

⑫

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

⑳ Numéro de dépôt: **80401554.3**

⑤① Int. Cl.³: **C 10 M 7/00**

B 05 D 7/16, B 05 D 5/08

㉔ Date de dépôt: **31.10.80**

㉓ Priorité: **13.11.79 FR 7927887**

④③ Date de publication de la demande:
03.06.81 Bulletin 81/22

⑧④ Etats Contractants Désignés:
AT BE CH DE FR GB IT LI LU NL SE

⑤① Demandeur: **P C U K PRODUITS CHIMIQUES UGINE**
KUHLMANN
Service Propriété Industrielle Tour Manhattan
F-92087 PARIS LA DEFENSE 2 Cédex 21(FR)

⑦② Inventeur: **Schoch, Elisabeth**
15, Les Monts
F-78120 Sonchamp(FR)

⑦② Inventeur: **Rebiffe, Michel Jean André**
64, rue du Maréchal Galliéni
F-78800 Houilles(FR)

⑤④ Vernis lubrifiants à base de fluorure de graphite et procédés pour leur préparation et leur application.

⑤⑦ Vernis lubrifiants pour métaux obtenus par mélange d'une dispersion de fluorure de graphite dans la glycérine avec une dispersion aqueuse de fluorure de graphite, stabilisée par le sel de sodium d'un condensat d'acide naphthalène-sulfonique avec le formol.

EP 0 029 762 A1

Vernis lubrifiants à base de fluorure de graphite et
procédés pour leur préparation et leur application

La présente invention concerne des compositions de vernis lubrifiants à base d'eau, de glycérine et de fluorure de graphite, leur préparation et leur mise en oeuvre.

- 5 Les lubrifiants solides, tels que le bisulfure de molybdène, le graphite et le fluorure de graphite, ne s'appliquent que rarement à l'état de poudre sèche sur les surfaces à lubrifier. On préfère le plus souvent les utiliser sous
10 forme de dispersions dans l'huile, dans des solvants organiques ou dans l'eau, ou encore sous forme de graisses ou de pâtes. Sur de nombreuses pièces métalliques il est encore plus avantageux de déposer un vernis lubrifiant adhé-
rant au métal.
- 15 Il est connu de former des vernis à base de bisulfure de molybdène et de liants durcissant à la chaleur, tels les sirops de sucre, les silicones, les asphaltes, la glycérine. De tels vernis sont décrits en particulier dans des publications du NACA (National Advisory Committee for Aeronautics) :
20 Technical Note 2628 de février 1952 et Technical Note 2802 d'octobre 1952.

L'adhérence de ces vernis aux surfaces métalliques dépend de plusieurs facteurs :

25

- la rugosité de la surface métallique à traiter, fonction elle-même du mode de polissage. Ainsi la rectification donne des rugosités allant de 0,1 à 0,4 micromètre (μm), tandis que par sablage il est difficile d'obtenir une rugo-
30 sité inférieure à 1 μm .

- La granulométrie du lubrifiant solide, qui

peut varier de 10 μm à moins d'un μm , suivant le mode de préparation et de broyage utilisé.

- La nature de la surface métallique à lubrifier :
5 nuance d'acier, acier inoxydable, acier réfractaire, laiton, fonte d'aluminium, carbure de tungstène, zamak, etc...

La granulométrie du lubrifiant solide doit être étroitement liée à la rugosité de la surface métallique. Plus la rugo-
10 sité est faible, plus fine doit être la granulométrie du lubrifiant solide pour obtenir une bonne adhérence du vernis sur le métal.

Les fluorures de graphite sont des lubrifiants solides, qui
15 présentent de nombreux avantages sur le bisulfure de molybdène. Ils répondent à la formule générale $(\text{CF}_x)_n$, dans laquelle x peut varier d'environ 0,8 à 1,2 et n est indéterminé. Lorsqu'on veut préparer des vernis lubrifiants à base de fluorure de graphite en se fondant sur les enseignements
20 de l'art antérieur, on se heurte à de nombreuses difficultés.

