes et hydrophobes vis-à-vis de différentes surfaces et peuvent être utilisées sur une large gamme de matériaux : verre, bois, papier, métal... La tension superficielle du film obtenu est de 20 mN.m⁻¹.

Il est également possible que des composés fluorés soient utilisés comme additifs pour augmenter les propriétés anti-salissures et, entre autres, anti-graffiti des formules de peintures. C'est par exemple le cas de la formulation brevetée par Maier et Van De Mark [60] dont nous donnons quelques exemples dans la figure 5, qui est constituée par une molécule cœur liée à plusieurs chaînes fluorocarbonées.

Il a été démontré que la partie fluorée de l'additif s'oriente le long de la surface du revêtement de manière à former une barrière protectrice vis-à-vis des taches, alors que la partie non fluorée fixe l'oligomère à la composition résinique organique de la peinture par liaisons hydrogène.

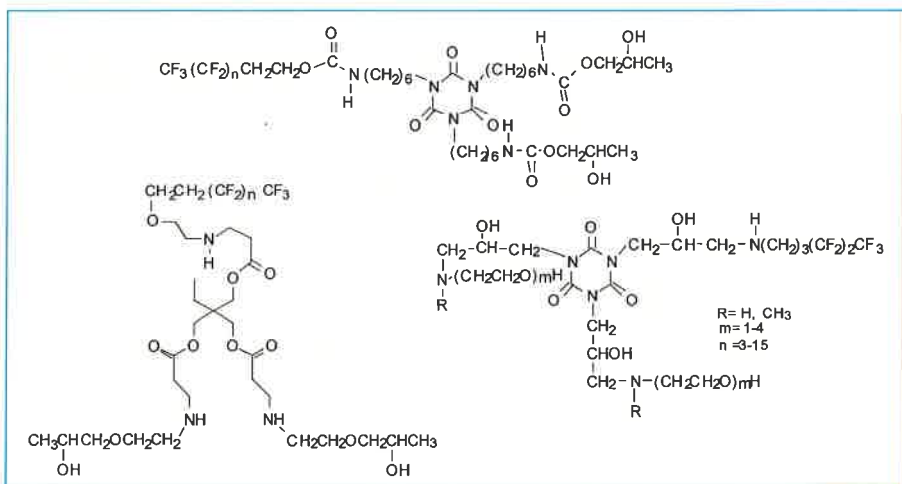


Figure 5 - Structures générales d'additifs fluorés entrant dans la formulation de revêtements permanents de type résine [60].

La formulation : les additifs aux revêtements protecteurs

Les additifs à additionner aux revêtements temporaires ou permanents sont des composés utilisés en faible concentration (quelques %), dont la fonction est soit de favoriser, soit d'empêcher certaines évolutions du produit [61]. Il s'agit des stabilisateurs UV, des agents anti-moussants, des anti-oxydants des agents thixotropes, des inhibiteurs de corrosion et des siccatifs.

Les stabilisateurs UV

Il s'agit d'augmenter la résistance des résines et des pigments aux UV (280-310 nm). La majorité des films incolores subissent des dégradations lors de leur exposition au soleil (craquelures, fendillements, jaunissements et autres phénomènes de surface). La vitesse avec laquelle ces phénomènes se produisent peut être réduite en ajoutant à la composition des stabilisateurs UV de type hydroxybenzophénone, benzothiazoles, amines encombrées dérivées de la 2,2,6,6-tétraméthyl N-méthylpipéridine ou des composés colorés de type complexes de nickel, dioxyde de titane...

Les agents anti-moussants

Ces agents diminuent la tension de surface des compositions liquides des revêtements. Il est important de noter qu'un agent anti-mousse peut être efficace à faible concentration et favoriser la formation de mousse à plus fortes concentrations. Les principaux anti-moussants sont des hydrocarbures, des polyéthers (monobutyl éther de l'éthylène glycol), silicones (polydiméthylsiloxane) et les fluorocarbures.

Les anti-oxydants

Les polymères organiques ont tendance à s'auto-oxyder en présence de l'oxygène atmosphérique. Cette réaction étant radicalaire, sa vitesse peut être réduite en additionnant des phénols encombrés ou des amines secondaires aromatiques.

