

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 5 pages numérotées de 1/5 à 5/5.*

DOMINANTE "Peintures et encres"

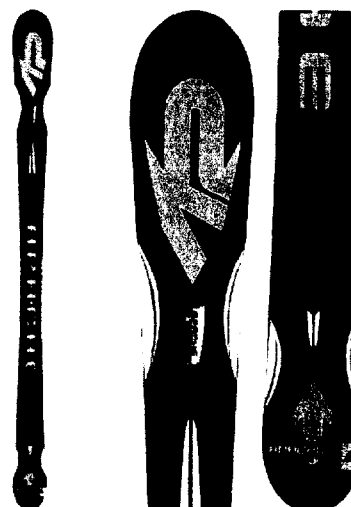
I. Préconisation (sur 8 points)

L'entreprise qui vous emploie, souhaite entrer dans le marché nord-américain du sport et loisir. Pour cela, un premier contact a débouché sur une étude pour le vernis de finition de faces supérieures de skis (voir la photo jointe).

Le décor est réalisé par des encres sublimables (procédé de dépôt par transfert au sein de la matière), et vous avez à préconiser le vernis de finition. La matière plastique à vernir est constituée de polyéthylène.

Proposez un système : comprenant le traitement de surface, le vernis et enfin l'application et réticulation, qui puisse correspondre à la fois à des cadences de production très élevées (30 skis à la minute) et à un souci « écorespectueux ».

Argumentez vos choix sur chacune de ces rubriques.



II. Expertise (sur 7 points)

Un client, à qui vous avez fourni un système de peintures marines, vous adresse la réclamation suivante par courrier électronique :

Nous avons retouché la peinture de la carène (en acier) d'un bateau. Après égrenage de la peinture, on a appliqué un primaire bicomposant puis une finition époxy bicomposant, en phase solvant.

Malheureusement ce matin en arrivant au bateau, je me suis aperçu que la peinture a fait de petites bulles.

A votre avis, que risque-t-on à laisser ces bulles et à appliquer l'anti-fouling par-dessus ?

1. Quelles informations supplémentaires faudra-t-il recueillir auprès du client pour mieux cerner l'origine du problème ?
2. Citez trois causes possibles de l'apparition du défaut, sans tenir compte de la technique d'application.
3. Ce défaut pourrait-il également provenir d'une mauvaise technique d'application ? Expliquez. Comment, dans ce cas corriger l'application ?
4. Qu'est-ce qu'une peinture anti-fouling ? Quelle réponse donneriez-vous à la question posée par le client ?
5. Expliquez la marche à suivre pour corriger le problème.

III. Formulation (sur 15 points)



Établissez une formule de peinture polyuréthane bicomposant rouge vif pour chaussures de ski (coques en ABS-PC) correspondant aux caractéristiques suivantes :

- CPV : 18%
- ES pondéral de la peinture complète « base + durcisseur »: 65%
- Proportion base + durcisseur : 100 + 20
- Composition pondérale du mélange de pulvérulents pour la couleur :

	Masse	densité
○ Rouge Organique :	10	2.0
○ Oxyde de fer Jaune	2	5.1
○ Rouge Minéral (vanadate de bismuth)	10	4.8
○ Sulfate de Baryum	5	4.4
○ Silice pyrogénée	1	2.1

- Liants :
 - Acrylique hydroxylé : 2.5% OH sur liant sec
Densité sèche : 1.119
ES pondéral : 65% dans mélange Acétate de butyle / Xylène
 - Isocyanate aliphatique : 21% NCO sur liant sec
Densité sèche : 1.151
ES pondéral : 75% dans Acétate de Méthoxy Propyle
 - Coupage des liants secs en masse à respecter : Acrylique 68 / Isocyanate 24
- Additifs :
 - Dispersant : 7% sur total pulvérulents en masse
 - Agent de tension : 0.5% sur total peinture en masse
 - Catalyseur : 1% sur total liants secs en masse

- Solvants de rajouts : Méthyl Ethyl Cétone / Acétate de Butyle / Acétate de Méthoxy Propanol : (respectivement : 2/1/1 en poids)

Rendez votre formule pour 1000g de « base » et 200g de « durcisseur formulé = isocyanate + AB»

IV. Matières Premières (sur 15 points)

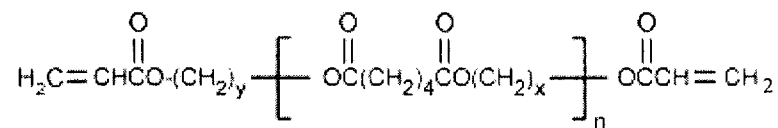
1. Peinture Polyuréthane relative à la question de formulation

A partir des taux de fonctions (OH ou NCO) des différents liants, donnez leurs poids équivalents hydroxyle et isocyanate secs.

