

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 8 points)

L'entreprise qui vous emploie, souhaite attaquer le marché nord-américain du sport et loisir. Pour cela, un premier contact a débouché sur une étude pour le vernis de finition de faces supérieures de skis (voir la photo jointe).

Le décor est réalisé par des encres sublimables (procédé de dépôt par transfert au sein de la matière), et vous avez à préconiser le vernis de finition. La matière plastique à vernir est constituée de Polyéthylène.

Proposez un système : depuis le traitement de surface, puis le vernis et enfin l'application et réticulation, qui puisse correspondre à la fois à des cadences de production très élevées (30 skis à la minute) et à un souci « écorespectueux ».
Argumentez vos choix, sur chacune de ces rubriques.



Traitement de surface : flammage, corona ou plasma, car adhérence difficile sur le PE.

(2 points + 1 point justification)

Vernis : PU-acrylique, acrylique, ou polyester-acrylique, séchage UV. Eventuellement vernis poudre polyester réticulable U.V.

(2 points)

Application : machine à rideau, ou poudrage électrostatique, cuisson par IR puis réticulation UV.

(2 points + 1 point justification)

II. Expertise (sur 7 points)

Un client, à qui vous avez fourni un système de peintures marines, vous adresse la réclamation suivante par courrier électronique :

Nous avons retouché la peinture de la carène d'un bateau (en acier). Après égrenage de la peinture, on appliqué un primaire bicomposant puis une finition époxy bi-composant, en phase solvant.

Malheureusement ce matin en arrivant au bateau, je me suis aperçu que la peinture a fait de petites bulles.

A votre avis, que risque-t-on à laisser ces bulles et mettre un anti-fouling par-dessus ?

1. Quelles informations supplémentaires faudra-t-il recueillir auprès du client pour mieux cerner l'origine du problème ?
2. Citer trois causes possibles de l'apparition du défaut, sans tenir compte de la technique d'application.
3. Ce défaut pourrait-il également provenir d'une mauvaise technique d'application ? Expliquer. Comment dans ce cas corriger l'application ?

4. Qu'est-ce qu'une peinture anti-fouling ? Quelle réponse donneriez-vous à la question posée par le client ?
5. Expliquer la marche à suivre pour corriger le problème.

1. Informations à recueillir :

- Nature du primaire
- Conditions d'application (humidité, température)
- Nature et qualité de la préparation

(1 point)

2. Trois causes possibles :

- Incompatibilité
- Humidité
- Mauvaise préparation (support pollué)

(2 points)

3. Application au pistolet pneumatique ou airmix. Application au rouleau trop énergique.

(1 point)

4. Peinture antifouling = peinture destinée à empêcher l'installation des algues et des coquillages sur les coques des navires.

Il vaut mieux supprimer le revêtement par ponçage afin d'éviter une trop grande perméabilité du revêtement et une aggravation ultérieure du défaut.

(2 points)

5. Ponçage des zones concernées par le défaut et non adhérentes. Application sous atmosphère sèche d'un revêtement compatible avec le primaire (si possible préconisé par le fournisseur du primaire).

(1 point)

III. Formulation (sur 15 points)



Etablissez une formule de peinture Polyuréthane bicomposant Rouge vif pour chaussures de ski (coques en ABS-PC) correspondant aux caractéristiques suivantes :

- CPV : 18%
- ES pondéral de la peinture complète « base + durcisseur »: 65%
- Proportion base + durcisseur : 100 + 20
- Composition pondérale du mélange de pulvérulents pour la couleur :

	Masse	densité
○ Rouge Organique :	10	2.0
○ Oxyde de fer Jaune	2	5.1
○ Rouge Minéral (vanadate de bismuth)	10	4.8
○ Sulfate de Baryum	5	4.4
○ Silice pyrogénée	1	2.1

- Liants :