Les agents de thixotropie

Les agents de thixotropie ou agents anti-coulures permettent d'augmenter la

rigidité de la composition lorsqu'elle n'est pas agitée (passage de l'état liquide à l'état gel). Les solutions colloïdales aqueuses d'hydroxydes de fer, d'aluminium, de kaolin et de gélatine... jouissent de cette propriété. Pour que la thixotropie soit maximale, il est nécessaire que les sels employés soient additionnés d'électrolytes en proportions convenables.

Les inhibiteurs de corrosion

La vitesse de corrosion des surfaces métalliques peintes peut être réduite en additionnant des agents de type silicate de zinc, chromate de zinc, plomb. De même, le benzoate de sodium permet de diminuer la formation de rouille dans des peintures à eau.

Les siccatifs

Ils catalysent la réaction de réticulation des peintures séchant par oxydation à l'air. Ce sont généralement des sels organiques de métaux lourds comme le plomb, le manganèse, le cobalt ou le zirconium, ou des acides organiques tels que les acides naphthéniques.

D'autres additifs plus spécifiques peuvent être additionnés à la formulation anti-graffiti, tels que des agents pour ajuster le pH (hydroxyde d'ammonium), des agents permettant d'utiliser la formulation en aérosol, plastifiants, des agents antiseptiques, des agents permettant la coalescence des résines entre-elles...

Autres composés entrant dans les formulations anti-graffiti

Les pigments

Les pigments sont des solides pulvérulents de granulométrie variée et contrôlée. Ils sont utilisés pour donner de l'opacité et/ou de la couleur. Aujourd'hui, les pigments sont presque tous d'origine synthétique. Il existe trois classes de pigments :

- les pigments minéraux. Ce sont des oxydes métalliques ou des sels métalliques d'acides minéraux. On peut citer le dioxyde de titane qui est un pigment blanc et le sulfochromate de plomb appelé jaune de chrome clair ;

- les pigments organiques, par exemple le bleu de phtalocyanine ;
- les pigments métalliques qui sont des poudres de métaux ou d'alliages (aluminium, zinc, bronze...).

Les matières de charge

Elles sont en grande partie d'origine naturelle. Les plus utilisées sont à base de carbonate de calcium (craies : 90-98 % CaCO₃, calcites, carbonates de magnésium et de calcium, poudres de marbre), s'y ajoutant des dolomies¹⁷, les kaolins¹⁸, les talcs¹⁹. Au contraire des pigments, les matières de charge ont une faible et parfois une très faible opacité et sont incolores. Produits très bon marché, elles permettent d'atteindre le taux nécessaire de matière pulvérulente dans des conditions économiques satisfaisantes.

Les agents de polymérisation

Étant donné que les résines employées dans les formulations anti-graffiti doivent souvent être polymérisées de manière radicalaire, l'ajout d'amorceurs et d'agents de transfert de chaîne est indispensable. Les amorceurs utilisés varient selon les conditions opératoires de la polymérisation. Dans le cas où la polymérisation se fait thermiquement, les agents employés sont de type peroxydes ou composés azotés (ex. : 2,2'-azo(bis)isobutyronitrile), alors que dans le cas où elle se fait photochimiquement, des photoamorceurs sont utilisés (benzoïne).

Conclusion

A l'heure actuelle, la présence de graffiti, en particulier sur les revêtements intérieurs et extérieurs des moyens de transport et sur les bâtiments publics et privés, pose d'importants problèmes de nettoyage. Dans ce travail, nous avons essayé de résumer les principales méthodes brevetées dans la littérature pour faire face à ces problèmes.

Il ressort ainsi que :

- les méthodes mécaniques ou chimiques (utilisation de décapants) ne sont pas capables d'éliminer totalement les graffiti et ont, de plus, des effets néfastes sur la surface à nettoyer et sur l'environnement ;

- les revêtements protecteurs, sur lesquels les graffiti ne peuvent pas s'accrocher, sont beaucoup plus efficaces. On en distingue quatre grandes classes :

- les peintures à base de cires

Elles sont souvent plus fragiles que les autres revêtements. Elles sont sensibles aux intempéries et ont peu de résistance face aux détachants utilisés pour enlever le graffiti.