En déduire le rapport NCO/OH de cette formule.

Commentez cette valeur.

2. La formule d'un oligomère de polyester acrylique est donnée ci-dessous :



- 2.1 Dans quel type de produit emploie-t-on ce liant ?
- 2.2 Décrivez son mode de séchage en précisant les réactions chimiques.
- 2.3 Avec quelles autres matières premières formule-t-on ce type de produit ?
- 2.4 Qu'est-ce qu'un « diluant réactif » ?

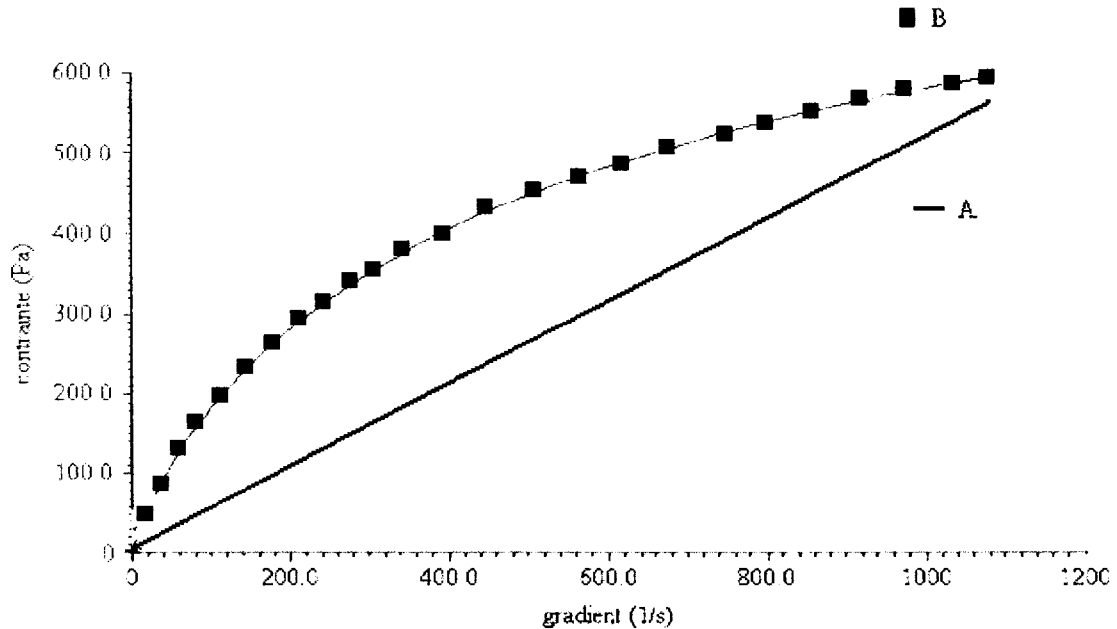
3. Certaines dispersions aqueuses d'acrylique, développées récemment, ne nécessitent pas ou peu d'agents de coalescence.

- 3.1 Quel est le rôle des agents de coalescence dans les systèmes « classiques » ?
- 3.2 Quels problèmes peuvent se poser si on n'emploie pas suffisamment d'agents de coalescence dans un système classique ? Expliquez.
- 3.3 Quelle solution a-t-on mise en œuvre pour employer des dispersions d'acryliques sans agents de coalescence ? Décrivez la nature de ces dispersions.

V. Physico-chimie (sur 15 points)

1. Rhéologie

La figure ci-dessous regroupe les rhéogrammes de deux produits : A et B.



