



Année Universitaire : 2015-2016

**Master Sciences et Techniques GMP  
Génie des Matériaux et des Procédés**

**MEMOIRE DE FIN D'ETUDES  
Pour l'Obtention du Diplôme de Master Sciences et Techniques**

**Suivi et modélisation d'une formulation de la peinture  
vinylique**

**Présenté par:**

**MAJDOUB Mohammed**

**Encadré par:**

- **Mr. MADYER Azeddine (ISOPAINT)**
- **Pr. SOUHA Hammou (FST Fès)**

**Soutenu Le 17 Juin 2016 devant le jury composé de:**

- **Pr. H. SOUHA**
- **Pr. O. SQALI**
- **Pr. N. KANDRI IDRISSE**

**Stage effectué à : ISOPAINT**





**Master Sciences et Techniques : Génie des Matériaux et des Procédés**

**Nom et prénom: MAJDOUB Mohammed**

**Titre: Suivi et modélisation d'une formulation de la peinture vinylique**

**Résumé**

L'industrie de la peinture est un secteur assez concurrentiel dans le monde entier. Au Maroc, ce secteur a connu un développement très remarquable face à la compétitivité. Dans ce contexte la Société ISOPAINT tient à améliorer la qualité de ses produits et d'innover d'autres.

Dans ce travail, nous avons mis en évidence l'effet de certains constituants de la formule de la peinture vinylique sur le pouvoir couvrant, en appliquant la méthodologie des plans d'expériences.

De même nous avons effectué une modélisation du pouvoir couvrant de la peinture vinylique. Ce modèle mathématique nous a servi dans la prédiction des valeurs théoriques du pouvoir couvrant de la formule de la peinture vinylique ainsi que l'optimisation de la formule sur laquelle on a travaillé.

En effet, l'influence de la pate de titane joue un rôle très important dans le recouvrement de peinture vinylique.



**Mots clés: Formulation, Formulation de la peinture, plans d'expériences, modélisation, validation du modèle.**



# Dédicace

*Je dédie cet effort à :*

## *À mes très chers parents*

*En reconnaissance de tant de sacrifices consentis pour moi. En témoignage de tant de soins et d'amour déployés pour mon éducation, mon instruction et mon bien-être.*

## *À mes très chers frères et sœurs*

*Votre soutien moral émerveillé par votre grande affection m'est d'un précieux atout dont je ne peux me passer.*

## *À mes chers professeurs, mes cousins et cousines, mes cher(e)s ami(e)s*

*En témoignage de ma reconnaissance pour vos conseils, soutiens permanent ainsi que pour votre assistance. Je vous saurais gré de votre gentillesse et bienveillance.*

*\* Avec ma grande considération \**



# REMERCIEMENT

Je tiens à exprimer ma gratitude à la société ISOPAINT pour m'avoir accueilli pendant la durée de stage.

Mes remerciements vont également à **Mr MADYER** directeur général d'ISOPAINT, ainsi que **Mr Azeddine MADYER**; directeur technique, pour leurs aide précieux et leurs accompagnement.

Je tiens à remercier également Le Professeur **Mr OULMEKI** responsable de notre Master Sciences et Techniques, filière GMP, et tous les professeur du département de chimie, pour leur enseignement enrichissant et laborieux, et d'avoir mis à ma disposition tous les moyens nécessaires au bon déroulement de ma formation.

Je souhaite également remercier Professeur **Mr. H. SOUHA** d'avoir consacré du temps à l'encadrement et à l'enrichissement de ce travail ainsi pour son aide, ses conseils pertinents et ses remarquables qualités humaines et professionnelles.

Mes remerciements vont aussi aux professeur **Mme. O. SQALI** Ainsi que le professeur **Mr. N. KANDRI IDRISSE** d'avoir accepté de juger ce modeste travail et qui me font l'honneur d'être membre du jury.



## Sommaire

<b>INTRODUCTION</b> .....	1
<i>Partie I : Présentation de l'entreprise</i> .....	2
I. Présentation générale.....	3
II. Politique qualité.....	3
III. Produits ISOPAINT .....	4
1. Peinture vinylique (phase aqueuse).....	4
a. MADYVINYL.....	4
b. MADYTOP.....	4
2. Peintures glycérophtalique (phase solvant).....	5
a. ISOLAKE .....	5
b. ISOMAT .....	6
3. Enduit.....	6
a. TITAN .....	6
IV. Fiche technique .....	7
<i>Partie II : Etude bibliographique</i> .....	8
I. Généralités sur la formulation .....	9
1. Définition .....	9
2. Principe .....	9
3. Objectif .....	10
4. Le formulateur .....	10
5. Dispersion – colloïde .....	12
II. Formulation peinture .....	13
1. Définition .....	13
2. Fonction d'une peinture .....	13
III. Principaux constituants.....	14
1. Les liants .....	14
2. Les pigments .....	15
a. Pigments minéraux .....	16
b. Pigments organiques .....	18
c. Pigments à effet.....	19
a. Pigments fonctionnels.....	20
3. Les charges .....	21
3. Constituants volatils (solvants) .....	22
a. Les hydrocarbures.....	22
b. Les alcools .....	23
c. Les éthers de glycol .....	23



d. Les esters .....	23
e. Les cétones.....	23
4. Les additifs.....	23
IV. Exemples de formulation classique d'une peinture .....	25
V. Le séchage des peintures « processus filmogène ».....	26
<i>Partie III : Suivi et modélisation d'une formulation de la peinture vinylique.....</i>	<i>29</i>
I. Suivi du procédé de la peinture vinylique .....	30
1. MADYVINYL.....	30
a. Constituants, rôles et pourcentages .....	30
b. Préparation de la pate de Titane .....	31
c. Procédure de fabrication .....	32
2. MADYTOP.....	34
a. Constituants, rôles et pourcentages .....	34
b. Procédure de fabrication .....	35
3. VINYL .....	37
a. Constituants, rôles et pourcentages .....	37
b. Préparation de VINYL Eco.....	38
c. Procédure de fabrication .....	39
II. Notion sur les plans d'expériences .....	41
1. Intérêts des plans d'expériences.....	41
2. Paramètres, facteurs et réponse .....	41
3. Etapes d'une étude par plans d'expériences.....	42
a. Détermination de la réponse et des facteurs d'études.....	42
b. Choix du modèle .....	43
c. Choix des expériences à réaliser .....	44
d. Réalisation des essais .....	44
e. Interprétation des résultats des essais .....	44
4. Plan de criblage « Plackett et Burman » .....	45
a. Principe .....	46
III. Application du plan Plackett et Burman « Formulation du MADYVINYL».....	48
1. Domaine et plan expérimental, réponse et modèle.....	48
2. Interprétation des résultats .....	50
3. La validation statistique du modèle.....	52
a. Analyse de variance .....	52
b. Le coefficient de corrélation .....	54
4. Validation expérimentale .....	54
<b>CONCLUSION.....</b>	<b>55</b>



# INTRODUCTION

ISOPAINT est une société qui élabore une variété de produits (peinture et vernis) sous une politique qualité bien définie.

Au sein de la société ISOPAINT travaille un personnel d'encadrement et de techniciens ayant, l'autorité et les ressources nécessaires pour accomplir leurs fonctions, y compris la mise en œuvre, le maintien et l'amélioration de la qualité des produits; pour identifier les écarts survenant par rapport aux cahiers de charge fonctionnels et pour engager des actions visant à prévenir ou à minimiser de tels écarts.

Durant notre stage au sein de la société ISOPAINT, nous avons contribué au suivi et à la modélisation d'une formulation de la peinture vinylique. La modélisation a été réalisée sur la formule d'un produit nommé « MADYVINYL ».

Nous avons repartis ce travail en trois parties :

- Présentation générale d'ISOPAINT.
- Etude bibliographique (formulation et formulation de la peinture).
- La mission réalisée au sein d'unité de production : le suivi et la modélisation d'une formulation de la peinture vinylique.

# *Partie I : Présentation de l'entreprise*



## I. Présentation générale

ISOPAINT est une société à responsabilité limitée « S.A.R.L » spécialisée dans la production des peintures bâtiments et peintures décoratifs, créée en 2002 sous le nom de MADYPEINT.

ISOPAINT cherche constamment à accroître sa visibilité en augmentant ses réseaux d'action, qui comprend déjà la participation dans plusieurs ouvrages ainsi que de nombreux segment du marché, logement économique, le haut standing et l'industriel.

C'est donc dans cette optique que la société ISOPAINT s'engage sur l'autoroute de l'information, en rendant accessible à chaque opérateur immobilier ou industriel sa gamme de produits et services.

## II. Politique qualité

La politique qualité d'ISOPAINT est de fournir un produit et un service uniforme, commande après commande, répondant aux exigences de qualité auxquelles le client est en droit de s'attendre : « *Bon premier coup, à tout coup* ».

Afin de continuer à progresser dans un contexte marocain global, dans un marché de plus en plus compétitif où le client est très sélectif, il est impératif d'appliquer et de respecter les *procédures d'assurance qualité* des procédés de fabrication et des services.

Le programme qualité d'ISOPAINT repose sur, entre autre, les employés, qu'ils soient en production, distribution, laboratoire ou administration. Leur rôle est primordial à tous les niveaux, sans exception.

ISOPAINT favorise le travail en équipe, afin de mieux saisir les besoins des clients et de travailler constamment à *l'amélioration de ses produits et de ses services*.

### III. Produits ISOPAINT

#### 1. Peinture vinylique (phase aqueuse)

##### a. MADYVINYL

Le MADYVINYL est une peinture mâte à base de copolymère acryliques qui s'applique sur un support des revêtements en maçonnerie, boiserie et plâtre. Il possède une très bonne blancheur, une très grande facilité d'application et une bonne teneur à l'abrasion.

Référence : MADYVINYL	
Aspect	Mat et lisse
Teinte	Livré en blanc et peut être teinté avec nos Teintes 2000, les teintes spéciales sont livrées pour des commandes supérieures à 100 Kgs.
Rendement	7 à 9m <sup>2</sup> /Kg selon la porosité du support
Séchage	A 20°C et 60% d'humidité Hors Poussière : 15 mn Sec : 30 mn Recouvrable : 3h
Diluant	1ère couche : 10 à 15% d'eau - 2ème couche : 5% d'eau
Conservation	Un an en emballage fermé d'origine à l'abri du gel et de la chaleur
Emballage	10Kg , 1Kg , 30Kg , 5Kg
Matériel d'application	Le MADYVINYL s'applique au rouleau ou au pinceau sur une surface propre, saine et sèche. Le MADYVINYL s'applique au rouleau ou au pinceau sur une surface propre, saine et sèche.
Nettoyage du Matériel	Eau
Surface	Mur, Plafond, Façade

*Figure 1 : Caractéristiques techniques « MADYVINYL »*

##### b. MADYTOP

Le MADYTOP est une peinture mâte à base d'émulsion vinylique. Il s'applique sur les revêtements intérieurs et bénéficie d'une bonne blancheur, opacité et d'une bonne facilité d'application.

Référence : MADYTOP	
Aspect	Mat
Teinte	Livré en blanc et peut être teinté avec nos Teintes 2000
Rendement	Environ 5m <sup>2</sup> /Kg selon la porosité du support
Séchage	A 25°C et 60% d'humidité Hors Poussière : 15 mn Sec : 30 mn Recouvrable : 3h
Diluant	0 à 10% avec l'eau
Conservation	Un an en emballage fermé d'origine à l'abri du gel et de la chaleur
Emballage	10Kg , 30Kg , 50Kg , 5 L
Matériel d'application	Le MADYTOP s'applique au rouleau ou éventuellement au pinceau
Nettoyage du Matériel	Eau
Surface	Mur, Plafond

***Figure 2 : Caractéristiques techniques « MADYTOP »***

## 2. Peintures glycérophtalique (phase solvant)

### a. ISOLAKE

L'ISOLAKE est une peinture brillante de finition pour travaux courants. Il s'applique à l'intérieur comme à l'extérieur sur tous les supports usuels de bâtiment convenablement préparés (plâtre, bois, surfaces métalliques, etc).

Référence : ISOLAK	
Aspect	Brillant
Teinte	Selon nuancier
Rendement	8 à 9 m <sup>2</sup> /Kg
Séchage	A 20°C et 60% d'humidité Hors Poussière : 1 heure 30 Sec : 6h Recouvrable : 24h
Diluant	D66
Conservation	Un an en emballage d'origine hermétiquement fermé
Emballage	1Kg,5kg, 25kg
Matériel d'application	ISOLAK s'applique au rouleau , au pinceau ou au pistolet
Surface	Plâtre,bois, surfaces métalliques

***Figure 3 : Caractéristiques techniques « ISOLAKE »***

## b. ISOMAT

L'ISOMAT est une peinture satinée de finition pour travaux soignés. Il s'applique à l'intérieur comme à l'extérieur sur les supports usuels de bâtiment convenablement préparés.