- les peintures à base de résines acryliques réticulables

Lors de la polymérisation, il se forme un réseau très dense de surface empêchant ainsi une forte absorption du graffiti. L'inconvénient de ces peintures réside dans le fait que ce type de recouvrement est fragile aux chocs.

- les polysiloxanes

Ils possèdent des tensions superficielles faibles qui diminuent l'adhérence du graffiti. Toutefois, ils sont peu oléophobes et provoquent des défauts de surface tels que cratères ou yeux de poisson, ou refus de mouillage, et leur efficacité dépend de la nature du graffiti.

- les peintures à base de polymères fluorés

Elles présentent l'avantage d'avoir des tensions superficielles encore plus faibles que les polysiloxanes et donc de défavoriser l'accrochage des graffiti sur le support traité. Elles combinent à la fois les propriétés hydrophobes et oléophobes qu'on ne retrouve pas dans les peintures siliconées. Elles ont une bonne tenue à l'humidité, à l'inverse des polyuréthanes, et sont beaucoup plus résistantes que les revêtements à base de résines acryliques ou de cires.

Notons, cependant, que la majorité des revêtements proposés présentent, en plus de leurs inconvénients spécifiques, d'autres inconvénients communs qui ont tendance à rendre leur champs d'application assez restreint. On citera par exemple :

- leur coût de fabrication assez élevé ;

- la difficulté d'application sur la surface à traiter ;

- l'inefficacité des revêtements sur certaines couleurs de graffiti ;

- la nécessité d'avoir des surfaces parfaitement propres, sèches et sans aucun résidu huileux ;

- l'impossibilité d'application sur certaines surfaces peintes ;

- leur fréquente nocivité puisqu'ils contiennent des solvants volatils ;

- leur élimination souvent facile avec le temps ou en présence du solvant utilisé pour nettoyer le graffiti.

Ainsi, l'arme absolu anti-graffiti reste encore à trouver. Réside-t-elle dans la chimie ou dans la psychothérapie des taggers ?

Notes

- ¹ Les pigments sont des substances finement divisées, insolubles dans le milieu de suspension.
- ² Leur poids moléculaire moyen est égal à 80 000 (polyacrylate de méthyle, polyacrylate de butyle, polyméthacrylate de méthyle...).
- ³ Les colorants sont solubles dans le milieu de suspension.
- ⁴ Destruction du calcin qui est le produit d'autoprotection des pierres.
- ⁵ PGR™ commercialisé par AGP Systems, Inc., Windham, NY (États-Unis).
- ⁶ L'agent de thixotropie (anti-coulure) facilite l'étalement de la peinture et plus particulièrement permet d'éviter la formation de coulures lorsque la peinture est appliquée sur une surface verticale.
- ⁷ Rhoplex™ HA-16 commercialisé par Rohm & Haas, Philadelphie, PA (États-Unis).
- ⁸ Connue sous le nom de VILIT™ AC43 commercialisé par Huls, Somerset, NJ (États-Unis).
- ⁹ Connue sous le nom de Plexigum™ M825 commercialisé par Röhm, Brüttsellen, (Allemagne).
- ¹⁰ Préparation susceptible de faciliter ou de provoquer, par des actions physiques et/ou chimiques, l'enlèvement total ou partiel ou le nettoyage superficiel de l'ancien revêtement.
- ¹¹ $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.
- ¹² $\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$.
- ¹³ Insl-Thane II™ Industrial Warehouse Acrylic Enarnel commercialisé par Insl-X Products Corp., Stoney Point, NY (États-Unis).
- ¹⁴ Calféutrage de silicone (Silicone II) commercialisé par GE™ Silicones, Waterford, NY (États-Unis).
- ¹⁵ Aquacrylic Gripper™ commercialisé par ICI Paints (Canada) Inc., Concord, Ontario, Canada.
- ¹⁶ Le revêtement est réticulé *in situ* sur le substrat traité, ce qui fait appel à des groupements chimiques capables de réagir à température ambiante et sans activation thermique ; seuls les catalyseurs sont tolérés.
- ¹⁷ Calcaires magnésiens caractérisés par la présence de petits rhomboèdres de dolomite dans une pâte calcaire magnésienne (la dolomite est constituée de CaCO_3 et de MgCO_3).
- ¹⁸ Argile blanche formée de kaolinite $\text{H}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_9$.
- ¹⁹ Métasilicate acide de magnésium, $\text{Mg}_3\text{H}_2(\text{Si}_3\text{O}_{10})_4$.