1.1 Quel est le type de comportement de A, de B ?

1.2 Tracez la courbe de la viscosité en fonction du gradient de vitesse pour les produits A et B.

1.3 Quel comportement est préférable pour une peinture murale brillante, avec une bonne tenue au stockage ? Pourquoi ?

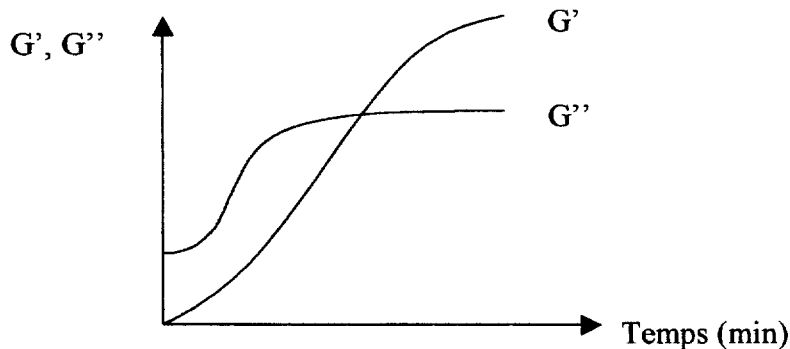
2. Il peut être intéressant, pour étudier le comportement rhéologique d'une peinture, de mesurer l'évolution de son module d'élasticité G' (également appelé module de conservation), et de son module de perte G'' .

2.1. En quelle unité sont exprimés les modules G' et G'' ?

2.2. Que signifie le module G'' ?

2.3. Quels types de mesures rhéologiques permettent d'obtenir ces deux paramètres ?

2.4. Lors du séchage d'une peinture en dispersion aqueuse, on peut observer le comportement suivant :

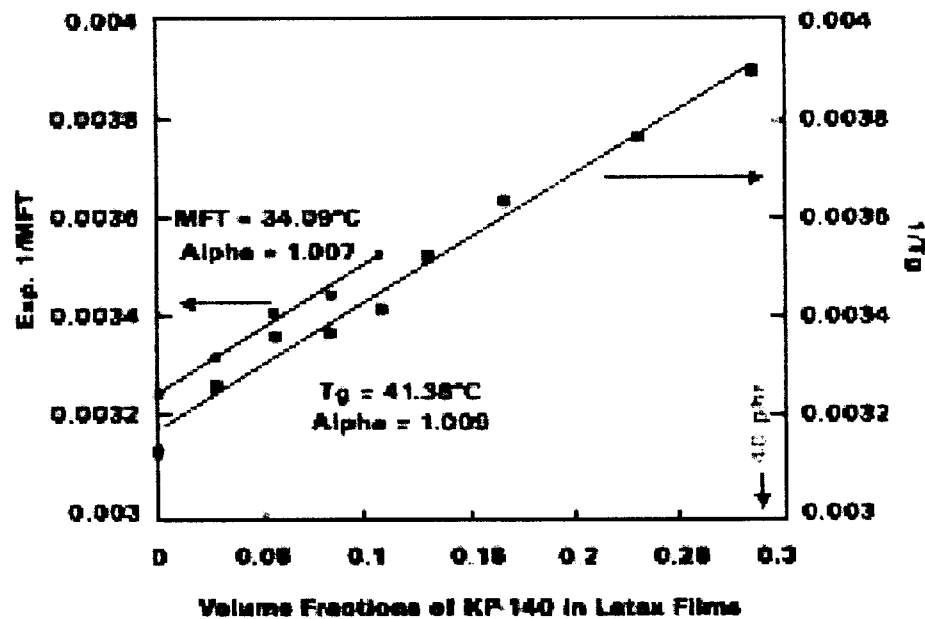


Interprétez ce graphe. Quelle information permet-il d'obtenir ?

3. Physico-chimie des polymères

Le diagramme ci-dessous montre l'effet d'un plastifiant (tributoxyethyl phosphate, de nom commercial KP-140) sur la T_g et la TMF d'un film de peinture en dispersion aqueuse. Les mesures de températures de transition vitreuse sont réalisées par DSC, et les mesures de TMF sont réalisées à l'aide d'un appareillage spécifique.

Les grandeurs représentées en ordonnée sont $1/T_g$ (à droite) et $1/TMF$ (à gauche). La grandeur représentée en abscisse est la fraction volumique de solvant KP-140 ajouté.



3.1 Qu'est-ce que la DSC ? Décrivez brièvement cette technique de mesure, et représentez une courbe type de DSC pour un matériau thermoplastique. Citez trois grandes utilisations possibles de la DSC.

3.2 Expliquez comment la TMF peut être mesurée, en rappelant le principe de l'appareil utilisé.

3.3 Quelle loi est ainsi mise en évidence par la courbe représentant $1/T_g$? Expliquez.