- Acrylique hydroxylé : 2.5% OH sur liant sec
Densité sèche : 1.119
ES pondéral : 65% dans mélange Acétate de butyle / Xylène
- Isocyanate aliphatique : 21% NCO sur liant sec
Densité sèche : 1.151
ES pondéral : 75% dans mélange Acétate de Méthoxy Propyle

* Coupage des liants secs en masse à respecter : Acrylique 68 / Isocyanate 24

- Additifs :

- Dispersant : 7% sur total pulvérulents en masse
- Agent de tension : 0.5% sur total peinture en masse
- Catalyseur : 1% sur total liants secs en masse

- Solvants de rajouts : Méthyl Ethyl Cétone / Acétate de Butyle / Acétate de Méthoxy Propanol : (respectivement : 2/1/1 en poids)

Rendez votre formule pour 1000g de « base » et 200g de « durcisseur formulé = isocyanate + AB»

par les masses

	masse	densité	volume	%v	Vp	18.00	m p
Rouge Orga	10.00	2.00	5.00	0.55017337	9.90312073		19.81
Ox F J	2.00	5.10	0.39	0.04315085	0.77671535		3.96
Rouge Miné	10.00	4.80	2.08	0.22923891	4.1263003		19.81
BaSO4	5.00	4.40	1.14	0.1250394	2.25070926		9.90
SiO2	1.00	2.10	0.48	0.05239746	0.94315436		1.98
P6	0.00	1.00	0.00	0	0		0.00
P7	0.00	1.00	0.00	0	0		0.00
P8	0.00	1.00	0.00	0	0		0.00
	28.00		9.09	1.00	18.00		55.46

	masse sec	densité sec	volume	%v	VI	82.00	m sec	ES
Acrylique	680.00	1.12	607.69	0.74	61.05		68.32	0.65
NCO	240.00	1.15	208.51	0.26	20.95		24.11	0.75

LC	0.00	1.15	0.00	0.00	0.00	0.00	0.80
LD	0.00	1.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.60
LF	0.00	1.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.70
	920.00		816.20	1.00	82.00	92.43	

**Volatils
totaux**

m sec totale		147.89
ES poids peint		0.65
m totale peinture		227.52
volatils totaux		79.63

Additifs	masses
Dispersa	3.88
Tension	1.14
Cata	0.92
A4	0.00
A5	0.00
	5.94

Solvants à rajouter

(coupage)

total 28.86

Répartition par solvant		propor.
MEK	9.62	1.00
AB	9.62	1.00
PMA	9.62	1.00
S4	0.00	0.00
	28.86	3.00

BTS 07

	masses	pour 1000g
Acrylique	105.10	461.96
NCO	32.15	141.30
LC	0.00	0.00
LD	0.00	0.00
LF	0.00	0.00
Rouge Orga	19.81	87.05
Ox F J	3.96	17.41
Rouge Miné	19.81	87.05
BaSO4	9.90	43.53
SiO2	1.98	8.71
P6	0.00	0.00
P7	0.00	0.00
P8	0.00	0.00
Dispersa	3.88	17.06
Tension	1.14	5.00
Cata	0.92	4.06
A4	0.00	0.00
A5	0.00	0.00
MEK	9.62	42.29
AB	9.62	42.29
PMA	9.62	42.29
S4	0.00	0.00
total	227.52	1000.00

(10 points)

Base

Matières Premières	Masses	pour 1000
-----------------------	--------	-----------

Durcisseur

Matières Premières	Masses	pour 200
-----------------------	--------	----------

Acrylique	461.96	554.35	NCO	141.30	169.56
		0.00			0.00
	0.00	0.00		0.00	0.00
Liant 4	0.00	0.00	Liant 4	0.00	0.00
Liant 5	0.00	0.00	Liant 5	0.00	0.00
Rouge orga	87.05	104.46			0.00
Ox F Jaune	17.41	20.89			0.00
Rouge Miné	87.05	104.46			0.00
BaS04	43.53	52.24		0.00	0.00
SiO2	8.71	10.45			0.00
Pigment 6	0.00	0.00	Pigment 6	0.00	0.00
MEK	42.29	50.75	Pigment 7	0.00	0.00
AB	16.92	20.30	AB	25.37	30.44
PMA	42.29	50.75			0.00
	0.00	0.00			0.00
Dispersant	17.06	20.47			0.00
Tension	5.00	6.00			0.00
Catalyseur	4.06	4.87			0.00
	0.00	0.00			0.00
	0.00	0.00		0.00	0.00
Total	833.33	1000.00	Total	166.67	200.00