Référence : ISOMAT	
Aspect	Satiné
Teinte	Suivant nuancier
Rendement	12 à 14m <sup>2</sup> /Kg
Séchage	A 25°C et 60°C d'humidité Hors Poussière : 3h Sec : 6h Recouvrable : 24h
Diluant	White Spirit
Conservation	Un an en emballage fermé d'origine à l'abri du gel et de la chaleur
Emballage	30Kg , 5Kg
Matériel d'application	Le ISOMAT s'applique au rouleau au pinceau ou au pistolet sur un support sec, sain et dépolvérisé pour une application facile et un rendement optimal
Nettoyage du Matériel	White Spirit
Surface	Mur, Boiserie, métaux ferreux, non ferreux, Plafond

*Figure 4 : Caractéristiques techniques « ISOMAT »*

## 3. Enduit

### a. TITAN

Le TITAN est un enduit super blanc à base d'émulsion vinylique. Il rebouche et masque les aspérités de surfaces et protège contre l'alcalinité des supports en ciments. Sa facilité d'emploi et sa souplesse permettent son utilisation dans les travaux soignés. [1]

Référence : TITAN	
Aspect	Mat
Teinte	Blanc
Rendement	Enduisage: 2 à 3m <sup>2</sup> /Kg
Séchage	A 25°C et 60°C d'humidité Hors Poussière : 30 mn Sec : 1h Recouvrable : 4h
Diluant	Eau courante 5% pour le ratissage -Enduisage sans dilution
Conservation	Un an en emballage fermé d'origine à l'abri du gel et de la chaleur
Emballage	25Kg
Matériel d'application	Le COLENDUIT s'applique au couteau à enduire sur des supports soigneusement préparés et débarrassés de toutes traces de produits pulvérisés.
Nettoyage du Matériel	Eau
Surface	Mur, Boiserie, Plafond

*Figure 5 : Caractéristiques techniques « TITAN »*

**N.B.** : *Il existe d'autres produits non mentionnés due à leurs productions bien limitées.*

## IV. Fiche technique

Dénomination sociale	ISOPAINT
Activités	Production des peintures bâtiments, peintures décoratives et vernis
Forme juridique	Société à Responsabilité Limitée
Capital	_____
Patente	37987904
Identification fiscale	40151462
Registre de commerce	173873
Siège sociale	Beauséjour, Angle Bd Omar El khayam & Rue Banafsaj Résidence Yasmine Imm. B, B14. - Casablanca
Tél	05 22 36 44 69
Fax	05 22 36 44 69
Partenaires	<ul style="list-style-type: none"><li>• PIDILITE : Fournisseur produits chimiques</li><li>• Consortium Maroc : Fournisseur des liants</li><li>• Fivicol : fournisseur adhésif</li><li>• LPEE : expertise, étude et analyse</li></ul>

**Tableau 1** : *Fiche technique d'ISOPAINT [1]*

## *Partie II : Etude bibliographique*

# I. Généralités sur la formulation

## 1. Définition

La formulation « *science de mélange* » est à la croisée de beaucoup de domaines industriels et omniprésente au quotidien.

On trouve des formulations dans les secteurs d'activités suivants :

- Cosmétiques.
- Peintures et vernis.
- Pharmaceutique.
- Agro-alimentaire.
- Engrais.
- Ciments et béton, etc.

➔ La formulation concerne toutes les applications des produits chimiques, naturels ou synthétiques.

➔ La chimie de formulation est un secteur industriel qui fabrique (*ou formule*) des produits issus de l'industrie chimique.

La formulation est donc une activité industrielle consistant à fabriquer (*formuler*) des produits *homogènes, stables, non toxiques* et possédants des propriétés finales spécifiques, répondant aux exigences d'un cahier de charges fonctionnel (CDFC) en mélangeant différentes matières premières.

## 2. Principe

Le mot formulation désigne tout ce qui concerne le conditionnement d'une matière active. La formulation c'est :

- Le conditionnement de plusieurs constituants en vue d'une application spécifique.
- Le mélange de plusieurs composés dont chacun a une fonction bien définie pour un but commun et précis.

- La mise en évidence d'un composé actif de façon à ce qu'il puisse répondre aux exigences.

La formulation assure ainsi un service vis-à-vis de l'utilisateur, en présentant les produits employés sous une forme correspondante aux meilleures conditions d'utilisation.

*La formule finale est tjrs un compromis qui tient compte de **la nature, des propriétés et des proportions** des corps présents, ainsi que des conditions de leurs mis en œuvre*

La formulation vise le meilleurs compromis possible entre performances, facilité et sécurité d'utilisation pour un coût minimal. Ce compromis évolue constamment avec les modes et le niveau de vie de vie de la population et constitue le champ de compétitions des entreprises.

### 3. Objectif

La formulation consiste à :

- La mise en forme.
- La dilution.
- L'assimilation (toucher la cible).
- Protéger la substance actif (SA).

*Composé actif*



*Application industrielle*

*Chercher à le formuler  
de la meilleure façon*

### 4. Le formulateur

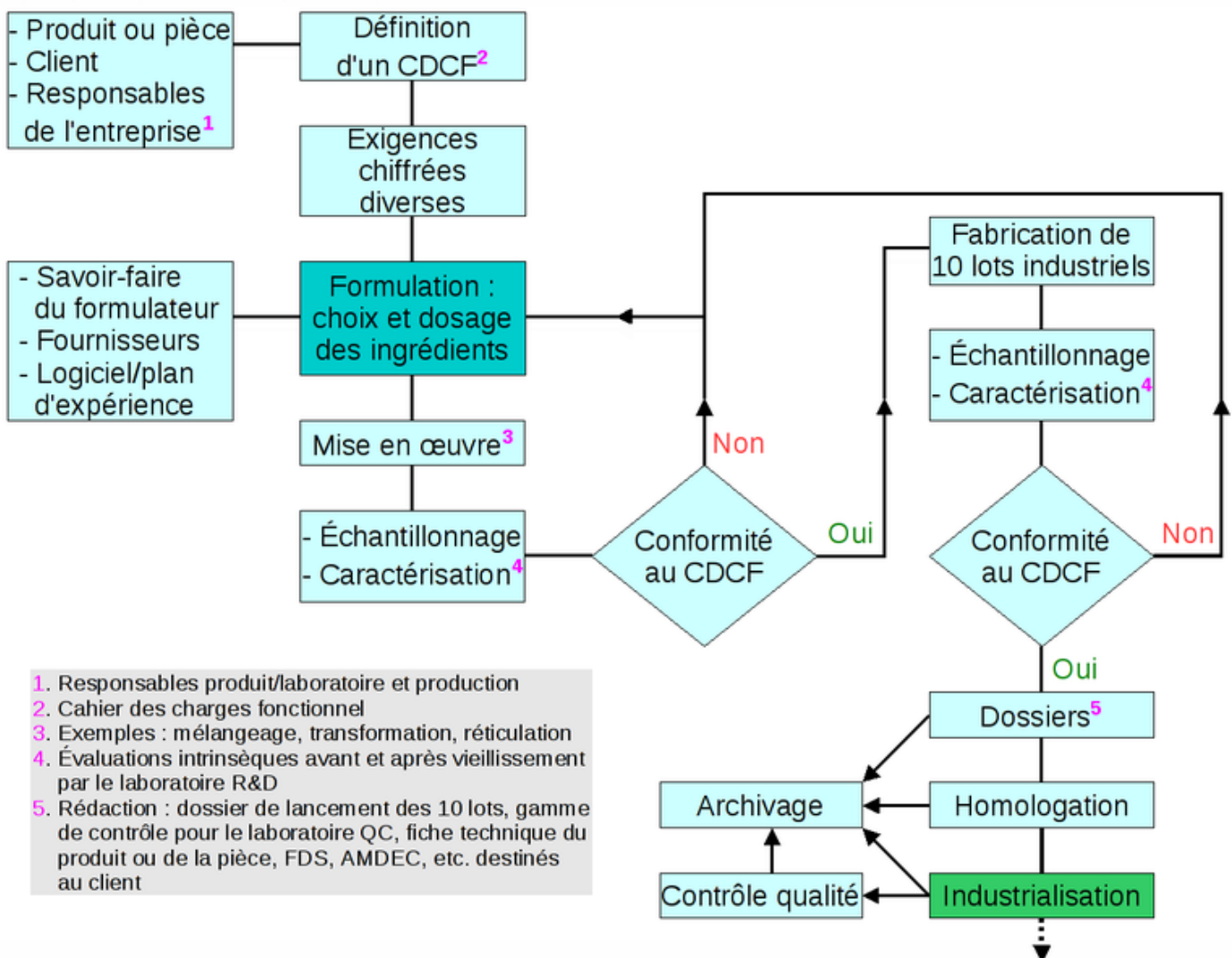
Les personnels des industries chargés de formuler des produits pour un usage particulier sont appelés des formulateurs. Le travail des formulateurs consiste à :

- **L'amélioration** d'une formule existante, exemples : le rapport **performances/prix**, le comportement à la mise en œuvre, ou, en application du règlement national, supprimer un constituant (ingrédient) toxique ou réduire sa teneur afin d'obtenir



un mélange « *non étiquetable* ». Dans le meilleur des cas, une dizaine d'essais permettent de trouver le « bon compromis ».

- **L'invention** d'une nouvelle formule : ce travail de département Recherche et Développements R&D peut demander plusieurs mois. Les exigences du cahier de charges peuvent, en cours d'étude, être modifiées/négociées avec le client qui apporte son aide, ou le responsable produits/production.
- **L'adaptation** (« *domestication* ») d'une formule : par exemple, une formule est utilisée en production (passée en « marche courante ») dans une filiale étrangère, cependant une matière première n'est pas/plus disponible/autorisée, ou le CDCF est légèrement différent, dans le pays de destination intéressé.



**Figure 6:** Logigramme d'industrialisation d'un produit formulé [2]

## 5. Dispersion – colloïde

La formulation est tout d’abord une *dilution* mais, si on a un composé qui n’est pas soluble dans aucun solvant, alors on fera appelle à la *dispersion* c'est-à-dire *une répartition homogène de petites particules ou de gouttelettes (dans le cas d’un liquide) dans une autre phase continu.*

<i>Composé</i>	<i>Phase dispersé ..... phase continu</i>	<i>Nom</i>
<i>Liquide</i>	Liquide ..... Liquide	Emulsion
	Liquide ..... solide	Gélatine
	Liquide ..... gaz	aérosol
<i>Solide</i>	Solide ..... Liquide	Suspension
	Solide ..... solide	Composite
	Solide ..... gaz	Fumée ou aérosol
<i>Gaz</i>	Gaz ..... Liquide	Mousse
	Gaz ..... solide	Mousse sèche

*Tableau 2 : les différents types de dispersions colloïdales*

### *Exemple*

- Liquide dans un liquide « *émulsion* » :
  - Mayonnaise.
  - savon liquide.
- Liquide dans un gaz « *aérosol* » :
  - Brouillard.
  - Nuage.
- Gaz dans un liquide « *mousse* » :
  - Crème feuilletée.
- Solide dans un liquide « *suspension* » :
  - Peinture.

- Vernis.
- Encre.

## II. Formulation peinture

### 1. Définition

Une peinture (ou un vernis) est un matériau liquide, pâteux ou pulvérulent qui s'appliquent en couche mince sur toute sorte de support (subjectile) pour former, après un processus physico-chimique, un revêtement mince (film ou pellicule) adhérent et résistant, jouant un rôle protecteur et/ou décoratif.

Les peintures en phases solvant contiennent des solvants organiques pour la mise en solution (ou en dispersion) des liants qui les constituent.

Les peintures en phase aqueuse (peinture à l'eau) contiennent un mélange d'eau et de solvants (entre 60 et 80% dans cette partie liquide) :

- Si le liant est en émulsion dans ce mélange, il s'agit d'une peinture *hydrodiluable*.
- Si le liant est en solution dans ce mélange, il s'agit d'une peinture *hydrosoluble*.

#### **N.B**

- Une peinture contient des pigments solides donnant une *feuille opaque*.
- Un vernis est un liquide qui ne contient pas des pigments solide et qui donne une *feuille transparente*.

### 2. Fonction d'une peinture

Il existe plusieurs fonctionnalités d'une peinture, on cite :

- La protection et la décoration du support
  - *Le rôle protecteur* et souvent primordial que ça soit la protection contre la corrosion et contre la dégradation photochimique ou biologique.
  - *La fonction décorative* est également importante pour rendre les liens plus agréables.
- Il existe certaines peintures qui ont des différents rôles :

- **Peinture anti feu** limitant la propagation des flammes.
- **Peinture marines** (antisalissure) évitant le développement d'organisme sur le congre des bateaux.
- **Peinture de signalisation** ou des identifications attirent l'attention des objets sur le plan de sécurité. [3]

### III. Principaux constituants

Les constituants de la peinture se subdivisent en quatre catégories principales :

- **Les liants.**
- **Les pigments et charge.**
- **Les constituants volatils (solvants).**
- **Les additifs.**

#### 1. Les liants

Dénoté également résines, ce sont les composants les plus importants de la peinture. Ce sont eux qui assurent la cohésion de l'ensemble de constituants, l'adhésion au support (subjectile), les propriétés mécaniques du film ainsi que la durabilité de la peinture.

Ce sont des macromolécules d'origine naturelles (huiles siccatives, gommes, résines naturelles...) ou synthétique (*dérivés de caoutchouc, de la cellulose, produits vinyliques, acryliques, polyester, poly époxydique...*).

La nature chimique du liant détermine très largement la résistance de la peinture à un agent de dégradation (*le rayonnement solaire, l'eau, les agents chimiques, la température*). L'épaisseur du système de peinture conditionne également la durabilité.

<i>Nature</i>	<i>Peinture en phase aqueuse</i>		<i>Peinture en solvant</i>
	<i>Hydrodiluable</i>	<i>Hydrosoluble</i>	
<i>Vinyliques</i>	+	+	-
<i>Acétate cellulosé</i>	+	-	+
<i>Acrylique</i>	+	+	+
<i>Alkydes</i>	+	+	+
<i>Epoxydique</i>	+	+	+
<i>Polyamides</i>	+	-	-
<i>Polyesters</i>	+	+	+
<i>Ethers cellulosique</i>	-	-	+
<i>Nitrocellulose</i>	+	-	-
<i>Formophénoliques</i>	+	+	+
<i>Polyuréthannes</i>	+	+	-
<i>Butyrate de cellulose</i>	+	-	+
<i>Mélamine-formole</i>	-	+	+
<i>Produits bitumeux</i>	+	-	+
<i>Silicones</i>	+	-	+
<i>Urée-formol (aminoplastes)</i>	-	+	-

*Tableau 3 : les différents liants utilisés dans la formulation de la peinture*

## 2. Les pigments

Ils confèrent de l'opacité et de la couleur à la peinture. De plus, ils améliorent certaines propriétés physiques telles que la dureté du film, son imperméabilité ou sa résistance à la corrosion.