Références

- [1] Kinloch A.J., *Adhesion and adhesives*, Chapman and Hall, Eds., New York, 1988.
- [2] Wu S., *Polymer interface and adhesion*, M. Dekker, Ed., New York, 1982.
- [3] Lee L.H., *Fundamentals of Adhesion*, L.H. Lee., Ed., Plenum Press, New York, 1991.
- [4] De Gennes P.G., *J. Chem. Phys.*, 1971, 55, p. 572.
- [5] Adamson A.W., *Physical chemistry of surfaces*, Wiley, New York, 5th ed., 1990, chapter 10.
- [6] Fowkes F.M., *Treatise on adhesion and adhesives*, M. Dekker, Ed., New York, 1968.
- [7] Darque-Ceretti E., *La Revue de Métallurgie-CIT/Science et Génie des Matériaux*, 1997, mai, p. 618.
- [8] Lerner O., brevet FR n° 2 390 484 du 11 mai 1977.
- [9] Perlman D., Black R.H., brevet US n° 5 773 091 du 11 juillet 1996.
- [10] Madsen C.H., Hansen C.M., brevet US n° 4 836 950 du 18 septembre 1986.
- [11] Valasek G.M., brevet US n° 4 664 721 du 11 décembre 1985.
- [12] Caster K.C., Readshaw R.L., brevet US n° 4 865 758 du 8 novembre 1988.
- [13] Narayanan K.S., Fusiak F., brevet US n° 5 154 848 du 13 octobre 1992.
- [14] Leys C.W., brevet US n° 5 024 780 du 30 août 1989.
- [15] Vo-Thanh M., brevet FR n° 2 683 541 du 8 novembre 1991.
- [16] Vo-Thanh M., brevet FR n° 2 683 540 du 8 novembre 1991.
- [17] Brett C., brevet DE n° 197 43 566 A1 du 2 octobre 1997.
- [18] Romesohl H., *Bautenschutz Bausanierung*, 1996, 19, p. 18.
- [19] Pomeroy V., brevet FR n° 2 686 615 du 27 janvier 1992.
- [20] Sejourant F., brevet EU n° 0 020 695 B1 du 27 décembre 1979.
- [21] Park V.K., brevet US n° 5 750 269 du 28 décembre 1995.
- [22] Woods G., brevet US n° 5 528 220 du 20 mars 1995.
- [23] Clapp, brevet US n° 1 787 338 du 30 décembre 1930.
- [24] Helmstetter J.G., brevet US n° 5 246 495 du 5 mars 1992.
- [25] Berg, brevet US n° 2 260 882 du 28 octobre 1941.
- [26] Ebbeler R.E., brevet US n° 4 353 747 du 26 août 1981.
- [27] Hansen R.P., brevet US n° 4 169 088 du 30 mai 1978.
- [28] Anon, *Res. Discl.*, 1991, 326, p. 385.
- [29] Pierre A., brevet FR n° 2 686 614 du 28 janvier 1992.
- [30] Ludwig R., brevet US n° 3 790 520 du 2 mai 1972.
- [31] Everaerts A.I., Lamanna W.M., Seaver A.E., Tiers G.V., brevet US n° 5 817 376 du 26 mars 1996.
- [32] Rawlins P.R., brevet US n° 4 428 994 du 15 juillet 1981.
- [33] Svensson S., brevet US n° 5 750 189 du 10 septembre 1996.
- [34] Douelle J., brevet FR n° 2 752 848 du août 1996.
- [35] Reich M.H., Nelson K., brevet WO n° 98 11854 du 19 septembre 1997.
- [36] Yeske P.E., Slack W.E., Squiller E.P., brevet US n° 5 747 629 du 16 décembre 1996.
- [37] Macris M.N., Dobney D., brevet US n° 5 910 369 du 7 juin 1995.
- [38] Brandt L., Flosbach C., Kalus R., Schubert W., brevet US n° 5 426 151 du 17 novembre 1993.
- [39] Schubert W., *Eur. Coat. J.*, 1996, 4, p. 208.
- [40] Meynier C., Tarrade J.-L., brevet FR n° 2 681 072 du 10 septembre 1991.
- [41] Coppa J.-C., brevet FR n° 2 684 682 du 5 décembre 1991.
- [42] Martin L.-M., brevet CA n° 2 240 666 du 30 octobre 1997.
- [43] Josten W., Reusmann G., Silber S., brevet EP n° 835 897 du 11 octobre 1996.
- [44] Reusmann G., *Farbe Lack*, 1999, 105, p. 40.
- [45] Scheirs J., Burks S., Locaspi A., *Trends Polym. Sci.*, 1995, 3, p. 74.
- [46] Dessaint A.L., Lina M.-J., brevet US n° 4 478 975 du 19 janvier 1984.
- [47] Corpart J.-M., Lina M.-J., Bonardi C., Dessaint A., brevet US n° 5 798 415 du 29 novembre 1995.
- [48] Brehm M., Mueller M., Neeb R., brevet EP n° 628 610 du 14 décembre 1994.
- [49] Mueller M., Neeb R., brevet EP n° 628 614 du 14 décembre 1994.
- [50] Marchetti R., Voghera P., Turri S., brevet EP 739 923 du 18 avril 1996.
- [51] Mello E., Pasetti A., Soverini A., brevet IT n° 1161595 du 4 mars 1983.
- [52] Moggi G., Pasetti A., Piacenti F., Scala A., brevet IT n° 1233420 du 11 décembre 1987.
- [53] Smith D.D., brevet US n° 2 884 433 du 28 avril 1959.
- [54] Ojima I., Fuchikami T., brevet EP n° 115943 du 26 janvier 1984.
- [55] Yoshizumi M., Yamashita Y., Nishihara A., Nakamura A., Hayashi T., Kaneko M., Muraoka K., brevet DE n° 3913485 du 16 novembre 1989.
- [56] Higley D.P., brevet WO n° 932 0084 du 6 avril 1993.
- [57] Kirchmeyer S., Pohmer K., Hassel T., brevet US n° 5 547 711 du 19 mai 1995.
- [58] Kishita H., Yamaguchi K., Takago T., brevet US n° 4 985 526 du 3 mai 1990.
- [59] Thiinemann A., Lochhaas H., brevet WO n° 99 24513 du 6 novembre 1997.
- [60] Maier B.R., Van de Mark M., brevet WO n° 96 11981 du 6 octobre 1995.
- [61] Seymour R.B., Mark H.F., *Handbook of organic coatings*, Elsevier Science, New York, 1990.

