

BREVET DE TECHNICIEN SUPÉRIEUR

PEINTURES ENCRE, ET ADHÉSIFS

CHIMIE APPLIQUÉE AUX MATÉRIAUX

Durée : 4 h 00

Coefficient : 6

Dominante adhésifs

*Dès que le sujet vous est remis, assurez-vous qu'il est complet.
Ce sujet comporte : 7 pages numérotées de 1/7 à 7/7*

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.

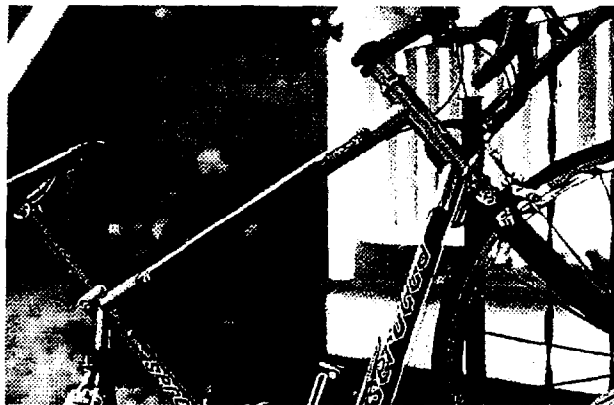
Le candidat n'utilise qu'une seule machine sur la table. Toutefois, si celle-ci vient à connaître une défaillance, il peut la remplacer par une autre.

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.

DOMINANTE "Adhésifs"

I. Préconisation (sur 16 points)

Un fabricant de vélos "haut de gamme" souhaite assembler des cadres par collage. Le cadre est constitué de tubes en composite époxy / fibres de carbone emboîtés dans des embouts en alliage d'aluminium comme sur la photographie ci-dessous. Pour améliorer l'adhérence, les 2 supports doivent être abrasés avant collage.



1. Établir le cahier des charges de cette application.
2. Un fabricant de colle préconise les 3 colles dont les propriétés sont décrites en annexe 1.
Quelle colle choisissez-vous ? Justifier votre réponse.
3. Qu'est-ce que la résistance au pelage ? Quelles caractéristiques doit avoir la colle pour résister à ce type de sollicitations ?

II. Expertise et matières premières (sur 22 points)

Un fabricant de chaussures souhaite remplacer l'adhésif solvanté à base de polychloroprène utilisé pour coller la semelle des chaussures par un adhésif non solvanté pour des raisons d'hygiène et de sécurité, mais aussi pour préserver l'environnement.

La semelle des chaussures est en caoutchouc SBR et le corps de la chaussure en cuir.

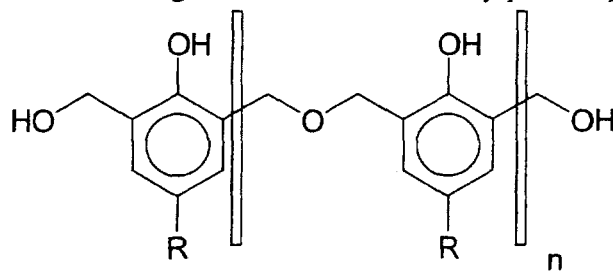
La formule de l'adhésif solvanté à base de polychloroprène en parts massiques est la suivante :

part A :	Polychloroprène (Néoprène AC)	100
	oxyde de zinc	5
	oxyde de magnésium	4
	20 % toluène - 40 % hexane - 40 % acétone (fractions volumiques)	250
part B :	résine alkylphénolique (SP 103)	45
	oxyde de magnésium	5
	eau	2
	toluène	50
	mélanger part A et B	

Les fiches techniques du néoprène AC et de la résine SP 103 sont données en annexe 2 et 3.

1. Parmi les adhésifs non solvantés ci-dessous, choisir l'adhésif le plus adéquat. Justifier votre proposition.
 - époxy bicomposant,
 - cyanoacrylique,
 - anaérobie,
 - acrylique UV réticulable,
 - Hot melt polyamide,
 - polyuréthane monocomposant réticulant à l'humidité.
2. Indiquer les différences chimiques entre une paraffine et une cire microcristalline. Utiliseriez-vous ces matières dans un hot melt polyamide ? Justifier votre réponse.
3. Les adhésifs solvantés à base de polychloroprène sont des adhésifs de contact. Que signifie ce terme ?
Quelles sont les caractéristiques de ce type d'adhésif ? Décrire en particulier son mode de prise.
4. Citer un exemple d'adhésif de contact autre que les adhésifs polychloroprènes.