Ce sont des solides pulvérulents, de granulométrie très fine (*généralement < 1µm*), minéraux ou organiques, insolubles dans le milieu de dispersion.

En peinture, les qualités requises pour les pigments sont :

***Résistance à la lumière***

Certains pigments se décolorent lorsqu'ils sont exposés à la lumière. Les pigments fugaces sont aujourd'hui éliminés des nuanciers.

***Miscibilité***

Ou compatibilité avec les autres pigments. Certains pigments réagissent entre eux, comme ceux à base de plomb (blanc d'argent) qui noircissent au contact de couleurs contenant du soufre (cadmiums, outremer).

***Pouvoir couvrant***

Les pigments sont naturellement opaques, semi-opaques, semi-transparents ou transparents (il est aujourd'hui possible de donner ces qualités artificiellement).

***Pouvoir colorant***

Certains pigments tachent le support de manière durable tandis que d'autres s'effacent facilement ; certains pâlisent rapidement en mélange avec du ***blanc de titane***, tandis qu'une plus faible quantité d'autres suffit pour maintenir une coloration. [4]

**a. Pigments minéraux**

Habituellement regroupés par couleur, les pigments minéraux sont classés par importance d'utilisation dans le tableau ci-dessous.

Ces pigments sont utilisés pour tous les types de peinture, on trouve deux types :

- ***Pigments minéraux naturel.***
- ***Pigments minéraux synthétique.***

<i>Nom</i>	<i>Formule</i>
<b>❖ Blanc</b>	
Oxyde de titane	TiO <sub>2</sub>
Lithopone	(BaSO <sub>4</sub> , ZnS)
Oxyde de zinc	ZnO
<b>❖ Bleu</b>	
Bleu d'outremer	Silicate Al et Na polysulfuré
Ferrocyanure ferrique (ou bleu de Prusse)	FeNH <sub>4</sub> Fe(CN) <sub>6</sub>
Bleu de cobalt	(CoO) <sub>m</sub> (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>n</sub>
<b>❖ Vert</b>	
Oxyde de chrome	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Oxyde de chrome hydraté	CrO(OH)
Vert de chrome	Jaune de chrome + ferrocyanure ferrique
Vert de cobalt	(Co, Ni, Zn) <sub>2</sub> TiO <sub>4</sub>
<b>❖ Jaune</b>	
Jaune bismuth/vanadate	BiOV
Jaune titanate chrome/antimoine	(Ti, Cr, Sb)O <sub>2</sub>
Jaune titanate nickel/antimoine	(Ti, Ni, Sb)O <sub>2</sub>
Oxyde de fer	FeO(OH)
Jaune de zinc	(4ZnO, 4CrO <sub>3</sub> , K <sub>2</sub> O, 3H <sub>2</sub> O)
Jaune de chrome (chromate et sulfate de plomb)	(xPbCrO <sub>4</sub> + yPbSO <sub>4</sub> )

Chromate de plomb	$\text{PbCrO}_4$
Jaune de cadmium	$(\text{CdS} + \text{ZnS})$
<b>❖ Orange</b>	
Orange de chrome	$(x\text{PbCrO}_4, y\text{PbO})$
Orange de molybdène (rouge de chromate molybdate et sulfate de plomb)	$\text{Pb}(\text{Cr}, \text{Mo}, \text{S})\text{O}_4$
<b>❖ Rouge</b>	
Oxyde de fer	$\alpha\text{Fe}_2\text{O}_4$
Rouge de molybdène (rouge de chromate molybdate et sulfate de plomb)	$\text{Pb}(\text{Cr}, \text{Mo}, \text{S})\text{O}_4$
Rouge de cadmium	$(\text{CdS}, \text{CdSe})$
<b>❖ Brun</b>	
Oxyde de fer	$\gamma\text{Fe}_2\text{O}_4$
<b>❖ Noir</b>	
Oxyde de fer	$\text{Fe}_3\text{O}_4$

**Tableau 4 : les différents pigments minéraux utilisés dans la formulation de la peinture**

### **b. Pigments organiques**

Il existe plusieurs formules chimiques différentes pour les pigments organiques (regroupé sous de nombreuses marques commerciales).

Certains composés sont cependant plus régulièrement utilisés :

- Les dérivés de phtalocyanine : bleu et vert.
- Les dérivés azoïques (dérivés de benzidine, toluidine, dinitraniline), leurs couleurs varient du jaune au rouge.



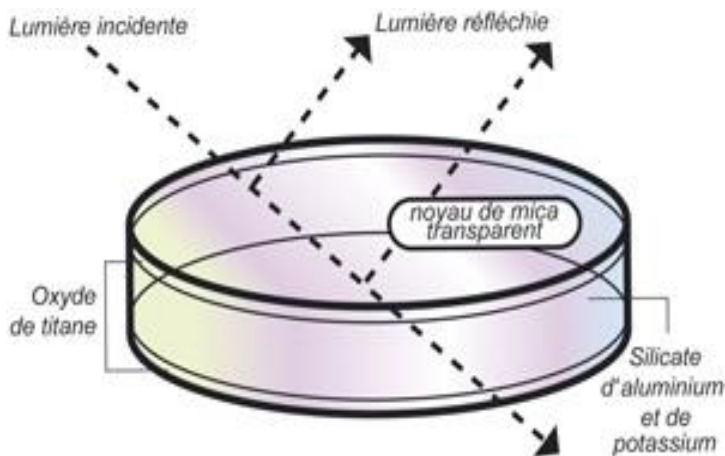
- Les pigments isoindoline ou isoindolinone, à nuance jaune.
- Les pigments à base de di-keto-pyrro-lopyrrole, à teintes orange et rouge.
- Les dérivés d'antraquinone, de pérylène ou de thioindigo : ils peuvent être jaunes, orangés, rouges, violets, bleus ou marron.
- Les pigments de quinacridone : violet, rouge.
- Les pigments de dioxazine : violet, rouge.
- Le noir de carbone.

### c. Pigments à effet

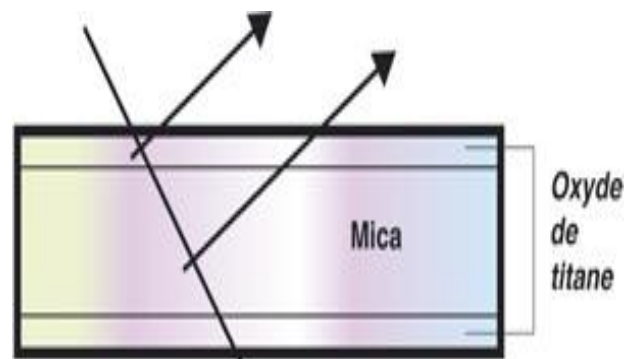
Il existe des pigments à effet, combinaison d'éléments minéraux et organiques permettant de réaliser des peintures particulières, notamment dans l'industrie automobile.

Les composés les plus utilisés en peinture sont :

- **Les pigments d'aluminium** (granulométrie 10 à 30  $\mu\text{m}$ , livrés sous forme de pâte) destinés à la réalisation des peintures « *métallisées* ».
- Les nacres (granulométrie 10 à 40  $\mu\text{m}$ ) :
  - Micas enrobés de couches minérales, par exemple dioxyde de titane pour les nacres « interférentielles ».
  - Micas enrobés de couches organiques, bleus ou vert. [3] [4]



**Figure 7 : Elaboration industriel de l'effet nacré**



**Figure 8 : Lamelle de mica enrobé par le dioxyde de titane**

**Commentaire**

En enrobant de minuscules particules de mica avec des quantités plus ou moins grandes d'oxyde de titane (argenté), d'oxyde de fer (rouge, jaune et or), d'oxyde de chrome (vert), on obtient *des interférences se rapportant aux couleurs de l'arc en ciel.*

<i>Vue de face</i>	<i>Vue en oblique</i>
Jaune	Bleu
Rouge	Vert
Bleu	Jaune
Vert	Rouge

**Tableau 5 : les différentes vue donnée par l'effet nacré**

**a. Pigments fonctionnels**

Ces pigments apportent au film des caractéristiques spécifiques différentes de l'opacité et de la couleur dû à leurs natures chimiques (pigments anticorrosion, pigments fongicide, pigment anti feu, pigments améliorant la conductivité...).

<i>Nom</i>	<i>Formule</i>
<b>❖ Anticorrosion</b>	
Oxyde de zinc	ZnO
Phosphate de zinc	Zn <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>
Minium (tend à disparaître)	Pb <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
Chromate de zinc	ZnCrO <sub>4</sub>
Métaborate de calcium et baryum	(Ca,Ba)(BO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>
Trioxyde de diantimoine	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

❖ Conductivité	
Noir de carbone modifié	_____
Fibre de carbone	_____

Tableau 6 : les différents pigments fonctionnels utilisés dans la formulation de la peinture

## 1. Les charges

Ce sont des *solides pulvérulents*, de granulométrie en général supérieure à celle des pigments ( $< 1 \mu\text{m}$ ), exclusivement d'origine *minérale*, de couleur blanche, *insoluble* dans le milieu de dispersion et ne présentant pas de pouvoir opacifiant (pouvoir couvrant).

Leur rôle est *d'abaisser le prix* de revient de la peinture. Elles peuvent également modifier certaines caractéristiques mécaniques, chimiques ou rhéologiques.

<i>Nom</i>	<i>Formule</i>
❖ <i>Sulfates</i>	
Barytine	BaSO <sub>4</sub> naturel
Blanc fixe	(BaSO <sub>4</sub> , blanc fixe)
❖ <i>Carbonates</i>	
Carbonate de calcium	CaCO <sub>3</sub>
Dolomie	(CaCO <sub>3</sub> , MgCO <sub>3</sub> )
❖ <i>Oxydes</i>	
Silicate : <ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Quartz</li> <li>➤ Silice amorphe</li> <li>➤ Diatomées</li> </ul>	SiO <sub>2</sub>

❖ <i>Silicates</i>	
Kaolin	$(Al_2O_3, 2SiO_2, 2H_2O)$
Talc	$(3MgO, 2SiO_2, H_2O)$
Mica	$(K_2O, 3Al_2O_3, 6SiO_2, 2H_2O)$
Silicate de calcium	$(CaO, SiO_2)$
Wollastonite	$CaSiO_3$

*Tableau 7 : les différents types de charges utilisées dans la formulation de la peinture*

### 3. Constituants volatils (solvants)

Ils sont introduits dans la formule afin de régler la viscosité du mélange et faciliter la mise en œuvre au moment de l'application (*évaporation complète*).

Il est possible de regrouper les nombreux solvants utilisés dans les peintures en cinq familles distinctes :

- Les hydrocarbures.
- Les alcools.
- Les éthers de glycol.
- Les esters.
- Les cétones.

#### a. Les hydrocarbures

*Les hydrocarbures aromatiques* : toluène, xylène etc. Le benzène en concentration supérieur à 0.1% est interdit dans les mélanges de solvants des peintures à cause de sa toxicité élevée, on en trouve parfois des traces dans des solvants techniques (<0.1%).

*Les solvants pétroliers* : white spirit, solvant naphta, kérosène etc. ce sont des mélanges d'hydrocarbures aromatiques, aliphatiques ou naphténiques.

**L'essence de térébenthine** : mélange d'hydrocarbures terpéniques. L'essence de pin est un produit assez proche.

**Les hydrocarbures chlorés** : 1,2 dichlorobenzène, monochlorobenzène.

**Les hydrocarbures nitrés** : nitrométhane, 2 nitropropane.

### **b. Les alcools**

Alcools éthylique, isopropylique, n-butylique, isobutylique, benzylique, éthyl-2-hexylique, iso-décylique, isononylique, hexylène glycol.

### **c. Les éthers de glycol**

Butylglycol, méthylidiglycol, éthyldiglycol, butyldiglycol, acétate de butylglycol, éthers de propylène glycol.

### **d. Les esters**

Acétate d'éthyle, d'isopropyle, de butyle, d'isobutyle, d'amyle, de butylglycol, etc.

### **e. Les cétones**

Méthyléthylcétone, méthylbutylcétone, méthylisobutylcétone, cyclohexanone, isophorone, N-méthylpyrrolidone, diacétone alcool, etc.

## **4. Les additifs**

Egalement appelés adjuvants, les additifs confère diverses propriétés à la peinture liquide et au film. Ils sont introduits en faible quantité : moins de 1% du poids total de la peinture.

Leur action intervient à toutes les étapes de la fabrication et de l'application de la peinture.

On cite :

- **Les agents rhéologiques** : leur rôle principal est de favoriser l'application des peintures en forte épaisseur. Ils permettent également d'assurer la stabilité au stockage des peintures liquide. De plus, ils facilitent la dispersion des pigments (l'épaississement qu'ils induisent améliore l'efficacité mécanique de la dispersion).

