

CORRIGE

- **Ces éléments de correction n'ont qu'une valeur indicative. Ils ne peuvent en aucun cas engager la responsabilité des autorités académiques, chaque jury est souverain.**

DOMINANTE "Peintures et encres"

I. Préconisation (sur 10 points)

Un professionnel du bâtiment fait appel à vos services pour la mise en peinture d'un lot de persiennes métalliques destinées à être posées dans un immeuble situé à 3 km de l'océan, et exposé à la pluie et à l'air salin.

Ces persiennes sont en tôle d'acier, et les lames sont consolidées par des fers plats soudés par point.

Quelle(s) solution(s) vous semble(nt) appropriée(s) pour la préparation des persiennes avant le recouvrement ? Quelles seront les parties les plus sensibles ?

Quel(s) système(s) de peinture préconiserez-vous ? Justifiez vos choix.

Préparation de surface :

- Ponçage + élimination de la rouille (voire sablage) 2 points
- Nettoyage de la surface 1 point
- Séchage 1 point

Parties sensibles : angles, points de soudures 2 points

Système :

- Primaire antirouille époxy bicomposant, ou alkyde courte en huile 2 points
- Finition acrylique ou alkyde ou polyuréthane 2 points

II. Expertise (sur 10 points)

Vous vendez à un industriel fabricant de lattes de parquet plaquées chêne, destinées aux grandes surfaces de bricolage, un système de vernis U.V. : fond dur et finition.

Votre client se plaint depuis la livraison de vos derniers lots des phénomènes suivants :

- perte d'adhérence de la finition sur le fond dur
- encrassement des bandes d'égrenage entre le fond dur et la finition
- tendance à la perte de brillance
- aspect « crispé » (mauvais rendu) du système

Quelles peuvent être les causes des phénomènes observés ? Par quels tests vérifier les hypothèses ? Comment résoudre rapidement le problème (y compris sur les pièces déjà fabriquées) ?

Apparemment le problème est « généralisé » donc un des 2 revêtements peut être mis en cause.

Perte d'adhérence :

- problème de réticulation d'une des 2 couches 2 points
- sous-couche trop « dure »

Encrassement des bandes :

- fond dur pas assez dur, donc pas assez réticulé 2 points
 - o problèmes de lampes très éventuellement
 - o problème de système de photoinitiateurs
 - o problème de choix ou quantité des monomères

Tendance à la perte de brillance et aspect crispé : 2 points

- contraintes entre la finition et le fond dur
- si le fond dur est « mou », la finition réticulant correctement crée du frisage et diminue ainsi la brillance perçue

Spectro I.R. pour vérifier sur le fond dur la composition liant, et la présence de photoinitiateurs 1 point

DSC pour vérifier le niveau de réticulation du fond dur 1 point

Remèdes pour les pièces finies : aucun !

2 points

Remède pour la suite de la production : fournir au plus vite un lot de fond dur conforme

III. Formulation (sur 10 points)

- Vous avez à déterminer la composition centésimale d'une peinture alkyde au trempé, à haut brillant, diluable dans l'eau. La formule doit respecter les paramètres suivants :
 - extrait sec massique : 40 %
 - CPV à déterminer entre les trois valeurs suivantes : 18%, 44% ou 79% correspondant respectivement à des λ de 0.3, 0.7 et 1.3 (approximativement)
 - Composition volumique des pulvérulents :
TiO₂ : 30% ; Omyacarb 5 : 30% ; Omyacarb 2 30% ; Bayferrox : 10%
- Vérifiez la CPV réduite de ce produit, en la calculant à partir des prises d'huile des pulvérulents (densité de l'huile de lin : 0,93). Fournissez le détail de vos calculs.
- Quelles matières premières pourrait-on éventuellement ajouter dans cette formule ? Comment pourrait-on la modifier de manière à diminuer son coût ?

Tableau 5 points

Matières premières		volumes	masses	% massiques
WorleeSol 61A	Sec	22.36	23.7	23.7
	Total	31.65	31.6	31.6
Tiona RCL 535		1.49	6.1	6.1
Omyacarb 5		1.33	3.6	3.6
Omyacarb 2		1.33	3.6	3.6
Bayferrox 110M		0.4	2	2
Byk 080		0.2	0.2	0.2
WEB Co 8 %		0.1	0.1	0.1
WEB Mn 9 %		0.1	0.1	0.1
Butylglycol		7	6.3	6.3
Triéthylamine		1.2	1.2	1.2
Laponite RDS 10 %		2	2	2
Eau		43.2	43.2	43.2
Pulvérulents		4.75		
Sec		27.11	39.2	

TOTAL 90 100 100

CPV = 18 %

1 point

ES (massique) = 40 %

2. CPVC = 62 %

$\lambda = 0.29$

2 points

3. antipeau, dispersant, mouillant, biocide

Augmenter la CPV, augmenter le taux de charges....

2 points

IV. Matières Premières (sur 15 points)

IV-1 Ecrivez le mécanisme réactionnel mis en jeu lors du séchage du vernis UV pour lattes de parquets ?