Les vernis, contenant 2 parties en poids de glycérine et une partie en poids de fluorure de graphite (avec un rapport $\text{F/C} = x = 0,9$) de granulométrie moyenne 1 μm , adhèrent for-
25 tement après chauffage à 250°C, sur les pièces en acier, telles que les poussoirs de moteurs d'automobiles, et sur les aciers alliés au chrome et au chrome-manganèse. Mais sur l'acier inoxydable l'adhérence est moins bonne. Il en est de même sur les métaux autres que l'acier. Cette mauvaise
30 adhérence provient d'une part de la nature du métal, et d'autre part du fait que le mélange de glycérine et de fluorure de graphite est relativement pâteux et donne des films trop épais. Si l'on cherche à diluer ce mélange par de l'eau pour le rendre moins visqueux, on obtient un vernis qui décante
35 rapidement, et qui est par conséquent difficile à stocker.

De plus l'adhérence sur les métaux est très insuffisante.

On peut préparer des dispersions aqueuses de fluorure de graphite en broyant par exemple 20 parties en poids de fluorure de graphite de granulométrie 5 μ m en présence de 70 parties en poids d'eau et de 10 parties en poids de DISPERGINE CB (marque déposée de la demanderesse pour le sel de sodium d'un condensat d'acide naphthalènesulfonique et de formol). La granulométrie finale du fluorure de graphite dans la dispersion est d'environ 1 μ m.

Lorsqu'une telle dispersion est pulvérisée seule sur les métaux ferreux et sur l'aluminium, elle donne, après cuisson à 250°C, un film uniforme, assez peu lubrifiant, et qui ne résiste pas à l'action de l'eau : un goutte à goutte d'eau sur une plaque d'acier recouverte d'un tel film provoque rapidement l'écaillage et le décollage du film.

Si l'on incorpore de la glycérine à la dispersion aqueuse de fluorure de graphite, de façon à avoir un rapport fluorure de graphite/glycérine égal à 0,4, et que l'on pulvérise cette composition sur de l'aluminium ou de l'acier, on obtient après cuisson un film très irrégulier et peu adhérent.

Si d'autre part on mélange directement de la poudre de fluorure de graphite, de la glycérine et une solution aqueuse de DISPERGINE CB, on obtient des compositions qui, appliquées sur aluminium et séchées à 250°C, donnent des vernis adhérents, mais qui ne résistent pas au test de la goutte d'eau.

De façon tout-à-fait inattendue, la demanderesse a découvert qu'en préparant d'abord un mélange de glycérine et de poudre de fluorure de graphite, et en ajoutant à ce mé-

lance une dispersion aqueuse de fluorure de graphite stabilisée à la DISPERGINE CB, on obtient des compositions qui, après séchage d'une heure à 250°C, forment des vernis brillants, adhérant très fortement à tous les types de métaux et résistant parfaitement à l'eau. Ces compositions sont très faciles à appliquer par pulvérisation et permettent d'obtenir des films très minces, de 4 à 5 μm d'épaisseur, à haut pouvoir lubrifiant.

10 Dans les compositions suivant l'invention, le choix du liant durcissant à la chaleur est critique. Si au lieu de la glycérine, on utilise un sirop de sucre, comme le "spread molasse", on obtient une sorte de graisse non éta-
lable et non pulvérisable. Le choix du dispersant, uti-
15 sé comme stabilisant de la dispersion aqueuse de fluorure de graphite est également critique. Si l'on remplace la DISPERGINE CB par l'OLOA 246 B (marque déposée par la Société OROGIL pour un sulfonate de calcium) ou par des PLURONIC P 103 ou F 88 (marques déposées de la demanderesse pour des
20 condensats séquencés d'oxyde de propylène et d'oxyde d'éthylène), on obtient des vernis ne présentant aucune adhérence sur l'aluminium.

Par contre, le rapport fluorure de graphite/glycérine peut
25 varier entre 0,3 et 1, mais de préférence entre 0,5 et 0,8.

Les exemples suivants, non limitatifs, illustrent l'invention.

30 EXEMPLE 1

A) On mélange intimement 100 parties en poids de fluorure de graphite $(\text{CF}_x)_n$, avec $x = 0,9$, de granulométrie 1 μm , avec 200 parties en poids de glycérine.

B) On prépare d'autre part 100 parties en poids d'une dispersion aqueuse stabilisée de fluorure de graphite, en broyant 20 parties en poids de fluorure de graphite en présence de 70 parties en poids d'eau et de 10 parties en poids de
5 DISPERGINE CB en poudre.