- **Les agents antipeaux** sont ajoutés aux peintures séchant par oxydation à l'air : méthyléthylcétoxime, butylraldoxime, heptanaldoxime, cyclohexanoxime, etc.
- **Les agents antisédimentation** évitent la déposition des pigments : polyphosphate de sodium, silice, bentonite, éthers cellulosiques, copolymères acryliques, etc.
- **Les catalyseurs de séchage** sont de diverses natures :
  - **Siccatifs** : naphténates ou octoates de cobalt, de manganèse, de calcium, etc.
  - **Catalyseurs acides** : acide paratoluène sulfonique, acide phosphorique, etc.
- **Les agents dispersants** facilitent la dispersion des charges et pigments : polyphosphate de sodium, phosphates organiques, sels d'acides polycarboxyliques, polynaphtylméthanes sulfonate de sodium ou d'ammonium, etc.
- **Les agents d'étalement** facilitent le mouillage de support : éthers et esters de glycol, huiles silicones, dérivés fluorés, copolymères acryliques, etc.
- **les agents de conservation** permettent le stockage ; ils préviennent les attaques bactériennes ou fongiques de la peinture en pot ou en film sec. Il s'agit principalement de biocides tels que : composés organo-stanniques, pentachlorophénate de sodium, chloracétamide, pentachlorophénol, dérivés chlorés ou fluorés de thiophtalimide, dérivés d'isothiazolinone dont la benzisothiazolinone, etc.
- **les agents anti-UV** protègent le film contre les effets du rayonnement solaire : dérivés de benzophénone, dérivés de benzotriazole, salicylates, triazines, etc.
- **les agents antioxydants** protègent le film contre son oxydation par l'oxygène de l'air : disulfures organiques, thiobisphénol, dithiocarbamate de dialkyle métal, noir de carbone, etc.
- **les agents anti-mousse** ont pour rôle d'éviter la formation de mousse lors de la fabrication, du conditionnement et de l'utilisation de la peinture. Ils se répartissent en deux classes principales

- *des composés hydrocarbonés* (huiles minérales) ou *des solvants* (white spirit, solvants naphta) ;
- *des huiles silicones* : généralement des polysiloxanes modifiés par des polyéthers, afin d'assurer une compatibilité suffisante avec la peinture et d'éviter l'apparition de défauts de surface lors de la formation de film.
- **Les agents antibulles** : ils ont pour rôle d'éliminer les inclusions d'air, aussi bien dans la peinture liquide lors de la fabrication, que dans le film lors de sa formation sur le support. [3] [4]

#### IV. Exemples de formulation classique d'une peinture

<i>Constituants</i>	<i>%poids</i>
<i>Pigments</i>	15 à 25
<i>Charges</i>	10 à 20
<i>Agents dispersant</i>	0.1
<i>Colloïde protecteur</i>	0.2
<i>Liant en émulsion</i>	40 à 50
<i>Agent de conservation (biocide)</i>	0.3 à 0.5
<i>Agent de coalescence</i>	2 à 5
<i>Agent antimousse</i>	0.1
<i>Epaississant</i>	0.3 à 0.6
<i>Eau</i>	15 à 25

**Tableau 8 : Exemple de formulation classique d'une peinture hydrodiluable**

<i>Constituants</i>	<i>%poids</i>
<i>Liants</i>	20 à 25
<i>Eau</i>	35 à 40
<i>Co solvants</i>	10 à 20
<i>Agent de neutralisation</i>	1 à 3
<i>Pigments</i>	2.5 à 25
<i>Charges</i>	0 à 10
<i>Agent dispersant</i>	0.1
<i>Agent tensio-actif</i>	0.1
<i>Agent antimousse</i>	0.1
<i>Siccatifs</i>	0.1 à 0.3
<i>Durcisseur</i>	2 à 5

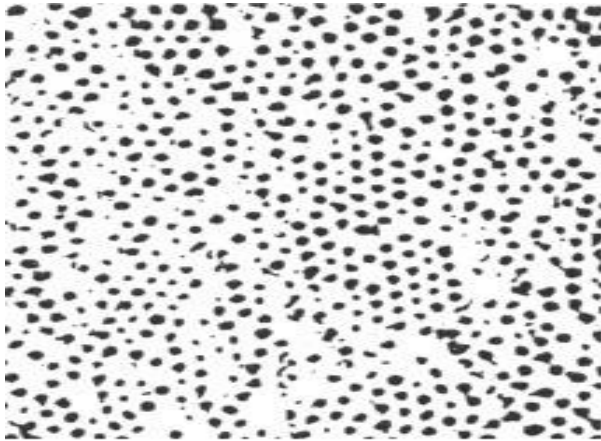
*Tableau 9 : Exemple de formulation classique d'une peinture hydrosoluble*

## **V. Le séchage des peintures « processus filmogène »**

Ainsi que cela a déjà été mentionné, les liants sont les composants les plus importants de la peinture. Ce sont eux qui assurent la cohésion de l'ensemble de constituants, l'adhésion au support (subjectile), les propriétés mécaniques du film ainsi que la durabilité de la peinture.

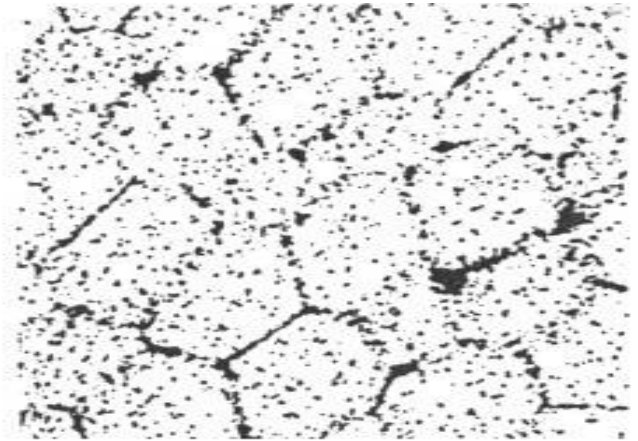
A l'échelle microscopique, les liants (résines) sont des billes voire des pelotes formées de centaines de molécules de polymères pré polymérisées.





**Figure 9 :** *Vue microscopique d'une dispersion polymère (env. 50% d'extraits secs)*

On reconnaît parfaitement les particules sphériques du liant (taille des particules: env. 0,1 micron). [5]

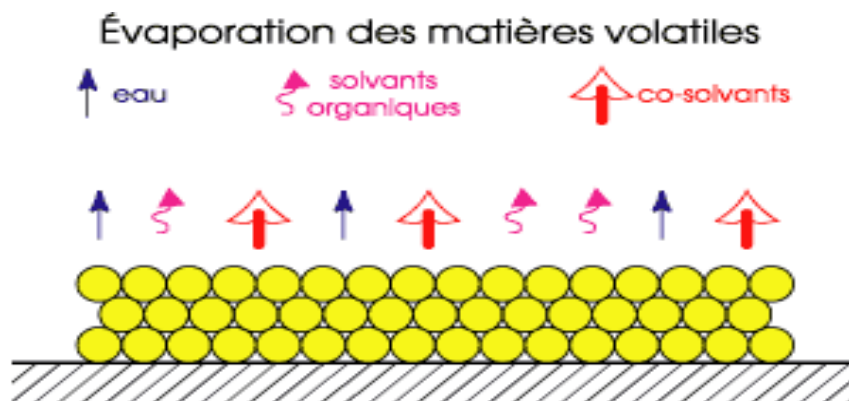


**Figure 10 :** *Film de liant à l'état sec*

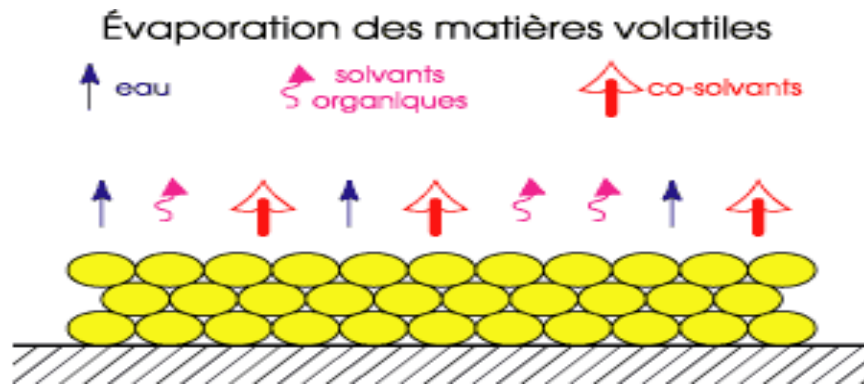
Après l'évaporation de l'eau, les billes polymères se contractent et sont déformées en gros polyèdres. L'eau est complètement « aspirée » des interstices. Dans la vue réalisée au microscope électronique de balayage, les structures polyèdres sont encore reconnaissables. [5]

On entend par **formation d'un film** l'adhésion et la coalescence de toutes les particules polymères individuellement dispersées dans l'eau.

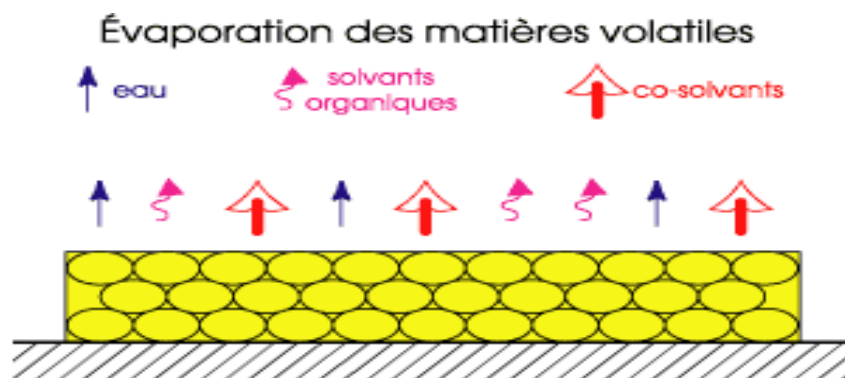
Après l'application, l'eau s'évapore, les particules du liant se rapprochent jusqu'à se toucher. La qualité du pelliculage voire de l'adhésion dépend suite à la thermo-plasticité de la dureté ou de la **viscosité des particules polymères à la température respective**. Plus la température est élevée, plus la particule polymère est molle et visqueuse et plus le mécanisme filmogène est meilleur.



**Figure 11 :** *Contact entre les gouttelettes*



**Figure 12 : Coalescence des gouttelettes, compactage**



**Figure 13 : Formation du film, fusion des particules**

La **température minimale de formation de film (TMF)** d'un liant est la température nécessaire afin que les particules polymères soient suffisamment molles et visqueuses pour pouvoir former un film parfait. Ce mécanisme implique aussi que les pigments et les charges adhèrent et coalescent entre eux ainsi que sur le support.

Pour la plupart des liants, la TMF se situe entre 15 et 25°C; des valeurs inférieures donneraient des surfaces visqueuses. C'est la raison pour laquelle on ajoute à la dispersion env. 1-2% de solvant à haute température d'ébullition («agent filmogène») qui détrempe la surface du polymère et la rend «visqueuse». Une bonne filmogénéité est donc possible même à des températures basses (sous 10°C).

Durant le processus filmogène, non seulement les particules du liant s'accolent les unes aux autres, mais les pigments et les charges collent aussi entre eux et se fixent sur le support pour permettre l'adhésion.

*Partie III : Suivi et  
modélisation d'une  
formulation de la  
peinture vinylique*

## I. Suivi du procédé de la peinture vinylique

### 1. MADYVINYL

#### a. Constituants, rôles et pourcentages

Matière première		Rôle	Pourcentage (%)	
Eau		Solvant	17.43	
HEC (HexaEthylCellulose)		Epaississant	0.24	
Sodium HexaMetaPhosphate (HMP)		Défloculant	0.09	
Ammoniac		Neutralisant	0.073	
Dispex A40		Dispersion colloïdale	0.09	
Anti-mousse		Déstabilisation de la mousse	0.09	
Pate Titane		Action sur le pouvoir couvrant	18.17	
Carbonate de calcium	Msa carb M2	Charge minérale	25.74	51.48
	Msa carb M3		25.74	
Consovinyl 7500		Liant	12.11	
Ecocide (biocide)		Agent de conservation	0.18	
Texanol		Agent de coalescence	0.04	

***Tableau 10 : Formule MADYVINYL***

**N.B :** L'ordre de l'ajout des constituants dans le malaxeur (mélangeur) est respecté dans le tableau ci dessus.

#### **Légende :**

- **Epaississant :** Agent de rhéologie utilisé pour augmenté la viscosité du mélange et qui garanti des propriétés d'étalement et d'applications optimales tout en minimisant la tendance à l'écoulement.

- **Défloculant** : Agent de défloculation utilisé pour limiter la formation des agglomérations (flocs) → absence de sédimentation (précipitation).
- **Neutralisant** : Agent de neutralisation qui a pour but d'améliorer la solubilité dans l'eau des liants hydrosolubles et *d'améliorer la stabilité (pH)* de la peinture.
- **Dispersant** : facilite la dispersion des pigments et des charges minérales.
- **Anti-mousse** : Agent qui a pour but la déstabilisation de la mousse.
- **Pouvoir couvrant (pouvoir d'opacité)** : Aptitude d'une peinture à couvrir une surface.
- **Charge minérale** : substance solide (poudre) introduite dans le mélange afin d'améliorer des certaines propriétés mécanique de la peinture (pouvoir de réflexion, d'adhésion...).
- **Liant** : Assure la cohésion de l'ensemble de constituants, l'adhésion au support et la durabilité de la peinture.
- **Agent de coalescence** : Assure la coalescence (union de deux ou plusieurs particules liquide en une seule).