Pour en savoir plus sur les peintures

- *Introduction to paint technology*, préf. S.R. Finn, 4^e ed., Oil and Colour Chemists' Association, Wemblay, 1976.

- *Paint and coating testing manual*, 14^e éd., J.V. Loleske Ed., American Society for Testing and Materials (ASTM), Philadelphia, **1995**.
- *Les peintures industrielles : produits et installations*, Nathan-Communication, Paris, **1989**.
- Stoye D., Freitag W., *Paints, coatings and solvents*, 2^e éd., Wiley-VCH, Weinheim, **1998**.
- *Surface coatings : raw material and their usage*, vol. 1, 3^e éd., Chapman and Hall, Londres, **1993**.
- *The Coatings Agenda Europe 1999*, **1999**.
- Dören K., Freitag W., Stoye D., *Waterborne coatings : the environmentally-friendly alternative*, Hanser/Gardner Publications, Cincinnati, **1994**.
- Flick E.W., *Contemporary industrial coatings : environmentally safe formulations*, Noyes Publications, Park Ridge, **1985**.
- *Surface coatings*, vol. 1 : *Raw materials and their usage*, the Oil and Colour Chemists' Association (Australie), Chapman and Hall, Londres, **1983**.
- *Surface coatings*, vol. 2 : *Paints and their application*, the Oil and Colour Chemists' Association (Australie), Chapman and Hall, Londres, **1983**.

(Ouvrages extraits d'une liste communiquée par l'Institut Textile et Chimique de Lyon (ITECH), E-mail : info@itech.fr).