5. Donner la formule chimique d'un polychloroprène. Sur quels critères s'est-on basé pour choisir le polychloroprène lors de la formulation de l'adhésif solvanté ?
6. Préciser le rôle de chaque constituant apparaissant dans la formule l'adhésif solvanté à base de polychloroprène.
7. La fiche technique de la résine alkylphénolique donne son point de ramollissement bille / anneau et la couleur Gardner d'une solution à 60 % de résine dans le toluène. Définir ces paramètres puis décrire leur méthode de mesure.
8. Pourquoi séparer en deux parties la formulation de l'adhésif solvanté ? Écrire la réaction chimique éventuelle.
On rappelle ci-dessous la formule générale d'une résine alkylphénolique.



III. Physico – chimie (sur 22 points)

On veut vérifier, en utilisant le modèle de solubilité de Hansen, que le mélange de solvants ci-dessous (celui de la part A de la formule de l'adhésif solvanté) est bien un solvant du polychloroprène.

20 % toluène - 40 % hexane - 40 % acétone (fractions volumiques)

On dispose des données suivantes :

	δ_d en $\text{MPa}^{0,5}$	δ_p en $(\text{cal. cm}^{-3})^{0,5}$	δ_h en $(\text{cal. cm}^{-3})^{0,5}$
Toluène	17,8	1,0	2,0
Hexane	14,7	0	0
Acétone	15,5	5,7	2,0

1. Que signifient les paramètres δ_d , δ_p et δ_h ? On commentera les valeurs nulles pour l'hexane.
2. Convertir le δ_d du toluène exprimé en $(\text{cal. cm}^{-3})^{0,5}$ encore noté H (pour Hildebrand).
Donner l'expression du paramètre de Hildebrand δ du toluène, puis calculer sa valeur.

Données : 1 cal = 4,18 J, 1 Pa = 1 N.m⁻², 1 J = 1 N.m

3. On utilise le modèle de Hansen dans le plan (δ_p , δ_h). Pourquoi peut-on éviter de travailler avec la composante δ_d ?
4. On suppose pour simplifier que la surface de solubilité du polychloroprène dans le plan (δ_p , δ_h) est un disque de centre O ($\delta_p = 2 H$, $\delta_h = 1,5 H$) et de rayon $R = 1,5 H$. Comment peut-on déterminer expérimentalement cette surface ?
5. Comment déterminer les solvants et non solvants du polychloroprène dans le modèle de solubilité de Hansen ? Que peut-on dire à propos du toluène, de l'acétone et de l'hexane pur ?
6. Déterminer graphiquement (on prendra une norme de 3 cm pour 1 H) et algébriquement que le mélange 20 % toluène - 40 % hexane - 40 % acétone (fractions volumiques) est un solvant du polychloroprène. Justifiez la construction graphique effectuée.
7. Qu'est-ce qu'un produit thixotrope ? Comment vérifier qu'un produit est thixotrope ? Citer un agent thixotropant

ANNEXE 1

Extrait de la documentation d'un fournisseur

Adhésif		2015	2017	2018
Nature		Epoxy bicomposant	Epoxy bicomposant	Polyuréthane bicomposant
Apparence du mélange		Pâte thixotrope beige	Liquide opaque jaune pâle	Liquide visqueux opaque et thixotrope
Durée de vie de l'adhésif à 23°C	Dans la buse du mélangeur	40 min	5 min	40 min
	Sur 100 g de mélange	40 min	/	/
Temps requis pour atteindre la résistance au cisaillement sur aluminium	1 MPa à 23°C	4h	18 min	4 h
	10 MPa à 23°C	10h	4 h	16 h
	10 MPa à 60°C	40 min	30 min	30 min
Résistance au cisaillement sur aluminium à 23°C après durcissement de 16h à 40°C (MPa)		17	14	7
Résistance au cisaillement sur aluminium à 60°C après durcissement de 16h à 40°C (MPa)		14	4	4
Résistance au pelage sur aluminium à 23°C après durcissement de 16h à 40°C (N/mm)		5	10	4
Résistance	Chimique	bon	moyen	moyen
	Température	bon	moyen	moyen
	Eau	bon	moyen	moyen
	Choc	bon	excellent	excellent

ANNEXE 2



Neoprene

polychloroprene

A Product of DuPont Dow Elastomers

Neoprene AC

Description

Chloroprene polymer designed for use in high strength solution adhesives requiring rapid rates of strength development.