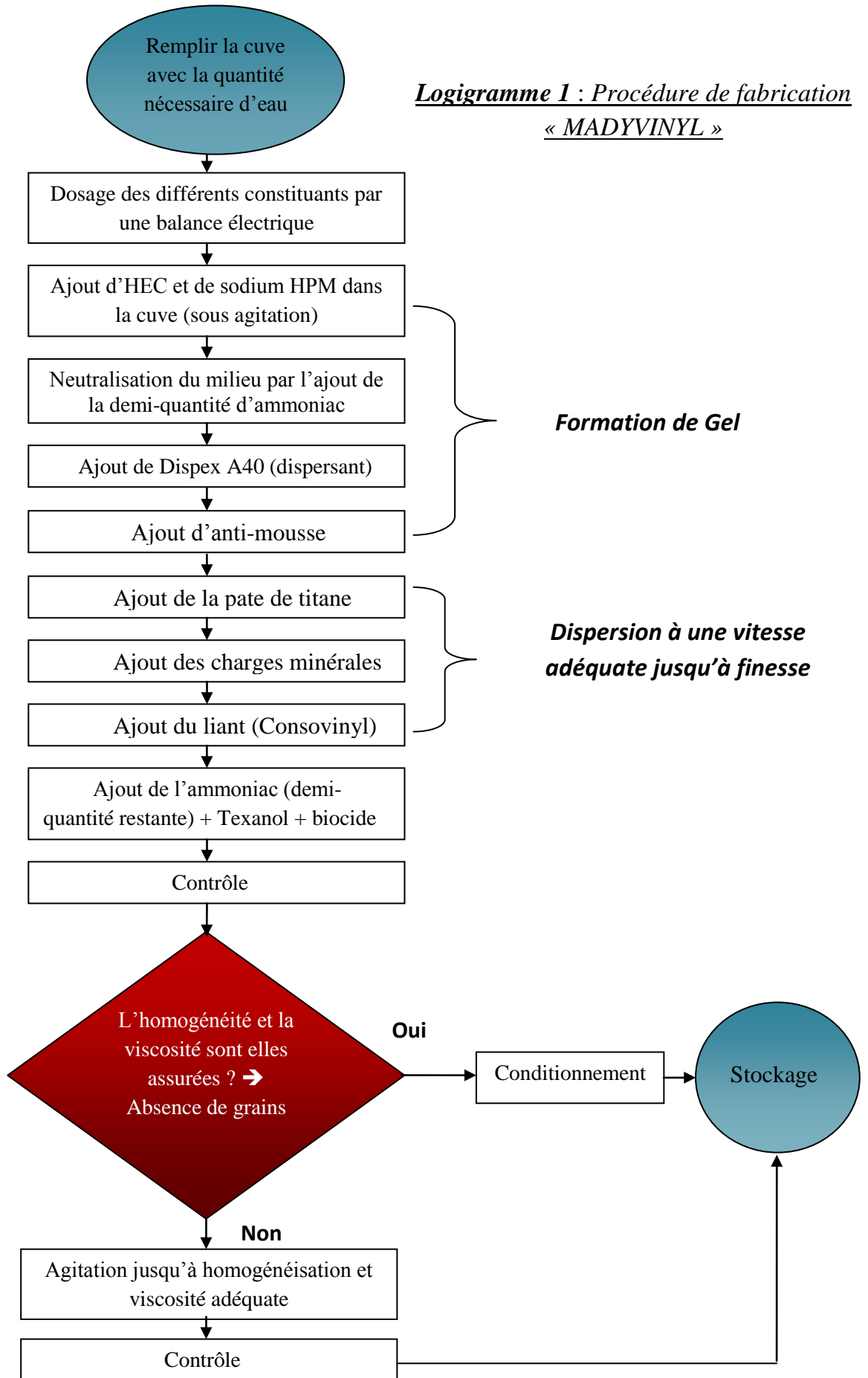
### b. Préparation de la pate de Titane

Matière première		Rôle	Pourcentage (%)	
Eau		Solvant	37.17	
HEC		Epaississant	0.61	
Ammoniac		Neutralisant	0.074	
Dispex A40		Dispersion colloïdale	0.17	
Tionox (Oxyde de Titane TiO <sub>2</sub> )		Action sur le pouvoir couvrant	30.1	
Carbonate de calcium	msa carb M2	Charge minérale	12.4	31
	msa carb M3		18.6	

***Tableau 11 : Formule « pâte de Titane »***

**N.B :** L'ordre de l'ajout des constituants dans le malaxeur (mélangeur) est respecté dans le tableau ci dessus.

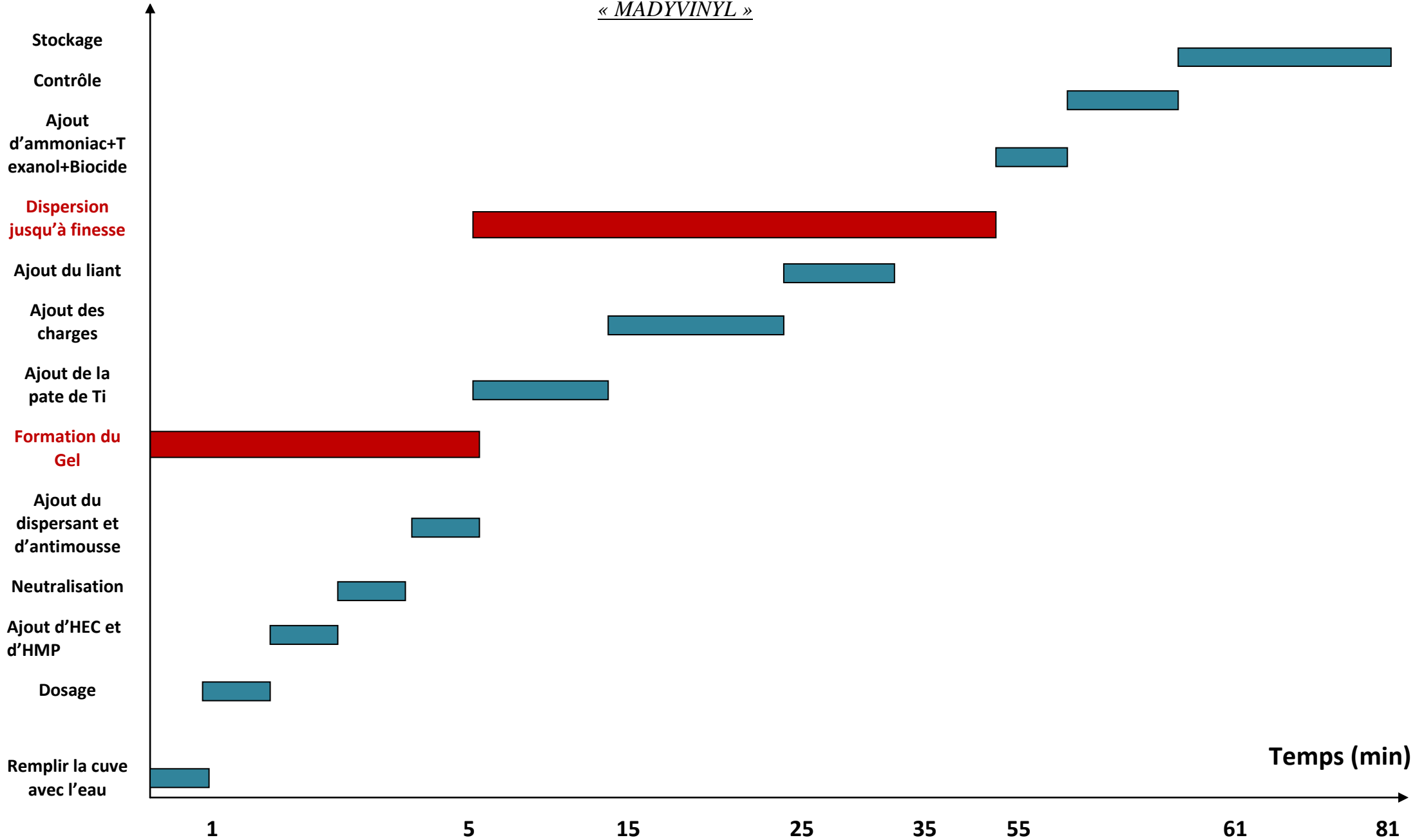
### c. Procédure de fabrication



# Opération (Tâche)

*Diagramme 1 : Suivi chronologique*

« *MADYVINYL* »



## 2. MADYTOP

### a. Constituants, rôles et pourcentages

Matière première		Rôle	Pourcentage (%)	
Eau		Solvant	20.06	
HEC		Epaississant	0.34	
Sodium HMP		Défloculant	0.09	
Bleu d'outremer		Azurant optique	0.02	
Ammoniac		Neutralisant	0.08	
Dispex A40		Dispersion colloïdale	0.09	
Anti-mousse		Déstabilisation de la mousse	0.09	
Pate Titane		Action sur le pouvoir couvrant	11.28	
Carbonate de calcium	Msa carb M2	Charge minérale	29.78	59.56
	Msa carb M3		29.78	
Consovinyl 7500		Liant	8.15	
Ecocide (biocide)		Agent de conservation	0.19	
Texanol		Agent de coalescence	0.04	

**Tableau 12 : Formule « MADYTOP »**

**N.B :** L'ordre de l'ajout des constituants dans le malaxeur (mélangeur) est respecté dans le tableau ci dessus.

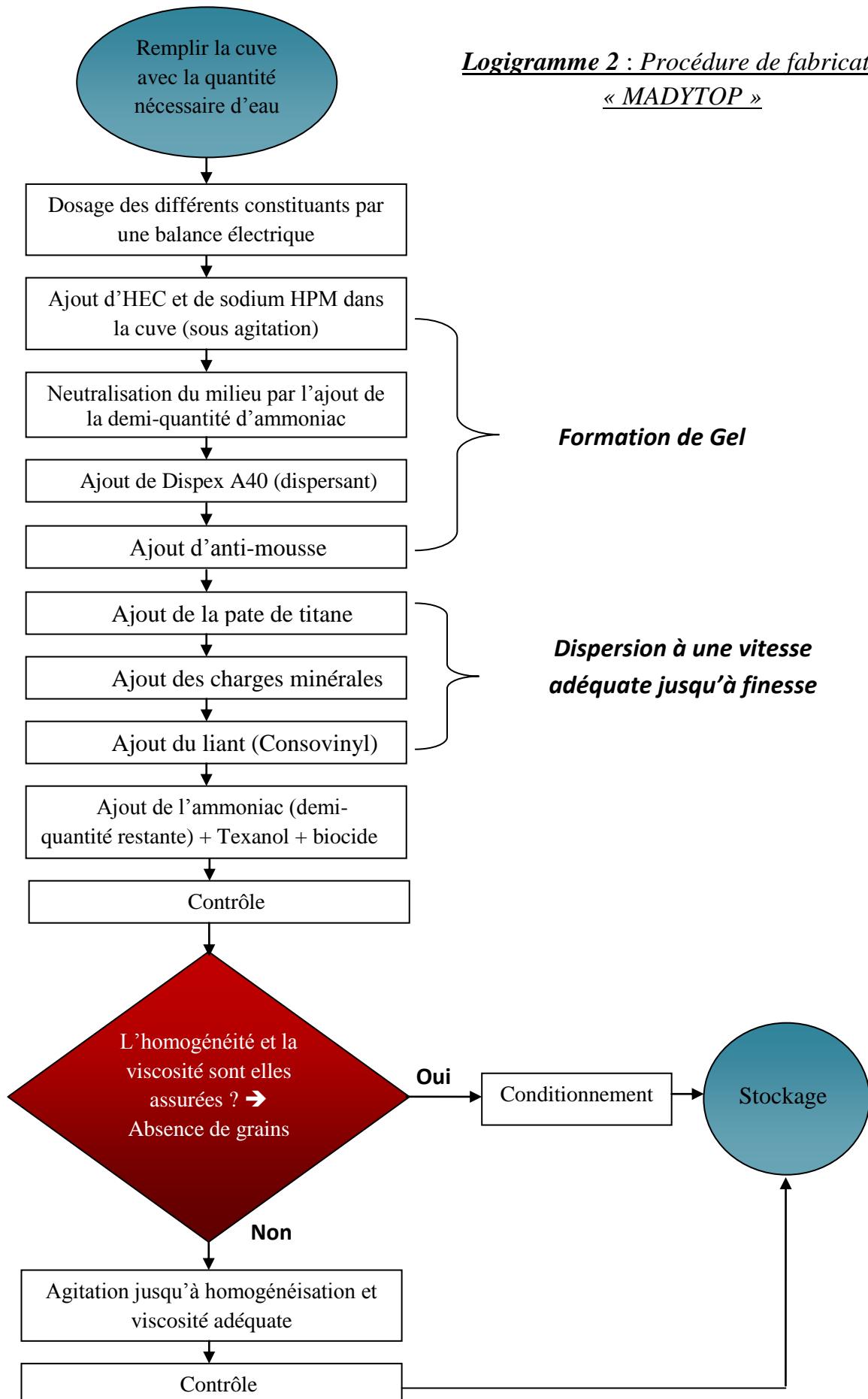
**Légende :**

- **Azurant optique :** Les azurants optiques sont des substances (colorants), qui absorbent les rayons UV invisibles et les restituent sous forme de lumière visible, ce qui améliore la blancheur optique



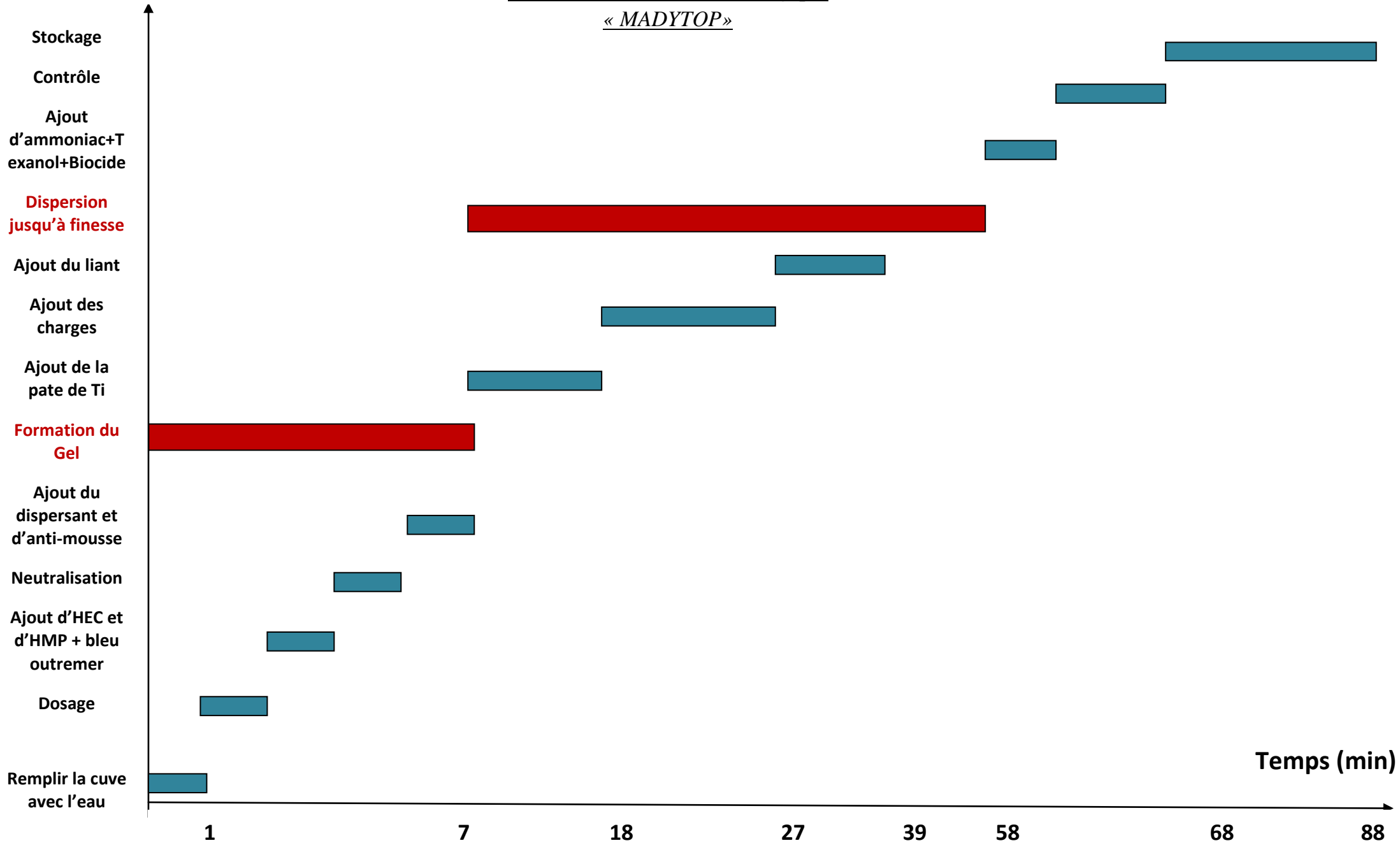
## b. Procédure de fabrication

Logigramme 2 : Procédure de fabrication  
« MADYTOP »



