

**BREVET DE TECHNICIEN SUPÉRIEUR****PEINTURES ENCRE, ET ADHÉSIFS****CHIMIE APPLIQUÉE AUX MATÉRIAUX**

Durée : 4 h 00

Coefficient : 6

Les étudiants choisiront en fonction de leur dominante :

- Le sujet A pour la dominante peintures et encres (pages 1/6 à 3/6)
- Le sujet B pour la dominante adhésifs (pages 4/6 à 6/6)

*Dès que le sujet vous est remis, assurez-vous qu'il est complet.  
Ce sujet comporte : 6 pages numérotées de 1/6 à 6/6*

*La clarté des raisonnements et la qualité de la rédaction interviendront pour une part importante dans l'appréciation des copies.*

**CALCULATRICE AUTORISÉE**

*Sont autorisées toutes les calculatrices de poche, y compris les calculatrices programmables, alphanumériques ou à écran graphique à condition que leur fonctionnement soit autonome et qu'il ne soit pas fait usage d'imprimantes.*

*Le candidat n'utilise qu'une seule machine sur la table. Toutefois, si celle-ci vient à connaître une défaillance, il peut la remplacer par une autre.*

*Afin de prévenir les risques de fraude, sont interdits les échanges de machines entre les candidats, la consultation des notices fournies par les constructeurs ainsi que les échanges d'informations par l'intermédiaire des fonctions de transmission des calculatrices.*

**SUJET A - DOMINANTE PEINTURES ET ENCRE****I - EXPERTISE (5 points)**

Votre voisin, fou furieux, vient vous solliciter pour constater la dégradation prématurée de ses derniers travaux de peinture.

Il y a quelques mois, profitant d'une offre promotionnelle alléchante, votre voisin achetait plusieurs centaines de litres d'une peinture alkyde. Initialement son objectif était de repeindre ses anciennes boiseries en bleu marine mais trouvant le tarif vraiment intéressant, il utilisa également la même peinture, cette fois en blanc, pour le muret en ciment fraîchement construit devant sa maison.

Les fenêtres ne s'ouvrent plus. Quant au muret, le revêtement est devenu farineux.

Quelle est votre analyse de la situation ?

**II - PRECONISATION (5 points)**

La société Y, qui fabrique des capots automobiles en SMC pour les constructeurs européens, vous consulte pour construire une nouvelle ligne d'application, où vous livrez les produits de la gamme de finition. Faites votre offre technique de la préparation de surface à la finition.

**III - FORMULATION(10 points)**

Vous calculerez la composition centésimale pondérale d'une peinture de finition alkyde émulsion satinée blanche ayant les équilibres suivants :

- Extrait sec volumique : 40 %
- Volume de TiO<sub>2</sub> dans la peinture liquide : 10 %
- CPV = 35 %

Les matières premières à utiliser sont indiquées dans la liste disponible par un astérisque.

Les taux et les modes de calculs du siccatif, de l'antipeau, de l'agent d'étalement et du mouillant-dispersant sont indiqués dans les matières premières utilisables. **(5 points)**

Vous estimerez votre  $\lambda$  par les prises d'huile combinées. **(1 point)**

Sachant que le produit est appliqué à 50  $\mu\text{m}$  sec, quelles sont les conséquences du remplacement, volume pour volume, de l'Omyacarb Extra CL par le Durcal 10, (vous n'avez aucun calcul à faire, les réponses sont qualitatives) **(1 point)**

Quelles seraient les conséquences d'un remplacement poids pour poids dans la formule primitive du Kronos 2059 par le Bayferrox 420 ? **(2 points)**

Il manque un additif dans les matières premières, lequel ? à quel ordre de grandeur de concentration ? **(1 point)**.