Processing and Performance Features

- Primary use is in contact adhesives that require high initial and ultimate bond strength and ability to form bonds with minimum pressure after long open assembly periods.
- Neoprene AC can be dissolved without milling, or can be milled before solution (for rheology control), to cover a broad range of solution viscosity. It is soluble in solvents with various evaporation rates.

For information about health hazards and handling precautions for solvents and chemicals used with Neoprene AC to prepare adhesives, consult the suppliers of these materials. Read and heed the product labels.

The adhesive grades of Neoprene can accumulate a static charge during shipping, unloading, conveying, or pouring from the bag. To avoid hazards associated with a static electric discharge, provide adequate grounding of equipment and personnel while handling Neoprene AC in the vicinity of flammable vapors or dusts. See bulletin H-68234, "Electrostatic Charge Buildup When Handling Neoprene."

Handling Precautions

Neoprene AC has no known health hazards. However, it should be handled in accordance with good industrial hygiene practices. Refer to bulletin H-68214-01, "Toxicity and Safe Handling Guidelines for DuPont Dow Elastomers Neoprene Solid Polymers."

Typical Polymer Properties

Polymer type	Chloroprene homopolymer stabilized with a thiuram disulfide
Crystallization rate	Rapid
Physical form and color	White to light yellow chips; discolors in light
Specific gravity	1.23
Solution viscosity, MPa-s (cP) (Brookfield viscometer, Model LVT with UL adaptor; speed 6 rpm or 3 rpm depending on viscosity; 5% by weight raw polymer in toluene; measured at 25°C [77°F]) Neoprene AC Soft Neoprene AC Medium	31 to 45 (31 to 45) 46 to 63 (46 to 63)
Solubility	Soluble in aromatic hydrocarbons and mixtures with esters, ketones, aliphatic hydrocarbons, and selected chlorinated solvents
Stability	Very good; storage at temperatures below 21°C (70°F) will retard darkening of color and gradual increase in viscosity.

Note: These data are presented to describe Neoprene AC and are not intended to serve as specifications.

ANNEXE 3



P.O. Box 1046
 Schenectady, New York 12301
 Phone: 518-370-4200
 Fax: 518-382-8129

SP-103DESCRIPTION

SP-103 is an oil-soluble, heat-reactive, phenolic resin based on a para-substituted alkylphenol. This resin sees its widest use in the formulation of polychloroprene contact cements. The outstanding feature of this resin is its extremely light color.

CHARACTERISTICS

SP-103 Resin may be milled directly into rubber stocks or, in the case of adhesives, mixed directly into the solution.

SPECIFICATIONS

<u>Property</u>	<u>Min.</u>	<u>Max.</u>	<u>Test Method</u>
Softening Point, B&R, (°C)	87.0	95.0	T06M02.01
Melting Point, Capillary Tube, (°F)	146	158	T06M01.01
Color, Gardner, 60% Solution in Toluene	0	7	T04M01.03
Methylol Content, (%)	8.0	11.0	T17M01.02

TYPICAL PHYSICAL PROPERTIES

Solubility aromatic, aliphatic, esters, ketones and partially in some alcohols
 Specific Gravity 1.10

COMPATIBILITY

SP-103 Resin shows a compatibility limit of approximately 25 parts by weight in combination with 100 parts by weight of SBR, natural, and reclaimed rubbers. It exhibits complete compatibility with polychloroprene and nitrile rubbers.

PACKAGING

SP-103 Resin is supplied in bags at 25 kilograms (55.115 pounds) net weight.

MATERIAL SAFETY DATA

For a current material safety data sheet (MSDS), please contact Schenectady International at productinfo@siigroup.com.

TECHNICAL DATA

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

Durée : 4 h 00

Coefficient : 6

Dominante peintures et encres

*Dès que le sujet vous est remis, assurez-vous qu'il est complet.
Ce sujet comporte : 4 pages numérotées de 1/4 à 4/4*

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.

