
Epreuve d'un candidat

Revendications.

1. Particules de gallium métallique ou d'alliages de gallium ayant un point de fusion compris entre 27 et 60°C, une teneur en gallium pour les alliages d'au moins 50% en poids et présentant un diamètre ne dépassant pas 150 µm, caractérisé en ce que lesdites particules sont enrobées par un agent d'enrobage choisi dans le groupe constitué par les cires de paraffine, les surfactants et les agents de couplage.
2. Particules selon la revendication 1, dans lesquelles le diamètre ne dépasse pas 50 µm.
3. Particules selon la revendication 1 ou 2, dans lesquelles l'alliage de gallium comprend au moins un métal choisi dans le groupe constitué par le zinc (Zn), l'indium (In), l'aluminium (Al) et l'étain (Sn).
4. Particules selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans lesquelles l'alliage de gallium est choisi parmi les alliages ayant une composition correspondant à Ga-5Zn, Ga-15Zn, Ga-40In, Ga-5Al ou Ga-15Al.
5. Particules selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans lesquelles le surfactant est un surfactant fluorochimique.
6. Particules selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans lesquelles l'agent de couplage est un agent de couplage de type silane.
- 6 bis. Particules selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans lesquelles l'agent d'enrobage est présent à raison d'une quantité ne dépassant pas 5 % en poids des particules de gallium ou d'alliage de gallium.

-
7. Procédé de préparation de particules de gallium métallique ou d'alliages de gallium définies selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 bis pour lesquelles l'agent d'enrobage est choisi parmi les surfactants, les agents de couplage comprenant les étapes consistant à :
- a) faire fondre du gallium métallique ou un alliage de gallium ayant un point de fusion compris entre 27 et 60°C, sous une atmosphère de gaz inerte à une température ne dépassant pas 100°C ;
 - b) injecter le gallium ou l'alliage de gallium fondu, à travers une buse vibrante, dans un milieu de refroidissement comprenant de l'eau pure ou une solution aqueuse et comprenant un agent d'enrobage choisi parmi les surfactants et les agents de couplage, ledit milieu de refroidissement étant maintenu à une température ne dépassant pas 10°C, la pression d'injection du gallium ou de l'alliage de gallium fondu dans le milieu de refroidissement étant ajustée de façon à obtenir des particules de diamètre ne dépassant pas 150 µm ;
 - c) une étape de séparation des particules de gallium ou d'alliage de gallium solidifiées du milieu de refroidissement.
8. Procédé de préparation de particules de gallium métallique ou d'alliages de gallium définies selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 bis, comprenant les étapes consistant à :
- a) faire fondre du gallium métallique ou un alliage de gallium ayant un point de fusion compris entre 27 et 60°C, sous une atmosphère de gaz inerte à une température ne dépassant pas 100°C ;
 - b) injecter le gallium ou l'alliage fondu, à travers une buse vibrante, dans un milieu de refroidissement comprenant de l'eau pure ou une solution aqueuse, ledit milieu de refroidissement étant maintenu à une température ne dépassant pas 10°C, la pression d'injection du gallium ou de l'alliage de gallium fondu dans le milieu de refroidissement étant ajustée de façon à obtenir des particules de diamètre ne dépassant pas 150 µm ;

-
- c) une étape de séparation des particules de gallium ou d'alliage de gallium solidifiés du milieu de refroidissement ;
 - d) une étape de mise en contact des particules obtenues en c) avec un agent d'enrobage choisi parmi les cires de paraffine, les surfactants et les agents de couplage.
9. Composition comprenant une suspension de particules définies selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 bis dans un milieu liquide, c'est à dire un milieu qui est liquide à 20°C.
 10. Composition selon la revendication 9, dans laquelle le milieu liquide est une huile moteur.
 11. Composition selon la revendication 9, dans laquelle le milieu liquide est un solvant conventionnellement utilisé pour préparer des farts liquides pour skis.
 12. Composition selon l'une quelconque des revendications 9 à 11, dans laquelle les particules de gallium ou d'alliage de gallium sont présentes en des quantités d'au moins 0,05 partie pour 100 parties de milieu liquide.
 13. Procédé de préparation d'une composition définie selon l'une quelconque des revendications 9 à 12, comprenant une étape d'incorporation desdites particules de gallium ou d'alliage de gallium dans le milieu liquide.
 14. Utilisation d'une composition définie selon la revendication 10 pour diminuer la consommation d'essence d'une automobile.
 15. Utilisation d'une composition définie selon la revendication 11, en tant que farts liquides pour skis.

Note : Nous avons délibérément limité la rev 1 aux particules de diamètre ne dépassant pas 150 µm, car au vu de la lettre du client, seules ces particules sont susceptibles de présenter une stabilité en milieu liquide. De plus, tous les exemples fournis présentent des particules présentant un diamètre inférieur à 150 µm.

Description

La présente invention se rapporte à des particules de gallium ou d'alliages de gallium enrobées par un agent d'enrobage particulier, présentant des propriétés de stabilité tout à fait intéressantes lorsqu'elles sont incorporées notamment dans un milieu liquide, telle qu'une huile moteur ou un solvant classiquement utilisé dans les farts liquides pour skis.