Mécanisme de polymérisation radicalaire
 Photoinitiateur $\rightarrow 2R^\circ$ radicaux

2 points

Initiation $R^\circ + M \rightarrow RM^\circ$
 Propagation $RM^\circ + M \rightarrow RMM^\circ$

2 points

Terminaison $R(M)_nM^\circ \rightarrow R(M)_{n+1}$

1 point

IV-2 Quelles sont les matières premières indispensables dans une formulation de vernis UV ?
 Donnez le rôle de chaque matière première et citez une famille chimique ?

Photoinitiateur : Forme des radicaux sous UV et initie la réaction

2 points

Dérivés acétophénone, acylphosphine oxyde, dérivés benzophénone, thioxanthone

Oligomère ou prépolymère : Donne les propriétés adhérence et résistance chimique, flexibilité .. du film

2 points

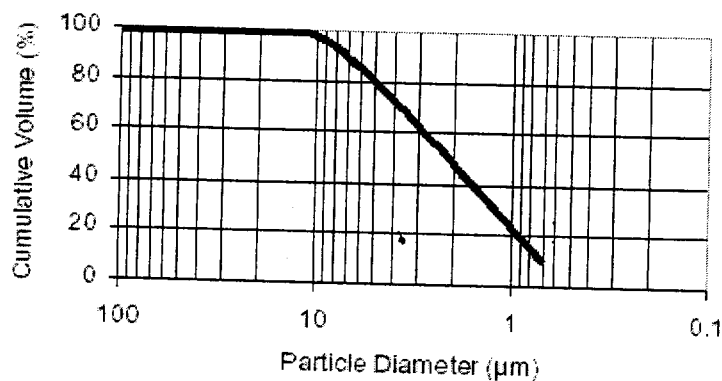
Epoxy acrylate, uréthane acrylate, polyester acrylate ..

Monomère : joue le rôle de diluant réactif : fluidifie le prépolymère et participe à la réaction de polymérisation radicalaire (influence sur la réactivité, la flexibilité, les propriétés mécaniques et résistance chimique)

2 points

Monoacrylate, diacrylate ...

IV-3 La fiche technique d'une des deux charges Omycarb, contient la courbe granulométrique suivante :



- Quelle est la particularité de l'échelle en abscisse ?
- Quelle est la proportion des particules ayant un diamètre supérieur à 5 µm ?
- Quel est le diamètre médian des particules ?

3. a. Echelle logarithmique. 3 points
 b. 20 % des particules ont un diamètre supérieur à 5 microns
 c. Diamètre médian : 2 microns

IV-4 Pourquoi neutralise-t-on la Worléesol 61A ?

- . Neutralisation : permet la dispersion de la résine dans l'eau 1 point

V. Physico-chimie (sur 15 points)

1. On réalise une mesure colorimétrique sur un échantillon de peinture sèche : on obtient alors dans le système CIE 1931 les valeurs suivantes :

$$X = 15 \qquad Y = 60 \qquad Z = 6$$

- Un de ces trois paramètres possède un sens physique : lequel ? A quoi correspond-il pour la couleur mesurée ?
- Vous disposez ci-dessous du diagramme de chromaticité CIE 1931. Que signifient les coordonnées x et y ? Calculez les pour l'échantillon, et placez le point correspondant. Quelle est sa couleur ?
- Quel est le principal inconvénient de ce diagramme de chromaticité ? Quel système colorimétrique permet de corriger ce problème ?
- Qu'appelle-t-on droite des pourpres ? Quelle est sa particularité ?
- Sachant que les coordonnées de l'illuminant D65 sont (0.3127, 0.3291) calculez la pureté colorimétrique et la longueur d'onde dominante de cet échantillon.

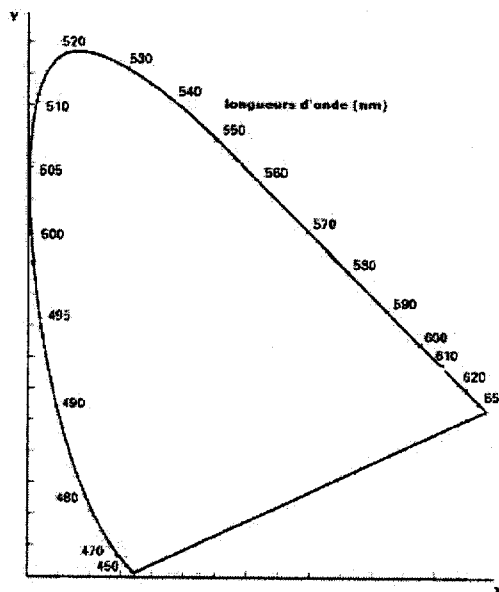


Diagramme de chromaticité CIE 1931 – échelle : 1 graduation = 0,05 unité

- Y correspond à la luminosité 1 point
 - $x = X / (X+Y+Z)$; $y = Y / (X+Y+Z)$ 1 point
 échantillon : $x = 0.185$; $y = 0.741$
 vert 0,5 point
 - Le système n'est pas uniforme : importance trop importante pour le vert et pas assez pour bleu et rouge ; de plus une distance mesurée sur le diagramme ne correspond pas à la différence réellement perçue entre deux couleurs. 1 point
 Le système CIELAB a été conçu pour pallier ces problèmes 0,5 point

- d. Droite des pourpres = segment inférieur du diagramme ; couleurs non spectrales. 1 point
- e. Longueur d'onde dominante : 531 nm ; pureté : 86 % 1 point

2.