C) A 50 parties du mélange A, on ajoute 50 parties de la dispersion B, et on homogénéise. On obtient ainsi une composition lubrifiante présentant un rapport fluorure de
10 graphite/glycérine égal à 0,80 (Composition I).

D) A 62 parties du mélange A, on ajoute 38 parties de la dispersion B et on homogénéise. On obtient ainsi une composition lubrifiante présentant un rapport fluorure de
15 graphite/glycérine égal à 0,68 (Composition II).

EXEMPLE 2

Les compositions (I) et (II) de l'exemple 1 sont pulvérisées sur des plaques d'acier ordinaire, d'acier inoxydable
20 et d'aluminium à divers degrés de polissage, de manière à obtenir, après cuisson d'une heure à 250°C, des vernis ayant une épaisseur de 4 à 5 µm d'épaisseur. Dans tous les cas l'adhérence du vernis au métal est considérée comme bon-
25 ne à très bonne, et le film formé à la surface du métal résiste au test de la goutte d'eau.

EXEMPLE 3

30 Le pouvoir lubrifiant des compositions (I) et (II) de l'exemple 1 est mesuré sur une machine bille-plan, qui permet d'enregistrer le coefficient de frottement en fonction de la température. Un disque en acier XC 38 est poli à la rugosité choisie et recouvert du produit à tester. Ce dis-
35 que, tournant à vitesse constante, est soumis à la pres-

sion exercée par une bille fixe en acier 100 C 6. A titre comparatif on a mesuré dans les mêmes conditions le pouvoir lubrifiant d'un simple mélange 2/1 de glycérine et de fluorure de graphite (A de l'exemple 1) et le pouvoir lubrifiant d'une dispersion aqueuse de fluorure de graphite (B de l'exemple 1). Les résultats obtenus sont consignés dans le Tableau 1.

TABLEAU 1

10

15

20

25

30

Rugosité du disque : 0,1 à 0,2 μ m Vitesse de glissement : 0,15 cm/s Charge appliquée : 1 daN				
Coeff. de frottement Températures	Composition I	Composition II	Mélange A	Dispersion B
20°C	0,20 $\pm$ 0,025	0,17 $\pm$ 0,05	0,15	0,22 $\pm$ 0,08
100	0,15 $\pm$ 0,01	0,19 $\pm$ 0,02	0,15 $\pm$ 0,01	0,17 $\pm$ 0,025
150	0,15 $\pm$ 0,01	0,16 $\pm$ 0,02	0,14 $\pm$ 0,01	0,18 $\pm$ 0,03
200	0,14 $\pm$ 0,02	0,16 $\pm$ 0,02	0,15 $\pm$ 0,01	0,18 $\pm$ 0,03
250	0,14 $\pm$ 0,02	0,16 $\pm$ 0,02	0,09 $\pm$ 0,01	0,15 $\pm$ 0,05
300	0,15 $\pm$ 0,01	0,15 $\pm$ 0,05	0,05 $\pm$ 0,01	0,11 $\pm$ 0,05
350	0,09 $\pm$ 0,015	0,05 $\pm$ 0,02	0,05 $\pm$ 0,01	0,12 $\pm$ 0,05
400	0,10 $\pm$ 0,05	0,05 $\pm$ 0,02	0,07 $\pm$ 0,02	0,22 $\pm$ 0,08
450	-	-	0,15 $\pm$ 0,05	-

La stabilité du frottement est bonne si au cours de la mesure les variations Δ CF du coefficient de frottement sont inférieures ou égales à 0,01. La stabilité est moyenne si Δ CF $\leq$ 0,02 et mauvaise si Δ CF $>$ 0,02.

EXEMPLE 4

La composition (I) de l'exemple 1 est utilisée pour améliorer la lubrification de coussinets constitués par une bande
5 d'acier recouverte de billes de laiton frittées et impré-
gnées de polytétrafluoréthylène. Une seule couche suffit
pour obtenir, après séchage à 250°C pendant 1 heure, un
verniss très correct. En comparaison, si l'on utilise le
simple mélange A de l'exemple 1, il faut appliquer plusieurs
10 couches, et le vernis résultant manque totalement d'adhéren-
ce.