(5 points)

IV. Matières Premières (sur 15 points)

1) Peinture Polyuréthane de la question de Formulation

A partir des taux de fonctions (OH ou NCO) des différents liants, donnez leurs poids équivalents hydroxyle et isocyanate secs.

En déduire le rapport NCO/OH de cette formule.

$$PE(H) = 17/0.025 = 680 \text{ g/mol}$$

$$PE(NCO) = 42/0.21 = 200 \text{ g/mol}$$

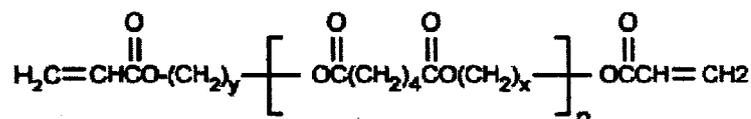
$$n(NCO)/n(OH) = m(NCO)/m(OH) * PE(OH)/PE(NCO) = 24/68 * 680/200 = 1.2$$

Commentez cette valeur.

« Surdosage » en isocyanate pour assurer une bonne réticulation et une bonne brillance, compte-tenu de l'humidité ...

(3 points)

2) Voici la formule d'un oligomère de polyester acrylique :



a. Dans quel type de produit emploie-t-on ce liant ?

Systèmes photoréticulables

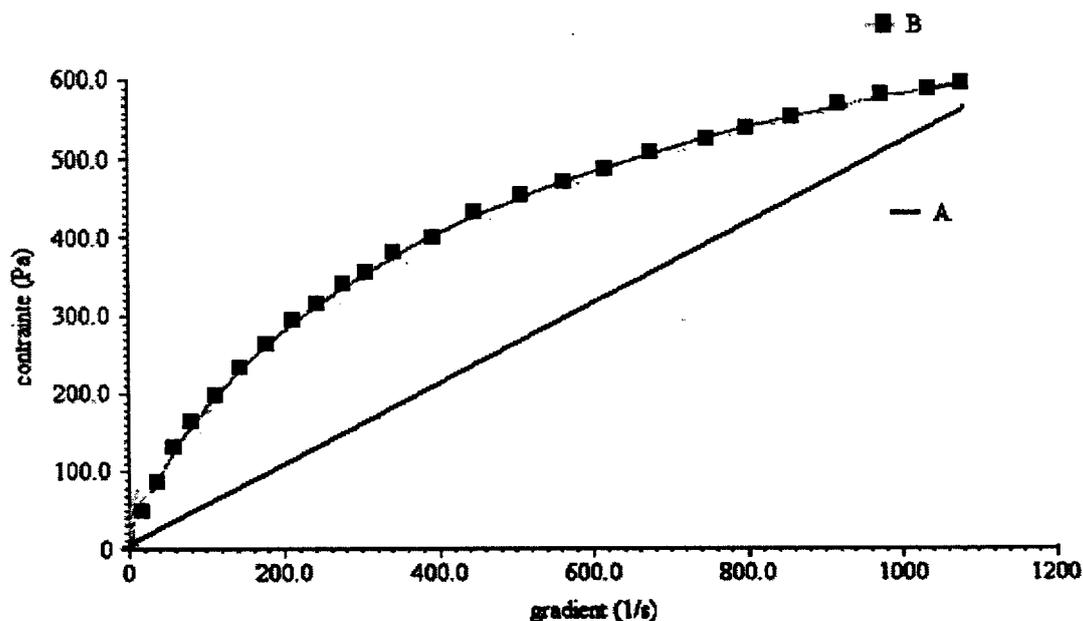
- b. Décrire son mode de séchage en précisant les réactions chimiques. (1 point)
Mode de séchage : polyadditions au niveau des insaturations, mécanisme radicalaire (2 points)
- c. Avec quelles autres matières premières formule-t-on ce type de produit ? (2 points)
Oligomère, photoinitiateur, pigments, diluant réactif
- d. Qu'est-ce qu'un « diluant réactif » ? (1 point)
Diluant participant à la réaction de formation du film en réagissant avec l'oligomère, donc non libéré dans l'atmosphère.

