

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

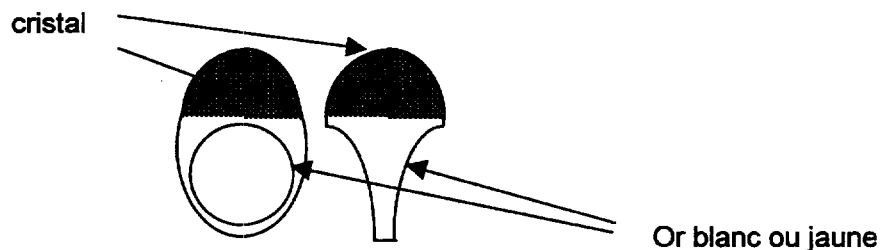
Tout autre matériel est interdit

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

1. Préconisation et expertise (19 points)

Un fabricant de cristal de renom, producteur de verres, coupes, vases... souhaite diversifier sa production et se lance dans la fabrication de bijoux haut de gamme.

Il veut fabriquer des bagues comportant une monture en or jaune ou blanc sur laquelle sera collée une demi-sphère en cristal. Le cristal pouvant être incolore et transparent ou coloré. Le cristal est un verre contenant essentiellement de la silice (SiO_2) et de l'oxyde de plomb (PbO). Le type d'assemblage est le suivant :



1.1. Établir le cahier des charges de cette application.

1.2. Préconiser une famille de colle utilisable parmi la liste suivante et justifier la réponse.

- Hot melt polyuréthane réactif
- Hot melt base EVA
- Cyanoacrylate
- Epoxy bi-composant
- Polyuréthane bi-composant
- phénoplaste

1.3. Pressé de lancer la production, le fabricant a utilisé une colle rigide bi-composant de nature inconnue et a commercialisé ces premières productions. Peu de temps après, un grand nombre de réclamations lui ont été adressées, le cristal se décollant de la monture. Lister les causes possibles et proposer des solutions.

1.4. Quel est le mode de prise d'un hot melt polyuréthane réactif ? Donner les matières premières mises en jeu lors de la prise et l'équation de la réaction.

1.5. Comment peut-on assouplir une colle époxy bi-composant ? Citer les avantages et les inconvénients de cette méthode.

2. Formulation et matières premières (16 points)

Le collage des chants en PVC sur panneau en bois est assuré par un adhésif thermofusible dont la formule est donnée ci-dessous :

| Nature chimique | % |
|--|--------|
| polymère EVA (TAV = 28% et MI = 25 dg/min) | 32 % |
| polymère EVA (TAV = 33% et MI = 150 dg/min) | 10 % |
| résine coumarone-indène (PR = 155°C et CG = 12-13) | 20 % |
| cire de polyéthylène (PR = 120°C) | 37,5 % |
| mélange de deux antioxydants | 0,5 % |

TAV = teneur en acétate de vinyle

PR = point de ramollissement

MI = indice de fluidité ou melt index

CG = couleur Gardner

1. Écrire les formules chimiques du PVC, d'un polymère EVA et d'une cire polyéthylène.
2. Décrire le mode de prise de l'adhésif thermofusible .
3. Comment mesure-t-on un indice de fluidité, un point de ramollissement et une couleur Gardner ? Décrire brièvement le principe des méthodes de mesure.
4. Pourquoi a-t-on utilisé deux polymères EVA au lieu d'un seul ? Justifier votre réponse.
5. Quel est le rôle de la résine coumarone-indène ?
6. Citer les familles de cires (autres que polyéthylène) utilisées dans les adhésifs thermofusibles.
7. Quel est le rôle des antioxydants ? Pourquoi a-t-on utilisé un mélange de deux antioxydants ? Décrire le mécanisme d'action pour chaque antioxydant après avoir donné un exemple de famille chimique pour chaque cas.
8. Cette formule est-elle adaptée à cette application ? Proposer une formule améliorée en justifiant les modifications.

3. Physicochimie et matières premières (25 points)

Une dispersion acrylique non formulée est utilisée pour la fabrication d'un ruban adhésif (extrait sec de 55 % et densité de la dispersion de 1,05 à 25°C).

Cette dispersion est appliquée sur un ruban en polyéthylène, par le procédé reverse roll à trois cylindres avec alimentation de la colle sur le cylindre supérieur. Les trois rouleaux ont un diamètre de 60 cm et tournent à une vitesse :

- contre-rouleau : 50 tour/min
- rouleau applicateur : 40 tour/min
- rouleau doseur : 10 tour/min

Une étude rhéologique de la dispersion a donné les résultats suivants :

| vitesse de cisaillement D en ? | 10^{-1} | 10^0 | 10^1 | 10^2 | 10^3 | 10^4 | 10^3 | 10^2 | 10^1 | 10^0 | 10^{-1} |
|--------------------------------|-----------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|-----------|
| viscosité η en cPo | 4900 | 4200 | 480 | 120 | 40 | 20 | 30 | 100 | 420 | 2900 | 4000 |

1. Comment une dispersion acrylique à propriété PSA est-elle fabriquée ?
2. Décrire par un schéma clair le procédé reverse roll indiqué.
3. Quelle est l'unité d'une vitesse de cisaillement D encore appelée (improprement) gradient de vitesse ?
4. Quelle est la définition de la viscosité η ?
5. Décrire l'appareil permettant d'obtenir le tableau de mesures données ci-dessus.
6. A partir des valeurs données en déduire le comportement rhéologique de cette dispersion.
7. Calculer l'épaisseur de l'adhésif humide à appliquer pour avoir un grammage de 25 g/m² (en sec). Quels réglages sur l'enducteuse permettent d'obtenir cette épaisseur ?
8. L'énergie superficielle critique du polyéthylène est de 31 mJ/m² (déterminée par la méthode de Zisman).
 - 8.1. Décrire la méthode de Zisman.
 - 8.2. Pourquoi est on obligé d'augmenter l'énergie superficielle critique du support avant l'application de l'adhésif ?
 - 8.3. Décrire une méthode permettant cette augmentation.
9. On constate la présence de mousse lors de l'application de l'adhésif.
 - 9.1. A quoi est due cette formation de mousse ?
 - 9.2. Comment y remédier ?
10. On constate aussi la présence de stries sur le ruban.

10.1. A quoi sont dues ces stries ?

10.2. On veut y remédier en ajoutant un épaississant. Citer les différentes familles d'épaississants utilisables en phase aqueuse. Pour chaque famille, on donnera les conditions d'emploi et le mécanisme d'épaississement.

10.3. Quelle famille d'épaississant permettrait d'atténuer le phénomène de striage ? Justifier ce choix