# Opération (Tâche)

*Diagramme 2 : Suivi chronologique*  
*« MADYTOP »*



### 3. VINYL

#### a. Constituants, rôles et pourcentages

Matière première		Rôle	Pourcentage (%)	
Eau		Solvant	19.18	
HEC		Epaississant	0.34	
Sodium HMP		Défloculant	0.09	
Bleu d'outremer		Pigment	0.02	
Ammoniac		Neutralisant	0.08	
Dispex A40		Dispersion colloïdale	0.09	
Anti-mousse		Déstabilisation de la mousse	0.09	
Pate Titane		Action sur le pouvoir couvrant	5.33	
Carbonate de calcium	Msa carb M2	Charge minérale	25	50
	Msa carb M3		25	
Consovinyl 7500		Liant	6.66	
Ecocide (biocide)		Agent de conservation	0.12	
Texanol		Agent de coalescence	0.05	
Vinyl Eco		Abaisser le prix	18	

**Tableau 13 : Formule « VINYL »**

**N.B :** L'ordre de l'ajout des constituants dans le malaxeur (mélangeur) est respecté dans le tableau ci dessus.

### b. Préparation de VINYL Eco

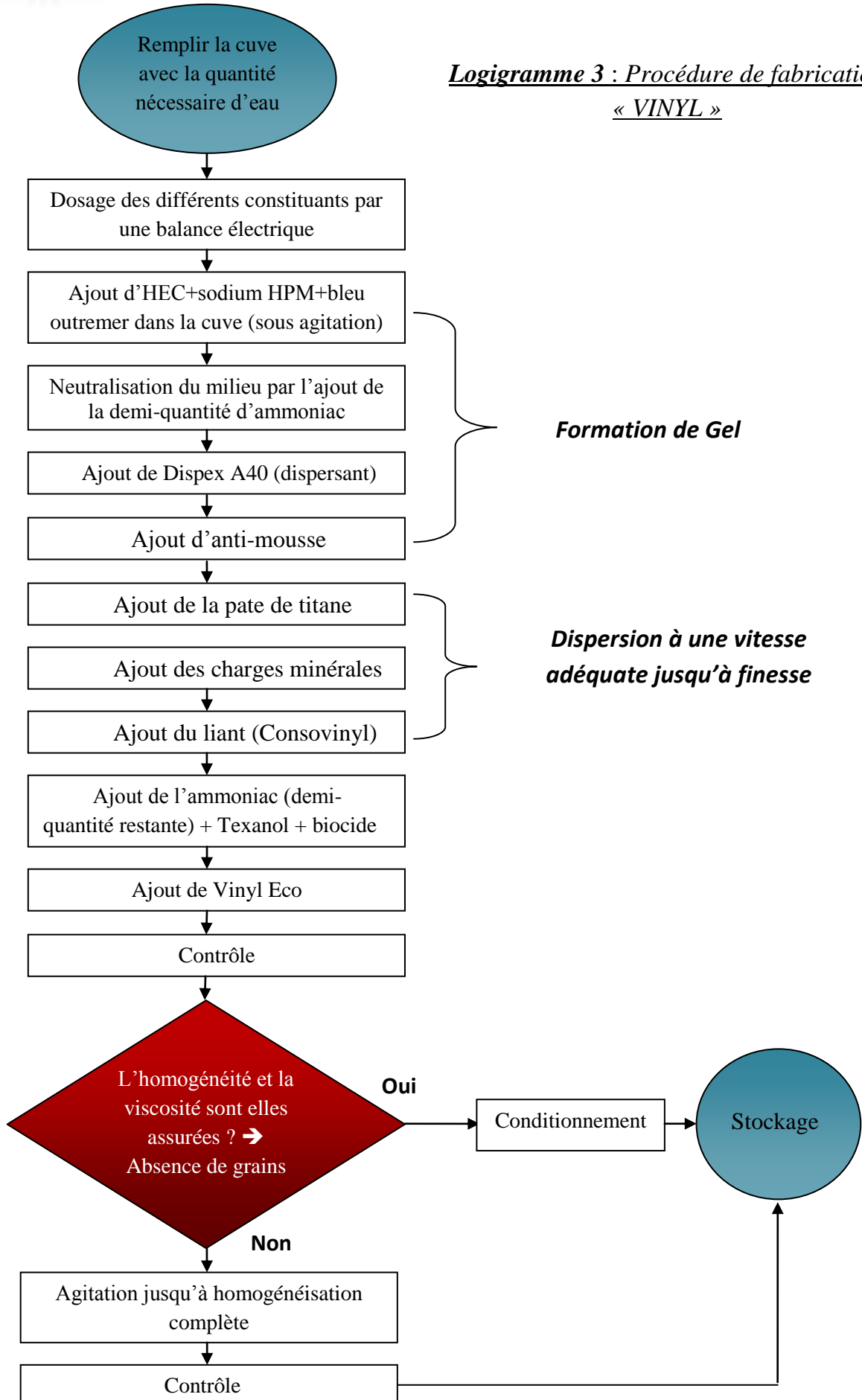
Matière première		Rôle	Pourcentage (%)	
Eau		Solvant	17.73	
Sodium HMP		Défloculant	0.11	
Bleu d'outremer		Pigment	0.02	
Ammoniac		Neutralisant	0.04	
Dispex A40		Dispersion colloïdale	0.11	
Carbonate de calcium	msa carb M2	Charge minérale	35.08	70.17
	msa carb M3		35.08	
Pate d'amidon de maïs		Liant	11.82	

**Tableau 14 : Formule « VINYL Eco »**

**N.B** : L'ordre de l'ajout des constituants est respecté dans le tableau ci dessus.

### c. Procédure de fabrication

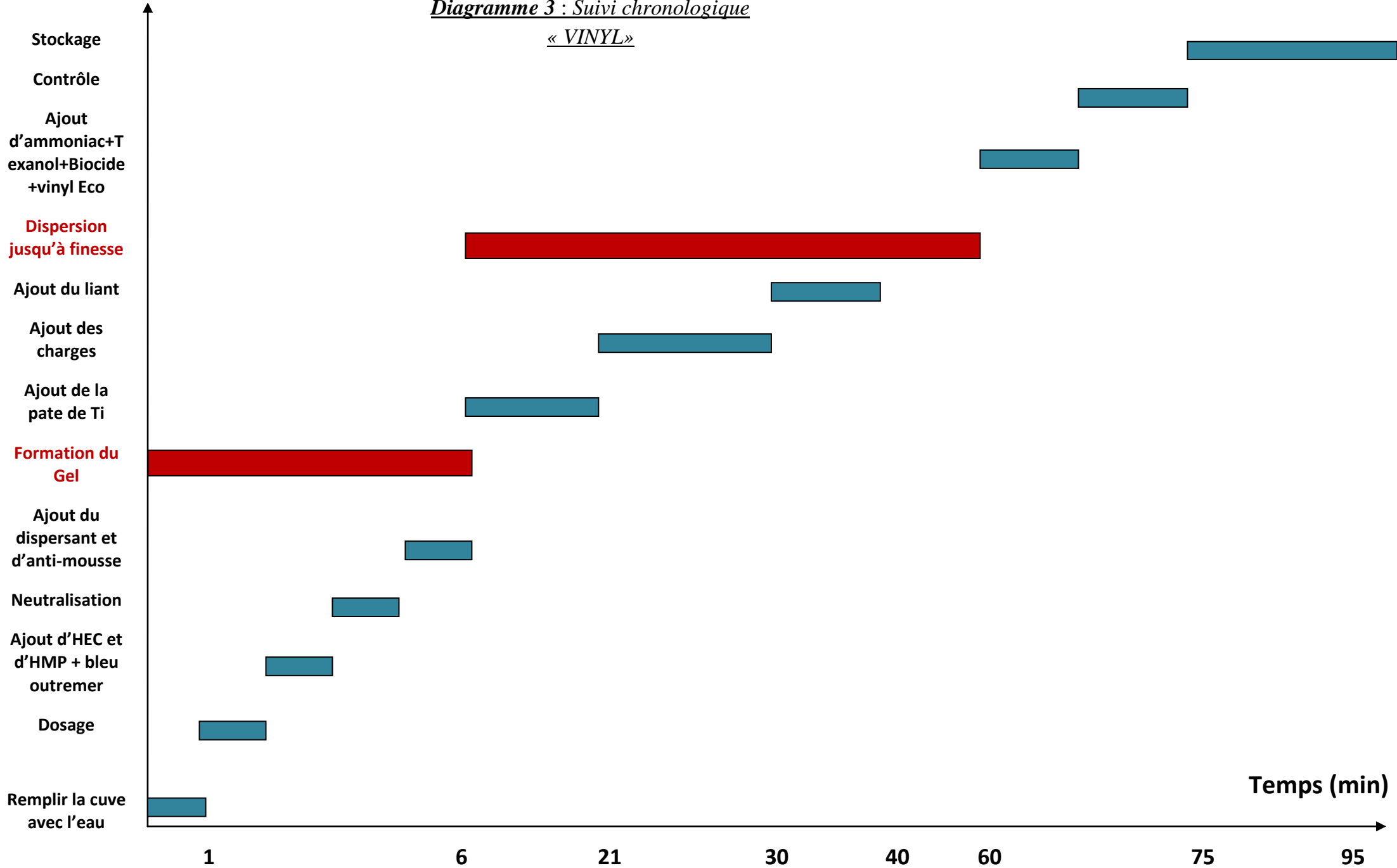
Logigramme 3 : Procédure de fabrication  
« VINYL »



# Opération (Tâche)

*Diagramme 3 : Suivi chronologique*

*« VINYL »*



## II. Notion sur les plans d'expériences [6] [7]

### 1. Intérêts des plans d'expériences

Les plans d'expériences sont utilisés dans les études industrielles en recherche-développement. Ils interviennent dans de nombreux domaines industriels.

On peut notamment citer :

- industries chimiques, pétrochimiques et pharmaceutiques.
- industries mécaniques et automobiles.
- industries métallurgiques.

Leur utilisation vise aux buts suivants :

- détermination des facteurs clés dans la conception d'un nouveau produit ou d'un nouveau procédé.
- *optimisation* des réglages d'un procédé de fabrication ou d'un d'appareil de mesure.
- prédiction par *modélisation* du comportement d'un procédé.

Les plans d'expériences s'inscrivent dans une démarche générale d'amélioration de la qualité.

Le succès de la démarche des plans d'expériences réside dans la possibilité d'interprétation de résultats expérimentaux avec un effort minimal sur le plan expérimental : *la minimisation du nombre nécessaire d'expériences permet un gain en temps et en coût financier.*

### 2. Paramètres, facteurs et réponse

Le scientifique est souvent amené à comprendre comment réagit un système en fonction des facteurs susceptibles de le modifier. Pour visualiser cette évolution, il faut mesurer une réponse, ensuite essayer d'établir des relations de cause à effet entre les réponses et les facteurs.

Parmi les facteurs on distinguera:

- les facteurs contrôlables qui dépendent directement du choix du technicien (pression, température, matériau, etc).

- les facteurs non contrôlables qui varient indépendamment du choix du technicien (conditions climatiques, environnement d'utilisation, etc).
- les facteurs d'entrée dont on cherche à analyser une influence (matière première, vitesse d'agitation, température, rendement, etc).