3) Certaines dispersions aqueuses d'acrylique, développées récemment, ne nécessitent pas ou peu d'agents de coalescence.

- a. Quel est le rôle des agents de coalescence dans les systèmes « classiques » ? (2 points)
Permettre la formation du film par coalescence en abaissant provisoirement la TMF du liant.
- b. Quels problèmes peuvent se poser si on n'emploie pas suffisamment d'agents de coalescence dans un système classique ? Expliquer. (2 points)
Problème de craquelures, écaillage, manque d'adhérence, car la cohésion du film est insuffisante
- c. Quelle solution a-t-on mis en œuvre pour employer des dispersions d'acryliques sans agents de coalescence ? Décrire la nature de ces dispersions. (2 points)
Dispersion avec particules de liant à structure « core/shell »

V. Physico-chimie (sur 15 points)

1) Rhéologie



Quel est le type de comportement de A, de B ?

Tracez la courbe viscosité en fonction du gradient de vitesse pour A et B.

Quel comportement est préférable pour une peinture murale brillante, avec une bonne tenue au stockage ? Pourquoi ?

La peinture A a un comportement newtonien, en effet la pente de la courbe qui est le rapport entre la contrainte et le gradient de vitesse est constante, et il s'agit de la valeur de la viscosité. Si on trace la courbe de la viscosité en fonction du gradient de vitesse, elle sera plane.

La peinture B a un comportement légèrement rhéofluidifiant. En effet la courbe présente une forte pente au départ, qui décroît en fonction du gradient de vitesse. Ainsi si on dessine uniquement la viscosité en fonction du gradient de vitesse, la courbe obtenue montrera une chute suivie d'une asymptote vers un palier.

Il est préférable pour une peinture brillante, stable au stockage d'avoir un comportement légèrement rhéofluidifiant, donc ressemblant celui de la courbe B.

(5 points)

Il peut être intéressant, pour étudier le comportement rhéologique d'une peinture, de mesurer l'évolution de son module d'élasticité G' (également appelé module de conservation), et de son module de perte G'' .

a. En quelle unité sont exprimés les modules G' et G'' ?

Pa

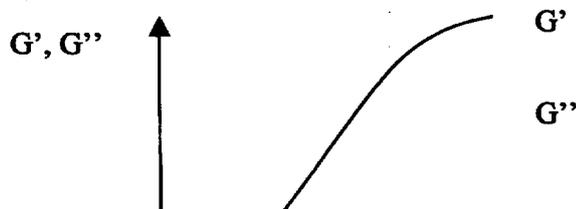
b. Que signifie le module G'' ?

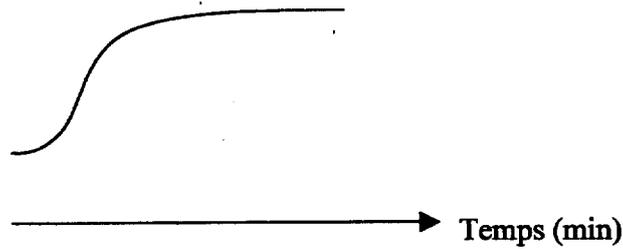
Module de perte ou module visqueux : caractère visqueux du matériau

c. Quels types de mesures rhéologiques permettent d'obtenir ces deux paramètres ?