- a. Sachant que la vitesse de sédimentation d'une particule dans un milieu résulte de l'équilibre entre les deux forces suivantes:

- la résultante gravité / poussée d'Archimède

$$F_1 = \frac{4}{3} \pi r^3 (\rho_2 - \rho_1) g$$

avec	r	rayon d'une particule de pigment
	ρ_2	masse volumique du milieu
	ρ_1	masse volumique du pigment
	g	accélération de la pesanteur sur terre

- La résistance du milieu ou traînée du milieu vis à vis de la particule

$$F_2 = 6 \pi r \eta v$$

avec	r	rayon de la sphère
	η	viscosité dynamique du milieu
	v	vitesse de sédimentation de la particule

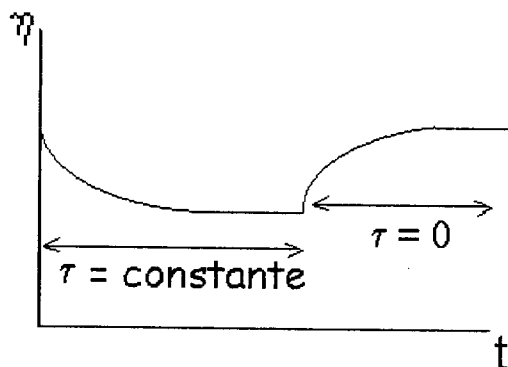
Donner l'expression de la vitesse de sédimentation. Commenter cette relation, en montrant notamment l'influence de la taille de la particule et de la viscosité du milieu sur le problème de sédimentation.

- b. Que signifie « flocculation » ?
- c. Quelle est la différence entre les phénomènes de flottation horizontale et verticale ?

- 2 a. $v = \frac{2}{9} r^2 (\rho_2 - \rho_1) g / \eta$ 1 point
 des particules de grande taille et un milieu peu visqueux favorisent la sédimentation. 1 point
- b. Regroupement des particules primaires sous forme d'agglomérats 0,5 point
- c. Flottation horizontale : répartition irrégulière des pigments en surface du film (variation de teinte par rapport à la teinte attendue) 0,5 point
 Flottation verticale : répartition irrégulière des pigments sur l'épaisseur du film (mis en évidence par le test de « rub out »).

3. Qu'est ce que la thixotropie ?
 Comment peut on la caractériser ? Quel est son intérêt ?

La thixotropie est la chute de viscosité, sous sollicitation constante (contrainte ou gradient de vitesse), dans le temps. A l'arrêt de la sollicitation le produit reprend sa viscosité initiale. 2 points



Pour caractériser la thixotropie, on doit solliciter le produit avec une valeur constante (par exemple vitesse constante sur un brookfield) et suivre l'évolution de la viscosité dans le temps. 1,5 point

L'intérêt est que la viscosité chute au cours du cisaillement, l'application est alors facilitée, et si le fluide est très thixotrope l'étalement est favorisé. 1,5 point

ANNEXE Matières premières

WorleeSol 61A	Liant alkyde ; teneur en huile (huile de lin) : 30 % ; indice d'acide : 35-45 ; densité sèche : d=1,06 ; livrée en solution à 75 % dans un mélange 1 : 1 de butylglycol et butanol (densité de ce mélange de solvants : 0.85)
Tiona RCL 535	Pigment blanc (TiO ₂) ; densité : d=4,1 ; prise d'huile : 18 %
Omyacarb 5	Carbonate de calcium ; densité : d=2,7 ; prise d'huile : 14 %
Omyacarb 2	Carbonate de calcium ; densité : d=2,7 ; prise d'huile : 14 %
Bayferrox 110M	Oxyde de fer rouge (α-Fe ₂ O ₃) micronisé ; densité : d = 5,0 ; prise d'huile : 28%
Byk 080	Antimousse ; dosologie : 0,2 % sur la masse totale
WEB Co 8 %	Siccatif ; dosologie : 0.04 % en masse de métal sur la résine sèche
WEB Mn 9 %	Siccatif ; dosologie : 0.4 % en masse de métal sur la résine sèche
Butylglycol	Cosolvant ; densité : 0,9 ; dosologie : 5 % sur la masse totale de liant
Triéthylamine	agent neutralisant ; dosologie : 5 % sur la masse de liant sec
Laponite RDS 10 %	Modificateur de rhéologie ; d=1 ; solution à 10 % dans l'eau ; dosologie : 0,2 % de matière active sur la masse totale
Eau	Milieu de dispersion