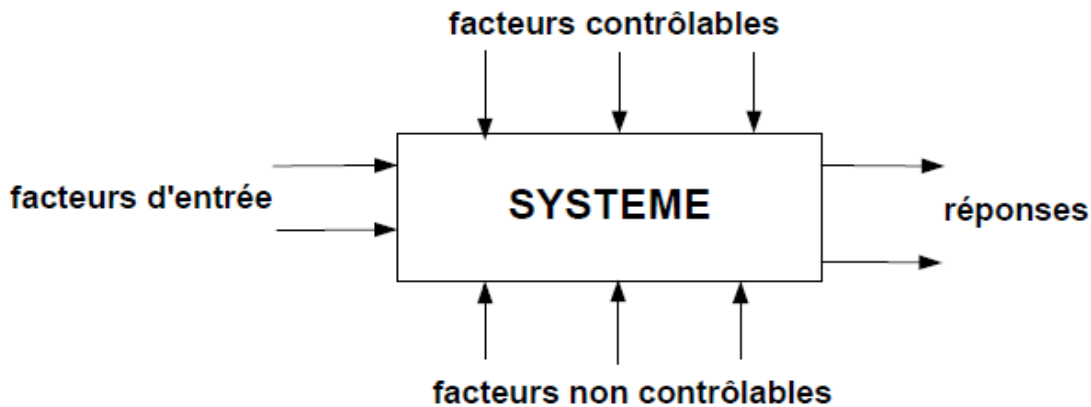


Figure 14 : les différents facteurs existant dans un système

Les facteurs étudiés dans un plan d'expériences sont bien entendu les facteurs d'entrée. Un facteur est une grandeur le plus souvent mesurable mais il peut s'agir d'une grandeur qualitative comme les différents lots d'une matière première.

La réponse est la grandeur mesurée à chaque essai; le plan vise à déterminer quels *facteurs l'influencent* ou quelle est son évolution en fonction de ceux-ci. Cette grandeur est le plus souvent mesurable mais elle peut également être qualitative.

Une notion importante est celle *d'interaction* entre deux facteurs d'entrée. On parle d'interaction entre deux facteurs A et B quand l'effet du facteur A sur la réponse va dépendre de la valeur du facteur B.

### 3. Etapes d'une étude par plans d'expériences

#### a. Détermination de la réponse et des facteurs d'études

L'étude doit avant tout avoir un but précis: minimiser un coût de fabrication, chercher les paramètres influents.

A ce niveau, il est important de rassembler l'ensemble des personnes ayant à titre divers une connaissance du sujet : l'ingénieur de production, le responsable du laboratoire d'analyses,



le technicien en charge de la fabrication, l'opérateur de fabrication. Tous peuvent fournir une information essentielle pour les questions suivantes :

- choix de la réponse la plus judicieuse.
- moyens de mesure adaptés.
- facteurs potentiellement influents.
- choix du domaine d'étude de ces facteurs.
- éventuelles interactions à rechercher.
- contrôle des facteurs non étudiés.

*La connaissance du sujet* acquise auparavant dans l'entreprise peut rendre de grands services à cette étape. Le résultat final peut avoir des conséquences catastrophiques pour l'entreprise si un facteur oublié se trouve être un facteur d'influence.

Une difficulté importante est la détermination du domaine d'étude. Le domaine de variation des facteurs doit permettre de couvrir *le domaine réel d'utilisation* des facteurs... mais pas plus. Il est ainsi inutile d'avoir des informations pour une substance à une concentration qu'elle n'est pas autorisée à atteindre à cause de contraintes environnementales.

Ainsi le domaine ne doit pas être trop large, mais à l'inverse pas trop étroit si on cherche à déterminer une influence possible. Dans ce dernier cas des limites trop étroites risquent de "camoufler" une influence dans le "bruit" de l'erreur aléatoire due aux incertitudes de mesure.

### b. Choix du modèle

Les plans d'expériences utilisent tous le modèle mathématique suivant qui relie la réponse Y aux facteurs  $X_1, X_2, \dots, X_i, \dots, X_n$ . Ce modèle théorique est postulé a priori. Il s'agit d'un modèle polynomial.

$$Y = a_0 + a_1.X_1 + a_2.X_2 + a_3.X_3 + \dots + a_n.X_n + \sum_{i,j=1}^n \underset{i \neq j}{a_{ij}.X_i.X_j} + \dots$$

Où  $a_1, a_2, a_3 \dots a_n$  sont *les coefficients* du polynôme, autrement dit :  $a_1, a_2, a_3 \dots a_n$  sont respectivement *les poids* des facteurs/paramètres  $X_1, X_2, X_3 \dots X_n$  sur la réponse Y.

Les termes produits de type par exemple  $a_{ij}, X_i, X_j$  correspondent aux interactions.

Pour un plan factoriel à 2 facteurs  $X_1$  et  $X_2$ , on obtient :

$$Y = a_0 + a_1.X_1 + a_2.X_2 + a_{12}.X_1.X_2$$

### c. Choix des expériences à réaliser

Pour étudier l'influence des facteurs sur une réponse, on peut adopter un plan de criblage dit « *plan de Plackett et Burman* ». Ce plan exploite *les matrices d'expériences d'Hadamard* qui existent pour *un nombre d'expériences multiple à quatre*.

Pour étudier l'influence des interactions des facteurs sur une réponse, on adopte un plan factoriel complet (*plan d'interactions*) qui existent pour *un nombre d'expérience égale à  $2^k$* , avec K : facteurs ou paramètres ; 2 : deux niveaux (domaine expérimentale) ou modalité.

### d. Réalisation des essais

Un soin tout particulier doit être apporté à l'exécution des essais. Si la réalisation des essais n'est pas personnelle, il faut notamment vérifier que les facteurs contrôlables mais non étudiés soient bien fixés à des valeurs précises. De même si un des facteurs étudiés est un composé chimique, il est bien sûr préférable de ne pas avoir à changer de lot de matière première durant l'ensemble de l'expérimentation.

### e. Interprétation des résultats des essais

Comme première approche, le plan d'expérience peut être conçu comme un moyen de savoir quels sont les facteurs ou les interactions qui ont une *influence statistiquement significative sur la réponse étudiée*. L'exploitation des résultats expérimentaux est souvent assez rapide, surtout avec un logiciel. Le principe de l'exploitation est simple : il consiste à calculer les coefficients du modèle polynomial ; *plus la valeur absolue du coefficient est élevée, plus le terme correspondant (facteur simple ou interaction) sera influent sur la réponse étudiée*.

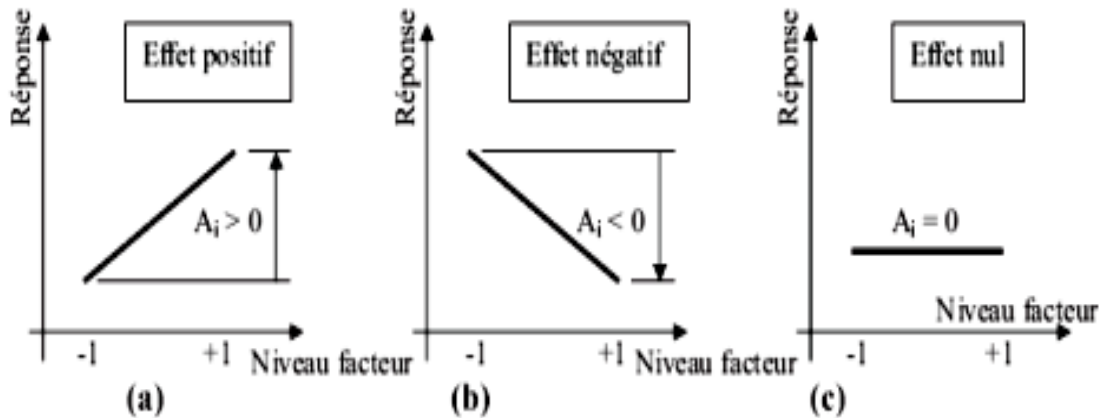


Figure 15: les différents effets (poids) des facteurs sur une réponse ( $A_i$  : coefficient)

*En conclusion* de l'étude on fournit la liste des facteurs influents la plupart du temps l'expression du modèle en ne retenant que les coefficients jugés statistiquement significatifs.

Il est bon de signaler que le modèle obtenu ne peut être utilisé qu'à l'intérieur du domaine d'étude (*d'où l'importance du choix du domaine expérimental*).

Une dernière étape obligatoire avant l'utilisation du modèle en production sera de **tester par une expérience** au centre du domaine expérimental si la valeur prédite par le modèle est proche de la valeur expérimentale.

#### 4. Plan de criblage « Plackett et Burman »

Les plans de criblage offrent uniquement des possibilités d'estimation des *effets moyens (poids)* des facteurs par l'intermédiaire d'un *modèle additif sans couplage*. Lorsque le nombre de modalités  $m_i$  (niveaux) est égal à 2 pour tous les facteurs, le nombre  $N$  de traitements expérimentaux distinct à réaliser est égal aux *multiples de 4* immédiatement supérieure ou égale au nombre  $p$  d'inconnues (coefficients) à estimer.

*Plackett et Burman* ont généralisé la méthode de tels plans d'expériences. Ces plans ont connu et rencontrent aujourd'hui un grand succès dans le monde industriel où, pour des raisons économiques, le nombre  $N$  de traitement expérimentaux distinct reste généralement limité (en générale, il faut que  $N$  reste inférieur à 25).

Nous allons à présent détailler les différentes étapes de construction de ces plans d'expériences.

### a. Principe

La construction d'un plan de Plackett et Burman est basée sur la duplication de lignes ou de colonnes contenant une alternance particulière de signes négatifs et positifs, par simple permutation circulaire. Cette construction s'effectue en **3 étapes** que nous allons expliquer ci-dessous.

#### ❖ Etape 1

Tout d'abord il faut repérer **la ligne génératrice** (figure 21) pour laquelle le nombre  $N$  de traitement à réaliser, est immédiatement supérieur ou égale au nombre  $p$  d'inconnues à estimer. Dans le cas présent, nous retiendrons la ligne correspondant à  $N = 8$  puisque nous avons **4 facteurs qui implique 5 inconnues** (coefficients). Ces matrices sont appelées « matrice d'Hadamard ».

<b>N=4</b>	+	+	-																				
<b>N=8</b>	+	+	+	-	+	-	-																
<b>N=12</b>	+	+	-	+	+	+	-	-	-	+	-												
<b>N=16</b>	+	+	+	+	-	+	-	+	+	-	-	+	-	-	-								
<b>N=20</b>	+	+	-	-	+	+	+	+	-	+	-	+	-	-	-	-	+	+	-				
<b>N=24</b>	+	+	+	+	+	-	+	-	+	+	-	-	+	+	-	-	+	-	+	-	-	-	-

Figure 16 : lignes génératrices d'un plan de Plackett et Burman

#### ❖ Etape 2

Il faut transposer cette ligne génératrice dans la première ligne de la matrice d'expérience, puis générer les autres lignes par **permutation circulaire** horizontale (ou verticale) de cette ligne. Il existe **quatre** permutation possible : **permutation par la droite**, **permutation par la gauche**, **permutation par le haut**, **permutation par le bas**.

<b>Ligne 1</b>	+	+	+	-	+	-	-
<b>Ligne 2</b>	-	+	+	+	-	+	-

**Tableau 15 : permutation circulaire à partir de la ligne génératrice N=8**

La ligne 1 comportant la liste de signes correspondant à la ligne génératrice N=8. Les flèches matérialisent la permutation circulaire utilisée (*dans ce cas c'est une permutation circulaire par la droite*) pour générée la ligne 2.

❖ **Etape 3**

Enfin, il faut compléter la matrice par une ligne exclusivement remplie de *signes négatifs*, dans notre cas la dernière ligne correspond à la *huitième ligne*.

Dans notre étude, il n'y a que 4 facteurs et pas 7 (*nous avons donc enlevée les trois dernières colonnes de la ligne génératrice*).

Cette matrice d'expérience permet d'étudier les effets des *4 facteurs (k=8)* à *2 niveaux/modalités (mi=2)* à partir de *8 traitements* (expériences) distinct.

<b>N° Exp</b>	<b>X1</b>	<b>X2</b>	<b>X3</b>	<b>X4</b>
<b>1</b>	1	1	1	-1
<b>2</b>	-1	1	1	1
<b>3</b>	-1	-1	1	1
<b>4</b>	1	-1	-1	1
<b>5</b>	-1	1	-1	-1
<b>6</b>	1	-1	1	-1
<b>7</b>	1	1	-1	1
<b>8</b>	-1	-1	-1	-1

**Tableau 16 : Matrice d'expériences à 4 facteurs et 8 expériences**

### III. Application du plan Plackett et Burman « Formulation du MADYVINYL »

#### 1. Domaine et plan expérimental, réponse et modèle

- *Modèle*

$$Y = b_0 + b_1.X_1 + b_2.X_2 + b_3.X_3 + b_4.X_4$$

Avec :  $X_1$  : Eau ;  $X_2$  : HEC ;  $X_3$  : Pate titane ;  $X_4$  : consorvinyl (liant)

- *Caractéristiques du problème*

Objectif de l'étude	Etude de Criblage
Nombre de variables	4
Nombre d'expériences	8
Nombre de coefficients	5
Nombre de réponses	1

**Tableau 17: Objectif, variables et coefficients**

- *Domaine Expérimental*

	<i>Facteur</i>	<i>Nbr Niveaux</i>	<i>Niveaux (-1/+1)</i>
<b><math>X_1</math></b>	Eau	2	17.44
			20.06
<b><math>X_2</math></b>	HEC	2	0.24
			0.34
<b><math>X_3</math></b>	Pate titane	2	18.17
			11.18
<b><math>X_4</math></b>	Consovinyl 7500	2	12.11
			8.15

**Tableau 18 : Choix du domaine expérimental**

• Réponse(s) expérimentale(s)

	Réponse	Unité
Y1	Pouvoir couvrant	m <sup>2</sup> /Kg

**Tableau 19: choix de la réponse**

**N.B.** : l'étude a été réalisée à l'aide d'un logiciel nommé *Nemrodw*.

• Plan d'expérimentation

N°Exp	Eau	HEC	Pate titane	Consovinyl
	%	%	%	%
1	20.06	0.34	11.18	12.11
2	17.44	0.34	11.18	8.15
3	17.44	0.24	11.18	8.15
4	20.06	0.24	18.17	8.15
5	17.44	0.34	18.17	12.11
6	20.06	0.24	11.18	12.11
7	20.06	0.34	18.17	8.15
8	17.44	0.24	18.17	12.11