Mesures en régime sinusoïdal.

d. Lors du séchage d'une peinture en dispersion aqueuse, on peut observer le comportement suivant :





Interpréter ce graphe. Quelle information permet-il d'obtenir ?

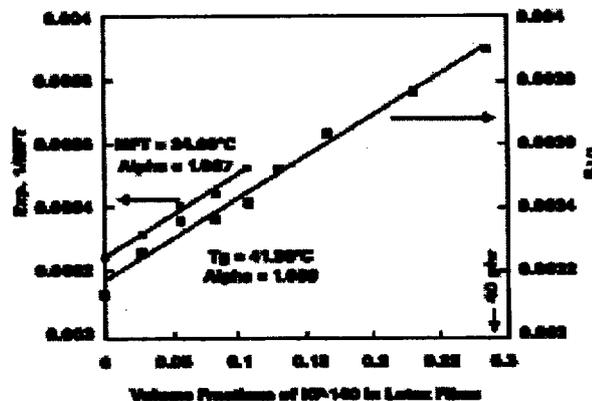
La peinture passe d'un comportement visqueux à un comportement élastique : le point de croisement correspond donc au temps de séchage.

(5 points)

2) Physico-chimie des polymères

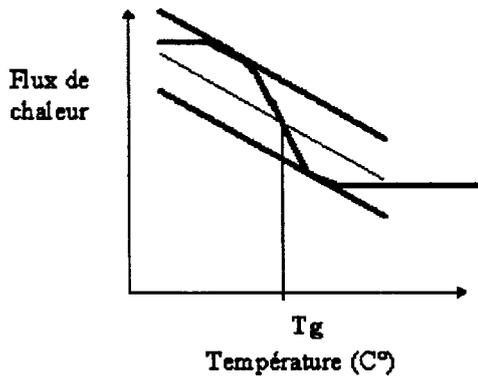
Le diagramme ci-dessous montre l'effet d'un plastifiant (tributoxyethyl phosphate, de nom commercial KP-140) sur la T_g et la TMF d'un film de peinture en dispersion aqueuse. Les mesures de températures de transition vitreuse sont réalisées par DSC, et les mesures de TMF sont réalisées à l'aide d'un appareillage spécifique.

Les grandeurs représentées en ordonnée sont $1/T_g$ (à droite) et $1/TMF$ (à gauche). La grandeur représentée en abscisse est la fraction volumique de solvant KP-140 ajouté.



a. Qu'est-ce que la DSC ? Décrire brièvement cette technique de mesure
 Differential Scanning Calorimetry Analyse par calorimétrie différentielle : deux cellules, l'une contenant l'échantillon, l'autre vide (référence) sont placées dans une même enceinte. En mesurant la chaleur absorbée ou libérée par un échantillon chauffé (ou refroidi) dans des conditions contrôlées (température, pression, atmosphère inerte) la DSC permet d'enregistrer des changements de capacité calorifique, ainsi que les chaleurs latentes de changement d'état : les résultats obtenus indiquent des changements dans la phase amorphe ou cristalline.

représenter une courbe type de DSC pour un matériau thermoplastique



Citer trois grandes utilisations possibles de la DSC.

Mesure de T_g , chaleur latente de changement d'état, taux de cristallinité, t° de réticulation

- b. Expliquer comment la T_MF peut être mesurée, en rappelant le principe de l'appareil utilisé.

Appareillage spécifique type banc de Kofler, avec gradient de température : l'analyse se fait visuellement (les parties transparentes sont celles qui ont coalescées)

- c. Quelle loi est ainsi mise en évidence par la courbe représentant $1/T_g$? Expliquer.

Loi de Fox. Linéarité. $\frac{1}{T_g(mel)} = \frac{x_A}{T_g(A)} + \frac{x_B}{T_g(B)}$

(5 points)