DOMINANTE "Peintures et encres"

I. Préconisation (sur 7,5 points)

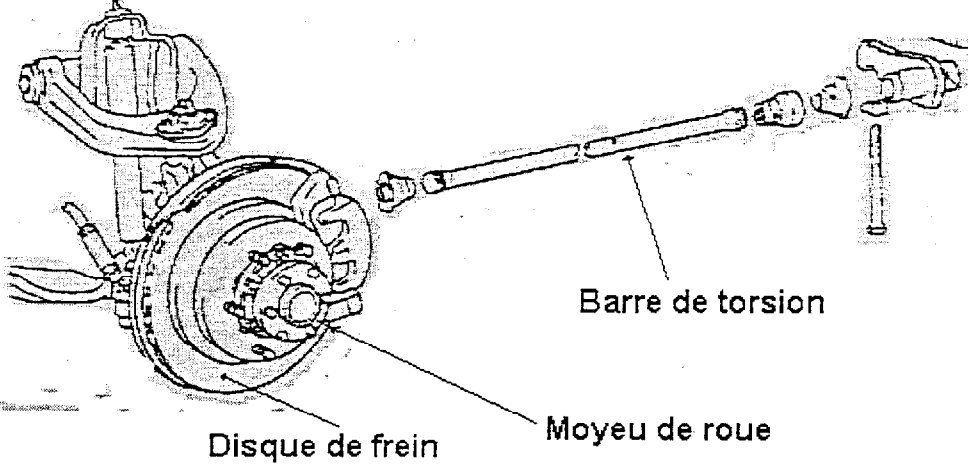
Un industriel fait appel à vos conseils pour l'impression de motifs sur des sachets en polyéthylène destinés à une grande surface.

Répondre aux questions posées en justifiant vos choix.

1. Quelles sont les principales caractéristiques que doivent posséder le produit à appliquer et le procédé d'impression ?
2. Quel type d'encre préconiserez vous ?
3. Quels procédés d'impression et de traitement de surface vous semblent les plus adaptés ?

II. Expertise (sur 7,5 points)

Vous disposez de la fiche de réclamation ci-dessous, remplie par un des assistants technico-commercial de votre société.

Client :	S.A.R. (Société des Amortisseurs Rhodaniens)
Types de pièces :	Barres de torsions en acier haute résistance
	
Type de peinture fournie :	Poudre Epoxy, noire
Numéro de lot de la peinture incriminée :	040155
Motif de la réclamation :	Retour de pièces du client de SAR (Ford Allemagne).
Description du problème :	<p>Lors du transport, des pièces ont été dégradées : on observe des éclats de la peinture jusqu'au support.</p> <p>De plus lors du nettoyage des pièces avant montage (avec un mélange solvant utilisé par Ford), on observe un matage de la peinture, ainsi qu'un certain ramollissement à l'angle.</p> <p>SAR a vérifié (par prise de pièces statistique), et en effet environ 30% des pièces du lot envoyé en Allemagne présente le problème.</p>

D'après les phénomènes décrits, quelles sont vos hypothèses sur la cause du problème ?
Quelles informations complémentaires pourriez-vous demander à votre collègue ?
Quelles solutions préconisez-vous pour résoudre ce problème ?

III. Formulation (sur 15 points)

1. Formuler une finition coil-coating polyuréthane monocomposante, étuvable et brillante. Pour cela, utiliser les matières premières données en annexe et établir la composition centésimale de ce produit, sachant que les paramètres suivants devront être respectés.
 - Extrait sec massique du produit : 54 %
 - CPV = 21 %
 - Composition volumique des pulvérulents : 50 % de TiO_2
30 % de pigment rouge
20 % de sulfate de baryum
 - Rapport volumique des liants sous forme commerciale :
 $\text{Polyacrylate}(\text{total}) / \text{Isocyanate}(\text{total}) = 7$.
2. Calculer la CPV critique de ce produit à partir des prises d'huile. Que peut-on dire de la fiabilité de cette méthode ?
3. Quelles matières premières peut-on éventuellement ajouter dans cette formule ?

IV. Matières Premières (sur 15 points)

1. Écrire l'équation de la réaction de réticulation d'un polyacrylate hydroxylé avec un isocyanate dans le cas simple des systèmes bicomposants séchant par simple mélange.