**IV - MATIERES PREMIERES (15 points)**

- 1) Quel est le mécanisme de filmification d'une résine alkyde ? (3 points).
- 2) Quel est le rôle des siccatifs Pourquoi associe-t-on plusieurs siccatifs ? (3 points).
- 3) Quel est le rôle de l'anti-peau ? A quel moment de la fabrication l'introduisez-vous ? Pourquoi ? (3 points).
- 4) Comparez la structure chimique d'une résine alkyde longue en huile et d'un polyester insaturé. Quel est la conséquence sur le mécanisme de séchage du polyester insaturé ? (6 points).

**V - PHYSICOCHIMIE (15 points)**

- 1) Quels sont les différents comportements en écoulement possibles ?  
Tracez un rhéogramme en indiquant les intitulés des axes x, y et leurs unités. (5 points)
- 2) Qu'est-ce que la mousse ? Quel est le mode d'action d'un anti-mousse ? (5 points)
- 3) Quelle condition doit remplir un liquide pour mouiller un solide ? vous illustrerez votre réponse à l'aide d'un schéma annoté.  
Quel est le mode d'action de l'ADDITOL VXL 4930 ? Quelle est l'unité relative à l'action de cet additif ? Comment peut-on mesurer cette grandeur ? (5 points)

## ANNEXE 1

## MATIERES PREMIERES DISPONIBLES

- \* Résydrol VAY 6049 W : Emulsion aqueuse d'alkyde acrylée siccativante sans cosolvant ; longueur en huile 47 %, extrait sec pondéral 38 %, neutralisant inclus 1 % ammoniacal, aspect opaque, comportement rhéologique rhéofluidifiant, pH (à 10 % de sec dans l'eau) 8 – 9, densité sèche 1,12 ; bon pouvoir mouillant et bonne stabilité au cisaillement.
- \* Additol VXW 4920 : siccatif émulsionnable contenant 3 % Co, 3 % Ba, 5 % Zr métal, à utiliser à 2,5 % pondéral de produit sur la résine sèche.
- \* Additol VXW 4973 : antimousse à utiliser à 0,2 % pondéral dans la peinture, densité assimilée à 1.
- \* Additol VXL 4930 : agent d'étalement à base de silicone modifiée à utiliser à 0,2 % pondéral dans la peinture, densité assimilée à 1.
- \* Additol XL 297 : antipeau oxime à utiliser à 80 % pondéral sur le siccatif, densité assimilée à 1.
- \* Additol XL 252 : mouillant – dispersant à utiliser à 2 % pondéral sur les pulvérulents minéraux et 5 % sur les organiques, densité assimilée à 1.
- \* Kronos 2059 : dioxyde de Titane rutile traité alumine ; fabriqué par la voie sulfate ; masse volumique 4 100 kg/m<sup>3</sup> ; prise d'huile 20 g/100 g (densité de l'huile de lin 0,93).
- \* Omyacarb Extra CL : carbonate de calcium cristallin ; densité 2,7 ; prise d'huile 20 g/100 g, diamètre moyen 0,9 µm, diamètres extrêmes 5 et 0,2 µm.
- Durcal 10 : carbonate de calcium cristallin ; densité 3,75 ; prise d'huile 13 g/100 g, diamètre moyen 10 µm, diamètre maximum 50 µm.
- \* Bayferrox 420 : oxyde de fer hydraté [FeO(OH)] prismatique ; densité 4,1 ; prise d'huile 43 g/100 g.
- \* Eau déminéralisée.

## SUJET B - DOMINANTE ADHESIFS

**I** - Une entreprise (de contre-collage) souhaite contre-coller un tissu sur une mousse pour réaliser un produit textile utilisé pour l'habillage de sièges de cars grand tourisme.

Le tissu est un polyamide 6,6 , la mousse est une mousse polyuréthane d'épaisseur 1 cm. Le fabricant doit livrer le produit textile en rouleaux de largeur 1,40 m et longueur 200 m. Il est équipé de machines d'enduction et contre-collage et peut travailler en phase solvant, phase aqueuse ou hot melt.

