

**BREVET DE TECHNICIEN SUPÉRIEUR****PEINTURES, ENCRE ET ADHÉSIFS****CHIMIE APPLIQUÉE AUX MATÉRIAUX****Dominante peintures et encres****Durée : 4 h 00****Coefficient : 6**

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

**Matériel autorisé :****Calculatrice conformément à la circulaire n°99-186 du 16/11/1999**

*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.*

**Tout autre matériel est interdit**

*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.*

DOMINANTE "Peintures et encres"
---------------------------------

### I. Préconisation (sur 8 points)

Une société spécialisée dans l'agroalimentaire vous consulte pour le recouvrement de cuves. Ces cuves sont en acier, et sont destinées au stockage de jus de fruits.

1. Quelles devront être les principales qualités du revêtement, sur le plan technique et réglementaire ?
2. Quel type de liant peut-on employer ici ? Justifiez votre choix.
3. Indiquez brièvement les autres paramètres de la formulation : matières premières, CPV, additifs et solvants éventuels.
4. Quelles seront les préparations de surface à mettre en œuvre ?
5. Quel système d'application préconisez vous ? Comment se fera le séchage ?

### II. Expertise (sur 7 points)

Vous êtes appelés par votre client fabricant de skis, car tout un lot de skis « free ride » nouveaux modèles, qui a été testé comme d'habitude par une mise à disposition de matériel auprès de l'UCPA, revient de ce test avec de très nombreux éclats et fissurations sur les faces supérieures.

Le revêtement qui a été appliqué sur ces nouveaux modèles, pour lequel votre laboratoire a mis au point une formule spécifique et fabriqué un lot « pilote » de 100 kg, est constitué d'un seul vernis transparent Polyuréthane Acrylate réticulable U.V., appliqué en direct sur un plastique polyuréthane également.

Quelles peuvent être les causes de ces désordres, et comment y remédier ?

### III. Formulation (sur 15 points)

1. Formulez (à 1000 g) un Revêtement Semi Epais, d'imperméabilité de façade, respectant les critères suivants :
  - Extrait sec pondéral de la peinture : 55%
  - Coupage Acrylique / PUD : 60 / 40 en masses sèches
  - Composition massique du mélange pulvérulent :
    1.  $\text{TiO}_2$  100
    2.  $\text{CaCO}_3$  fin 100
    3.  $\text{CaCO}_3$  moyen 50
    4. Talc fin 10
  - CPV, vous devez choisir celle qui correspond le mieux à votre besoin technique entre : 40 et 65%
  - Autres informations complémentaires : voir ANNEXE 1
  
2. Calculez la CPV Critique de ce produit à partir des prises d'huiles, sachant que cette méthode est approximative.
  
3. Quelles sont les qualités demandées à un revêtement pour avoir l'appellation : « imperméabilité de façade » ?

### IV. Matières Premières (sur 15 points)

1. Le Foamex 825 est un copolymère polyether-siloxane utilisé comme agent antimousse.
  - A quoi est due la formation de mousse lors d'une fabrication ?
  - Expliquez le mode d'action de cet additif ; illustrez votre réponse par un schéma.
  - Donnez un ordre de grandeur pour le HLB d'un antimousse en justifiant votre réponse.
  
2. Comparez les propriétés physico-chimiques du talc et du  $\text{CaCO}_3$ .
  
3. L'annexe mentionne :  **$\text{TiO}_2$  : densité 4.0, prise d'huile 20% en masse**  
 Quelles informations importantes devez-vous vérifier sur la fiche technique pour pouvoir utiliser ce  $\text{TiO}_2$  en Revêtement Semi Epais, d'imperméabilité de façade?  
 Expliquez le phénomène qui peut intervenir en utilisant du  $\text{TiO}_2$  non approprié en revêtement de façade.

4. Le gel de bentonite est un épaississant efficace en milieu organique. Rappelez la nature chimique ainsi que la structure des particules de bentonite.

- Expliquez le mode d'action de ce composé.
- Quel sera son effet sur la rhéologie du produit ? Quels défauts permet-il d'éviter dans les produits en phase solvant ?
- L'Acrysol RM-12W est également un agent rhéologique, mais il s'agit cette fois d'un polyuréthane associatif. Donner la formule générale d'un polyuréthane.
- Ce polymère a été modifié chimiquement afin d'obtenir un effet associatif ; quel type de groupement a-t-on greffé ? Quel est l'intérêt de cette modification ?
- Décrivez le mode d'action d'un épaississant associatif, et rappelez les conséquences de son utilisation sur la rhéologie du produit.

## V. Physico-chimie (sur 15 points)

1 Décrivez deux méthodes expérimentales permettant de déterminer la CPVC .

2 Qu'est ce que la TMF ? Comment peut on la faire varier dans une formulation ? Qu'est ce que la Tg ? Quelle est son influence sur les propriétés d'un revêtement ?

Si on fait varier la TMF d'une formulation, cela fait-il varier la Tg ? Justifiez votre réponse.