Justifiez le rapport Desmophen / Desmodur, en considérant que l'on est dans les proportions stoechiométriques.
2. Le système polyuréthane étudié ici est en réalité un système monocomposant (« one pot ») ; c'est-à-dire que le Desmodur BL 3175 ne se débloque que par action de la chaleur.
 - 2.1. Quelle transformation a subi cet isocyanate, par rapport à la formule donnée précédemment ? Donner deux exemples.
 - 2.2. Écrire les équations des réactions chimiques se produisant lors de l'étuvage.
 - 2.3. Quel est l'ordre de grandeur de la température de réticulation pour un tel produit ?
3. Il est possible d'utiliser des isocyanates aromatiques ou aliphatiques. Donner les particularités de ces deux types d'isocyanates.
4. Citer deux autres systèmes bicomposants réticulant par action de la température.
5. Certains systèmes polyuréthane réticulent également grâce à l'humidité. Expliquer, en précisant les réactions mises en jeu.

V. Physico-chimie (sur 15 points)

1. Étude d'un surfactant : le monolaurate de sorbitan oxyéthyléné.

Le monolaurate de sorbitan oxyéthyléné est un surfactant composé des trois constituants suivants :

- l'acide laurique, un acide gras en C₁₂ saturé,
- le sorbitan C₆H₈O(OH)₄,
- une chaîne d'oxyéthylène (-CH₂-CH₂-O-)₂₀.

1.1. Indiquer la portion hydrophobe et la portion hydrophile de ce composé.

1.2. Calculer la HLB de ce surfactant en appliquant la méthode de calcul suivante, à partir des masses hydrophiles et des masses lipophiles :

$$HLB = 20 \cdot \frac{M_h}{M_h + M_l}$$

1.3. En déduire une utilisation possible de ce tensioactif.

1.4. Combien de groupements d'oxyde d'éthylène faut-il pour avoir une HLB égale à 12 ?

2. Donner deux méthodes expérimentales de détermination de la dosologie optimale d'un dispersant (donner les allures des courbes obtenues, le cas échéant).

3. On constate, lors de l'application d'une peinture bâtiment, que le garnissant est insuffisant.

3.1. Qu'est-ce qu'un garnissant ?

3.2. Quel type d'épaississant peut-on ajouter à la formule ? Expliquer son fonctionnement, et notamment pourquoi il permet de corriger le défaut constaté.

3.3. Quelle famille d'épaississant peut-on utiliser si l'on constate un problème de sédimentation ? Préciser son mode d'action.

3.4. Tracer les rhéogrammes type pour une peinture contenant un épaississant de chaque famille

Desmophen A 160 SN	Polyacrylate comportant des groupements hydroxyles, en solution à env. 60 % massique dans le Solvent-naphta 100 ; densité sèche à 20°C : $d_1 = 1,00$; poids équivalent en hydroxyle : env. 1065 g/mol
Desmodur BL 3175	Résine uréthane, à base de diisocyanate, réticulant au four en solution à env. 75 % massique dans le Solvent-naphta 100 ; densité sèche : $d_2 = 1,06$; poids équivalent en isocyanate : env. 189 g/mol
Kronos 2160	Pigment blanc (oxyde de titane) ; densité à 20° C $d_3=3.9$; prise d'huile : 18
Bayferrox rouge	Pigment rouge d'oxyde de fer ; densité à 20° C $d_4 = 5.0$; prise d'huile : 28 %
Blanc Fixe Micro	Sulfate de baryum ; densité à 20° C : $d_5 = 4.4$; prise d'huile 13 %
Methoxypropylacétate	Cosolvant <i>Dosologie : 2.3 % sur la masse totale de produit</i>
Borchi Kat 24	Catalyseur, en solution à 10 % dans Solvesso 200 S <i>Dosologie : 1 % massique de matière active sur la masse totale de liant sec</i>
Solution de CAB 531	Agent de tension <i>Dosologie : 0.5 % sur la masse totale</i>
Acronal 4F	Additif flexibilisant, en solution à 50 % dans Solvesso 200 S <i>Dosologie : 2.5 % sur la masse totale de liant sec</i>
Solvesso 200 S	Solvant aromatique ; densité à 20°C : 1.00
Solvant Naphta 100	Solvant aromatique, densité à 20°C : 0;90

On donne la densité de l'huile de lin : $d = 0.93$