**Tableau 20 : élaboration du plan expérimental**

• Réponse des expériences

N°Exp	1	2	3	4	5	6	7	8
Pouvoir couvrant (m <sup>2</sup> /Kg)	3.36	2.82	2.98	3.84	3.94	3.52	3.84	4.16

**Tableau 21 : les valeurs du pouvoir couvrant calculées**

**N.B.** :

Le pouvoir couvrant est calculé en appliquant *une quantité M* de peinture sur un support (panneau), puis mesurer *la surface S* couverte par la quantité utilisée.

$$\text{pouvoir couvrant (m}^2\text{/kg)} = S/M$$

- *Estimations statistiques des coefficients*

Nom	Coefficient
b0	3.556
b1	0.084
b2	-0.068
b3	-0.388
b4	-0.188

Tableau 22 : calcul des coefficients

→ Le modèle devient :

$$Y = 3,556 + 0,084.X1 - 0,068.X2 - 0,388.X3 - 0,188.X4$$

## 2. Interprétation des résultats

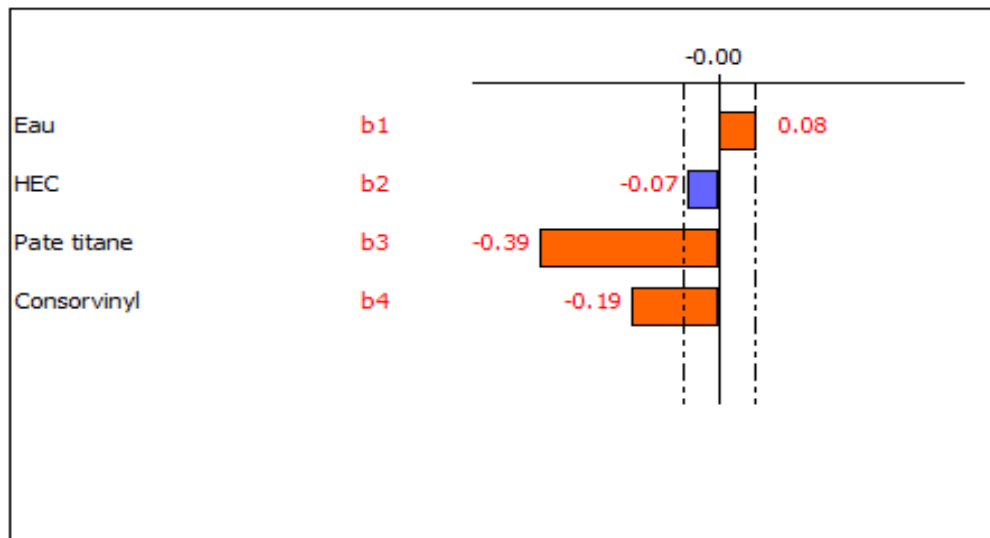
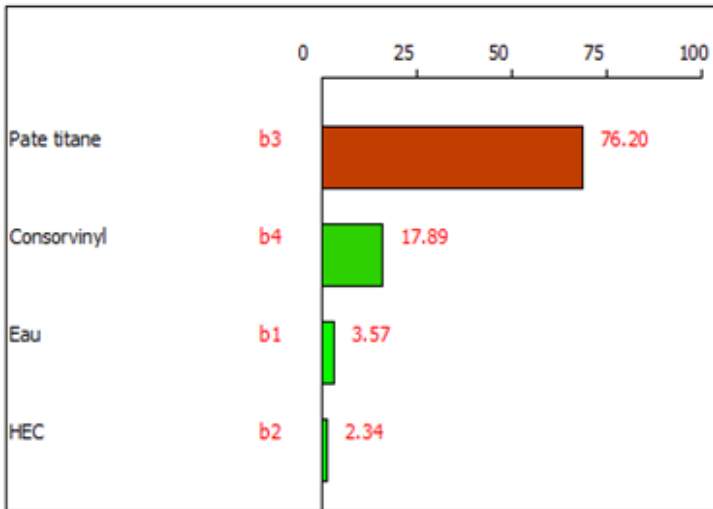


Figure 17 : Etude graphique de la réponse Y « pouvoir couvrant »

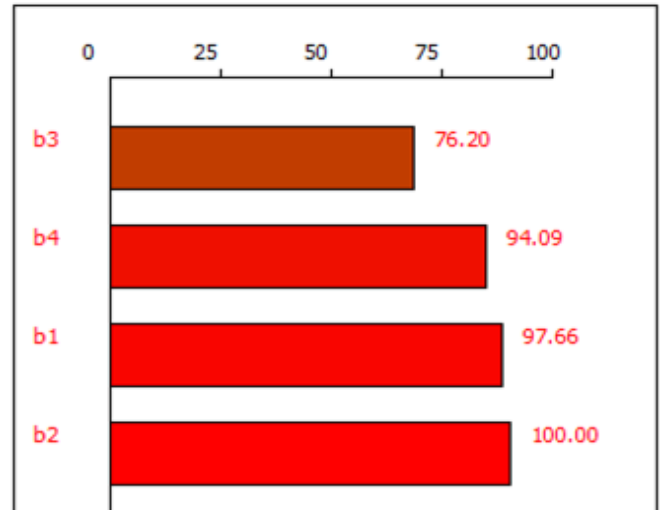
L'étude graphique montre que la pate de titane est le facteur qui a une *influence majeure* sur le pouvoir couvrant  $b_3 = -0.39$  « *effet négatif* », suivi par le consorvinyll (*le liant*) ( $b_4 = -0.19$ ) « *effet négatif* », puis l'eau ( $b_1 = 0.08$ ) « *effet positif* » et finalement l'HexaEthylCellulose (HEC) ( $b_2 = -0.07$ ) « *effet négatif* ». (Voir figure 15, page 45)



*Le diagramme de Pareto* appuie les résultats donnés par le diagramme des effets en classant les facteurs selon leur contribution dans la variation de la réponse et permet de donner les facteurs les plus influents.



**Figure 18 : Effets Pareto individuels**



**Figure 19: Effets Pareto cumulés**

La loi de Pareto dit *qu'environ 80% des effets sont le produit de 20% des causes*. Ainsi, le pourcentage de *la pate de titane* est le facteur qui influence à environ *80%* sur *le pouvoir couvrant*.

En se basant sur la loi de Pareto, il s'avère que *la pate de titane est le facteur qui influence le plus sur le pouvoir couvrant*.

- **Choix des niveaux**

paramètre	Pouvoir couvrant		Choix de niveau
	Sens niveau - ↔ niveau +	poids	
Pate de titane	18.17 ← 11.18	76%	18.17
Consorvinyl	12.11 ← 8.15	18%	12.11
Eau	17.44 → 20.06	4%	20.06
HEC	0.24 ← 0.34	2%	0.24

**Voir Figure 15, page 45**

### 3. La validation statistique du modèle

#### a. Analyse de variance [8]

L'analyse de la variance (ANOVA) est un outil qui permet de déterminer le degré de confiance de nos résultats. Elle consiste à comparer à l'aide d'un test de Fisher « F » la *somme des carrés des écarts*, due uniquement à *la régression (modèle « Vreg »)*, avec la *somme des carrés des résidus (modèle « Vres »)*. Avec ces notions, on introduit un vocabulaire spécifique à l'analyse de variance, en notant :

- $Y_i$  : les réponses observées lors de la réalisation des expériences.
- $Y_{\text{estimé}}$  : la réponse estimée à l'aide du modèle linéaire.
- $Y_m$  : la moyenne des réponses.

On définit alors trois types de variations :

- ❖ La variation due à la liaison linéaire (régression) :

SCEL : « somme des carrés des écarts dues à la liaison (régression) »

$$SCEL = \sum (Y_{\text{estimé}} - Y_m)^2$$

- ❖ La variation résiduelle :

SCER : « somme des carrés des écarts des résidus »

$$SCER = \sum (Y_i - Y_{\text{estimé}})^2$$

- ❖ Somme totale des carrés des écarts :

$$SCET = SCEL + SCER$$

On définit de plus un « *carré moyen* : *CM* » qui est le quotient d'une somme de carrés par son degré de liberté

- ❖ Carré moyen due à la liaison linéaire (régression) :

$$CML = \frac{SCEL}{p-1} = \frac{\sum (Y_{\text{estimé}} - Y_m)^2}{p-1}$$

- ❖ Carré moyen résiduel :

$$CMR = \frac{SCER}{n-p} = \frac{\sum (Y_i - Y_{\text{estimé}})^2}{n-p}$$

Avec :  $p$  est le nombre de coefficients estimé à partir du modèle ;  $n$  est le nombre d'expériences réalisées.

**Le test statistique (ANOVA 1) se présente comme suit :**

- **Hypothèse  $H_0$**  : « les deux sommes des carrés des écarts sont de même grandeur » ce qui prouve que la régression n'est pas significative.
- **Hypothèse  $H_1$**  : « la somme des carrés des écarts dû à la régression est significativement plus grande que la somme des carrés des écarts dû aux résidus » donc la régression est globalement significative.

Alors, la règle du test pour un risque  $\alpha = 1\%$  choisi est :

- Si  $V_{reg} \approx V_{res}$  on accepte l'hypothèse  $H_0$  ;  $P > 1\%$
- Si  $V_{reg} > V_{res}$  on accepte l'hypothèse  $H_1$  ;  $P < 1\%$

Avec : P le risque d'erreur en acceptant  $H_1$

Les résultats obtenus pour l'analyse de la variance à partir de l'exécution du plan de Plackett et Burman sont représentés dans le tableau suivant :

Source de variation	Somme des carrés	Degrés de liberté	Carré moyen	Rapport (Fisher obs)	Signif
Régression	1.5805	4	<b>0.3951</b>	<b>86.5514</b>	<b>0.198 **</b>
Résidus	0.0137	3	<b>0.0046</b>		
Total	1.5942	7			

**Tableau 24 : l'analyse de variance**

D'après le tableau de l'analyse de la variance, nous pouvons conclure que :

L'ANOVA 1 montre que la régression explique très bien le phénomène étudié avec **un degré de confiance de 99%**, puisque la variance de la régression ( $V_{reg}=0.3951$ ) est **supérieure** à la variance résiduelle ( $V_{res}=0.0046$ ) et puisque ( $P = 0.198 < 1\%$ ), donc on peut dire que le modèle est bien explicatif pour notre cas.

Egalement le  $F_{obs} = 86.5514$  calculé dans le tableau est **supérieur** à  $F_{crit} = 28.71$  lu dans la table de **Fisher-Snedecor** pour 4 et 3 degrés de liberté [Annexe].

Les résultats de l'analyse de la variance (ANOVA 1) nous montrent clairement que le modèle est globalement explicatif et ne présente pas de défaut d'ajustement. **En effet, nous pouvons l'utiliser pour prédire la réponse dans n'importe quel point du domaine expérimental.**

## b. Le coefficient de corrélation [9]

Coefficient	Valeur
Ecart type	0.06756
R2	0.991
R2A	0.980

**Tableau 25 : Coefficient de corrélation**

Le coefficient de corrélation atteint **99%** (>90%) et le coefficient de corrélation ajusté atteint la valeur de **98%** (>80%), ce qui prouve l'existence d'une bonne corrélation entre les données intervenant dans la création du modèle.

Le modèle mathématique postulé selon l'étude réalisée est :

$$P.C = 3,556 + 0,084.Eau - 0,068.HEC - 0,388.pate\ titane - 0,188.consorvinyl$$

## 4. Validation expérimentale

Le modèle postulé à priori est validé statistiquement. Pour le vérifier expérimentalement afin de l'exploiter pour une éventuelle prédiction, nous allons tester ce modèle via des points tests. A ce sujet nous avons effectué deux essais avec les pourcentages de la formule du MADYVINYL (voir tableau 10) (essai 1) et les pourcentages de la formule du MADYTOP (voir tableau 12) (essai 2) affichés dans le tableau ci-dessous.

Essai	Y prédictif	Y exp	La différence
Essai 1	4.116 m <sup>2</sup> /Kg	4.16 m <sup>2</sup> /Kg	<b>0.044</b>
Essai 2	3.508 m <sup>2</sup> /Kg	3.52 m <sup>2</sup> /Kg	<b>0.012</b>

**Tableau 26 : validation expérimentale**

Les résultats mentionnés sur le tableau montrent sans ambiguïté qu'il n'y a pas de différence significative entre les réponses expérimentales et celles prédites.

# CONCLUSION

Chaque entreprise doit à chaque moment assurer la qualité et le bon fonctionnement de ses produits. Pour cela toute entreprise doit dédier une grande partie de ses ressources pour améliorer et optimiser la qualité de ses produits. Ceci conduit à la fin à une satisfaction et même une fidélité des clients.

De ce fait, nous avons participé au suivi et à la modélisation d'une formulation de la peinture vinylique au sein de l'unité de production de la société ISOPAINT, et sur laquelle est basé ce rapport.

Nous avons développé une partie théorique sur la chimie de la formulation et la formulation de la peinture suivie par la tâche que nous avons réalisée, dont nous avons effectué une série d'essais établie par plan d'expérience vue une modélisation d'une formule de la peinture vinylique.

En premier lieu, nous avons effectué le programme des essais, et après exécution nous avons récolté les réponses (pouvoir couvrant) sous forme d'un tableau des résultats, puis nous avons exploité ces derniers en modélisant la réponse sous forme d'un modèle mathématique, qui nous a permis de confirmer que les paramètres majeurs qui agissent sur le pouvoir couvrant de la peinture vinylique sont respectivement : la pate de titane, le liant, l'eau et l'épaississant. ***Alors nous concluons qu'on peut améliorer le pouvoir couvrant de la peinture vinylique juste en réagissant sur le pourcentage de la pate de titane car elle influence de façon très significative (environ 80%) sur notre réponse.***

Enfin, ce stage m'a été très fructueux, il m'a permis de confronter mes acquis théoriques à la réalité pratique du monde de l'entreprise et aussi de consolider mes connaissances sur le registre de la production par une pratique quotidienne, en faisant face aux multiples difficultés et imprévus.