3 On désire déterminer la zone de solubilité d'un polymère dans le système Hansen à deux dimensions. Pour cela on a réalisé de nombreux tests de solubilité du polymère dans différents solvants :

ST = solubilité totale

SP = solubilité partielle

I = insolubilité

Solvants	Solubilité
n-butane	I
Toluène	I
Naphtalène	I
Chloromethane	ST
Dichloroéthylène	ST
Trichloroéthylène	SP
Diethyl ether	SP
tetrahydrofurane	SP
Ethanol	I
Propan-1-ol	I
MEK	I
Acétone	I
MIBK	ST
Cyclohexanone	ST
Di-isobutylcétone	ST
Acétate d'éthyle	ST
Acétate de butyle	ST
nitrobenzène	I
Acide stéarique	ST

- En utilisant les données de l'annexe 2, placez les points relatifs aux divers solvants dans un diagramme de Hansen à deux dimensions.
- Sachant que la centre du cercle de solubilité a pour coordonnées O (5.3,5.5), déterminez son rayon R.
- Vérifiez par calcul que la cyclohexanone est bien un solvant vrai du polymère.
- On désire solubiliser le polymère dans un mélange de trois solvants : xylène, nitrobenzène, 2-butoxy-éthanol. Déterminez (graphiquement) les proportions volumiques du mélange de manière à avoir un pouvoir solvant optimal. Vérifiez par le calcul la validité du résultat.

## ANNEXE 1

## Matière premières

**Primal LT 2949** (Rohm et Haas) : dispersion Acrylique, TMF < 1°C, viscosité (Brookfield no2, 30 tr/mn) 400 mPa.s, densité forme de livraison = 1.04, ES pondéral 55% (« solvant » = eau)

**NEOREZ R 974** (Néoresins) : dispersion polyuréthane, viscosité (Brookfield no2, 30 tr/mn) = 300 mPa.s, densité forme de livraison = 1.05, ES pondéral 40% (volatils : 4.5% N-méthylpyrrolidone (densité = 0.95), 55.5% eau), à neutraliser (sur la forme de livraison) avant utilisation avec 1.5% de Triéthylamine

**TiO<sub>2</sub>** : densité 4.0, prise d'huile 20% en masse

**CaCO<sub>3</sub> fin** : densité 2.70, prise d'huile 15% en masse

**CaCO<sub>3</sub> moyen** : densité 2.70, prise d'huile 13% en masse

**Talc fin** : densité 2.80, prise d'huile 45ml/100g

**Epaississant** : Acrylique non associatif, densité = 1, ES considéré comme négligeable pour la mise en place de la formule, taux = 1.5% sur le total peinture en masse

**Dispersant** : polyacrylate, densité = 1, ES considéré comme négligeable pour la mise en place de la formule, taux = 2% sur les pulvérulents en masse

**Biocide** : densité = 1, ES considéré comme négligeable pour la mise en place de la formule, taux = 0.2% sur le total peinture en masse

**Antimousse** : densité = 1, considéré comme négligeable pour la mise en place de la formule, taux = 0.5% sur le total peinture en masse

Aucun coalescent utilisé

**T.E.A.** : pour neutralisation de la résine PUD (cf indications paragraphe Néorez)

**Eau** : Milieu de dispersion

Densité de l'huile de lin = 0.935

**ANNEXE 2 : PARAMETRES DE SOLUBILITE DE QUELQUES  
SOLVANTS COURANTS (Système Hansen 2D)**

Solvants		$\delta_p$ (MPa <sup>1/2</sup> )	$\delta_H$ (MPa <sup>1/2</sup> )
<b>Hydrocarbures aliphatiques</b>	n-butane	0	0
	n-hexane	0	0
	cyclohexane	0	0.2
<b>Hydrocarbures Aromatiques</b>	Toluène	1.4	2.0
	Styrène	1.0	4.1
	Xylène	1.0	3.1
	Naphtalène	2.0	5.9
<b>Solvants chlorés</b>	Chloromethane	6.1	3.9
	Dichloroéthylène	6.8	4.5
	Trichloroéthylène	3.1	5.3
<b>Ethers</b>	Diethyl ether	2.9	5.1
	tetrahydrofurane	5.7	8.0
<b>Alcools</b>	Ethanol	8.8	19.4
	Propan-1-ol	6.8	17.4
	Propan-2-ol	6.1	16.4
	Butan-1-ol	5.7	15.8
	2-butoxy-éthanol	5.1	12.3
	Cyclohexanol	4.1	13.5
<b>Cétones</b>	MEK	9.0	5.1
	Acétone	10.4	7.0
	MIBK	6.1	4.1
	Cyclohexanone	6.3	5.1
	Di-isobutylcétone	3.7	4.1
<b>Esters</b>	Acétate d'éthyle	5.3	7.2
	Acétate de butyle	3.7	6.3
<b>Composés azotés</b>	nitrométhane	18.8	5.1
	nitroéthane	15.5	4.5
	nitrobenzène	8.6	4.1
<b>Acides</b>	Acide formique	11.9	16.6
	Acide acétique	8.0	13.5
	Acide stéarique	3.3	5.5
<b>Eau</b>		16.0	42.3