EXEMPLE 5

15 La composition (I) de l'exemple 1 est utilisée pour lubri-
fier un dispositif en fonte d'aluminium destiné à la fabri-
cation de pièces en polyuréthane aggloméré. Ce dispositif
est constitué d'un anneau cylindrique dans lequel coulisse
un cylindre étroitement ajusté. Alors que le mélange A de
20 l'exemple 1 donnait après cuisson un vernis non adhérent,
la composition (I) pulvérisée à l'intérieur de l'anneau et
sur le cylindre a donné un vernis adhérent et lubrifiant.

EXEMPLE 6

25

Cet exemple montre que les vernis selon l'invention peuvent
être utilisés pour lubrifier des pièces soumises à des tem-
pératures très élevées.

30 La composition (I) de l'exemple 1 a été pulvérisée sur des
pièces en acier réfractaire utilisées dans une installation
de brasage et appelées à supporter des températures de
500 à 600°C et des projections de brasure. Après séchage,
la composition (I) a donné un vernis adhérent, résistant

bien aux conditions sévères d'utilisation.

EXEMPLE 7

- 5 Sur une pièce en carbure de tungstène, qui présentait un poli miroir, rendant très difficile l'accrochage des vernis, on a appliqué le mélange A de l'exemple 1, et constaté que le vernis n'avait aucune adhérence. Au contraire la composition (I) de l'exemple 1 a donné un vernis adhérent bien.

Revendications de brevet

1. Procédé de préparation de vernis lubrifiants pour métaux, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :

- Préparation d'un constituant A par mélange d'une poudre de fluorure de graphite avec de la glycérine.

10 - Préparation d'une dispersion aqueuse B de fluorure de graphite, stabilisée par le sel de sodium d'un condensat d'acide naphthalènesulfonique avec le formol.

15 - Mélange du constituant A avec la dispersion B, de manière à ce que le rapport pondéral fluorure de graphite total/glycérine soit compris entre 0,3 et 1.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le mélange de poudre de fluorure de graphite et de glycérine se fait dans le rapport de 2 à 1.

3. Procédé selon les revendications 1 et 2, caractérisé en ce que la poudre de fluorure de graphite a une granulométrie de 1 à 5 micromètres.

25 4. Procédé selon les revendications 1 à 3, caractérisé en ce que la dispersion aqueuse de fluorure de graphite contient de 5 à 50 % en poids de fluorure de graphite.

30 5. Procédé selon les revendications 1 à 4, caractérisé en ce que les particules de fluorure de graphite dans la dispersion aqueuse ont une granulométrie d'environ 1 micromètre.

6. Procédé selon les revendications 1 à 5, caractérisé en ce que la dispersion aqueuse de fluorure de graphite contient

de 5 à 15 % en poids de sel de sodium d'un condensat d'acide naphthalène sulfonique avec le formol.

7. Vernis lubrifiants obtenus selon les revendications 1 à 6.

5

8. Procédé d'application des vernis lubrifiants selon la revendication 7, caractérisé en ce que les vernis sont étalés ou pulvérisés sur le métal à revêtir et cuits pendant une durée d'environ une heure à une température d'environ 250°C.



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

0029762

Numéro de la demande

EP 80 40 1554

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl. 3)
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 81, no. 14, 7 octobre 1974, réf. no. 81234b, page 225 Columbus, Ohio, US & JP - A - 74 27 443 (MONOLON CO. LTD.: NIPPON CARBON CO. LTD.) (11.3.1974) --		C 10 M 7/00 B 05 D 7/16 5/08
A	DE - C - 278 510 (H. HEIMANN)		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl. 3)
A	FR - A - 2 416 258 (MITSUBISHI J.K.K.) & GB - A - 2 016 039 & DE - A - 2 905 046 -----		C 10 M 7/02 7/00 B 05 D 7/16 5/08
			CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES
			X: particulièrement pertinent A: arrière-plan technologique O: divulgation non-écrite P: document intercalaire T: théorie ou principe à la base de l'invention E: demande faisant interférence D: document cité dans la demande L: document cité pour d'autres raisons
☒ Le présent rapport de recherche a été établi pour toutes les revendications			&: membre de la même famille, document correspondant
Lieu de la recherche		Date d'achèvement de la recherche	Examineur
La Haye		19-02-1981	RO TSAERT