1) Etablir le cahier des charges de cette application. **(12 points)**

2) Le contre-colleur, après consultation avec les fabricants de colle a le choix entre :

- une colle acrylique phase aqueuse,
- une colle polyuréthane phase aqueuse (à utiliser avec ajout 3 % durcisseur isocyanate émulsionnable),
- une colle polyuréthane phase solvant (à utiliser avec ajout de 2,5 % de durcisseur isocyanate),
- un hot melt polyuréthane réticulable.

Quel produit choisissez-vous ? Justifiez votre réponse. **(4 points)**.

3) Quelles sont les modifications apportées à un polyisocyanate pour le rendre auto-émulsifiable ? **(3 points)**.

4) Ecrire les réactions qui peuvent avoir lieu lors du mélange d'un polyisocyanate auto-émulsifiable avec une dispersion aqueuse polyuréthane hydroxylée **(3 points)**.

5) Pour une autre fabrication de contre-collage de film PVC sur film polyester, on utilise une colle acrylique en phase solvant.

La colle est enduite sur le PVC, séchée dans un tunnel de séchage à air chaud, puis le polyester est contrecollé dès la sortie.

5.1. – Après application de la colle, celle-ci a tendance à fluer sur les côtés de l'enduction. Comment remédier à ce problème ? **(2 points)**.

5.2. – En sortie du tunnel de séchage, le film de PVC enduit de colle est déformé conduisant à des défauts d'aspect du contre-collage.

Citez les causes possibles de ce problème et les solutions pour y remédier **(4 points)**.

5.3. – La connaissance des paramètres de solubilité aurait-elle permis de prévoir ce problème ? Si oui, de quelle façon ? **(5 points)**

**6) Matières premières :**

Expliquer le mode d'action d'un anti-mousse. Donner très succinctement sa composition chimique (3 points).

II - Une colle dont la formule est donnée ci-dessous est utilisée pour le collage de mousses rigides isolantes dans le bâtiment.

**Formule :**

Produits	parts
<u>Composant A:</u>	
Luphen E 3221	21.5
Sylosiv A3	2.5
Durcal 10	76
<u>Composant B:</u>	
Basonat A 270	9.45
Aérosil R 972	0.55

Les deux composants sont utilisés dans les proportions données, soit 100 g de composant A pour 10 g de composant B.

La nature et les caractéristiques de ces matières premières sont données en annexe 2.

- 1) Ce produit est livré pour des faibles quantités dans des boîtes métalliques. Le mélange doit alors être pesé et effectué manuellement. On constate alors de grandes variations de propriétés d'une utilisation à l'autre. Comment expliquez-vous ces variations et comment pourrait-on y remédier ? (3 points).
- 2) Citez le rôle des matières premières (3 points).
- 3) Citez les familles chimiques de catalyseurs utilisés dans les polyuréthanes. Quelle famille préconisez-vous dans les PU bi composants ? Justifiez votre réponse (3 points).
- 4) Cette formule est-elle à la stoechiométrie ? Justifiez (5 points).
- 5) Les viscosités données dans le tableau de l'annexe 2 vous permettent-elles de connaître le comportement en écoulement des produits considérés ? Sinon, quelle(s) information(s) supplémentaire(s) serai(en)t nécessaire(s) ? (5 points)
- 6) Quelle condition doit remplir un liquide pour mouiller un solide ? (3 points)
- 7) Calculez la CPV de cette formule (2 points)

## ANNEXE 2

## MATIERES PREMIERES

Produits	Nature	Caractéristiques
Luphen E 3221	Polyester hydroxylé ramifié	Teneur massique d'hydroxyle:5% Viscosité à 23°C:3000 mPa.s densité : 1,01
Sylosiv A3	Tamis moléculaire	
Durcal 10	Carbonate de calcium naturel	CaCO <sub>3</sub> >98% Densité:2.7 Diamètre statistique moyen: 10 µm
Basonat A 270	MDI	Teneur massique de NCO: 31% Viscosité à 25°C: 210 mPa.s liquide brun foncé densité 1,23
Aérosil R 972	Silice pyrogénée traitée hydrophobe	SiO <sub>2</sub> >99.8% Surface spécifique 110m <sup>2</sup> /g