De l'art antérieur, on connaît un document décrivant

Un matériau pour une surface de glissement est obtenu en dispersant uniformément dans une résine synthétique de 0,01 à 5 % en poids de particules d'alliage de gallium basé sur le poids de la résine synthétique. Les particules peuvent être enrobées d'un agent d'enrobage, de préférence en une quantité jusqu'à 5 % en poids sur la base du poids des particules. L'agent d'enrobage préféré est un polymère d'oxyde d'éthylène à faible poids moléculaire, bien que n'importe quel agent d'enrobage connu donne lieu à des propriétés de glissement équivalentes. Le diamètre des particules d'alliage de gallium est de préférence d'au plus 500 µm, plus préférentiellement d'au plus 150 µm et plus préférentiellement encore d'au plus 50 µm. Les compositions de résine appropriées pour la composition comprennent le polystyrène, le chlorure de polyvinyle, l'acétate de polyvinyle, le polyacrylonitrile, l'acide poly(méth)acrylique et leurs sels et esters, les polyacrylamides, le polyéthylène, le polypropylène, le polycarbonate, les sulfures de polyphénylène, le polybutadiène ou le polychloroprène. Des alliages appropriés pour la présente composition sont ceux de formule Ga-xM, dans laquelle Ga-xM désigne un alliage constitué de 100 - x parties en poids de gallium et x parties en poids du métal M. x peut aller jusqu'à 50 et typiquement varie de 1 à 30. Des exemples d'alliages de gallium sont Ga-10Zn, Ga-20In, Ga-50In, Ga-10Al, Ga-15Al, Ga-30Sn et Ga-50Sn.

On connaît également un document décrivant

Un matériau qui comprend A) une résine polymère, en particulier une résine de type polyoléfines, telle que le polyéthylène ou le polypropylène, et B) de 0,01 à 5 % en poids (sur la base de la résine polymère) de particules de gallium métallique dispersées uniformément dans cette résine polymère est particulièrement appropriée pour la production d'un matériau de surfaçage pour skis. A de basses températures de neige ou de glace, les particules de gallium se dilatent. Grâce à leur dilatation les particules de gallium sont retenues de façon suffisamment forte aux surfaces de glissement du ski

maintenant ainsi de bonnes caractéristiques hydrofuges et de glissement pendant une période prolongée, sans permettre aux particules de gallium de se détacher du ski. Dû à ses excellentes propriétés hydrofuges, de glissement et de résistance à l'usure qui peuvent être maintenues pour une période prolongée, la composition est également utile dans de nombreuses autres utilisations similaires : engrenages en plastique, matériel de construction, matériel de construction nautique et analogues. Pour les susdites utilisations similaires, la résine polymère peut être choisie parmi l'acétate de cellulose, le polyamide, le polystyrène, le chlorure de polyvinyle, l'acétate de polyvinyle, le polyéthylène, le polypropylène et le polycarbonate. Les particules de gallium sont optionnellement couvertes d'un agent d'enrobage (de préférence un polymère d'oxyde de propylène ayant un faible poids moléculaire, bien que tout agent d'enrobage connu confère des propriétés de glissement équivalentes), habituellement dans une quantité pouvant aller jusqu'à 5 % en poids sur la base du poids des particules. Les particules de gallium ont de préférence un diamètre d'au plus 500 μm , plus préférentiellement d'au plus 150 μm et encore plus préférentiellement d'au plus 50 μm .

Les particules enrobées par du polyoxyde de propylène décrites dans ce document présentent la particularité de n'être pas stables dans les milieux liquides. Ainsi, les inventeurs ont découvert, de manière surprenante, qu'en enrobant des particules de gallium ou d'alliage de gallium par des agents d'enrobage spécifiques, il était possible d'obtenir des particules formant des suspensions stables en milieu liquide, pouvant être utilisées dans des automobiles pour réduire la consommation d'essence et en tant que farts liquides pour skis.

L'invention a ainsi pour objet des particules enrobées telles que revendiquées à la revendication 1.

Dans la présente invention on met en œuvre du gallium métallique ou des alliages de gallium ayant un point de fusion compris entre 27 et 60 °C. De tels alliages contiennent typiquement au moins un métal choisi dans le groupe constitué par le zinc (Zn), l'indium (In), l'aluminium (Al) et l'étain (Sn). Des exemples d'alliages de gallium appropriés sont le Ga-5Zn, le Ga-15Zn, le Ga-40In, le Ga-5Al ou le Ga-15Al, dans lesquels Ga-xM désigne un alliage constitué de 100 - x parties en poids de gallium et de

x parties en poids du métal M. Par exemple, Ga-5Zn définit un alliage constitué de 95 parties en poids de gallium et de 5 parties en poids de zinc.

Il a été observé pour l'alliage de gallium que plus la teneur en gallium est élevée, meilleures sont les propriétés de glissement ou de lubrification des compositions contenant des particules du dit alliage. La teneur en gallium dans l'alliage doit être d'au moins 50 % en poids pour garantir des propriétés de glissement et de lubrification suffisantes.

Les particules de gallium ou d'alliage de gallium ~~sont comme expliqué ci-dessus également~~ utiles pour la préparation de suspensions, c'est-à-dire qu'elles peuvent être mises en suspension dans un milieu liquide (c'est-à-dire un milieu qui est liquide à 20 °C) tel que des alcools, des huiles, des lubrifiants et des solutions aqueuses. Ceci requiert toutefois un diamètre des particules de gallium ou d'alliage de gallium qui n'est pas plus grand que 150 µm, de préférence pas supérieur à 50 µm. Ceci requiert de plus l'utilisation d'un agent d'enrobage sélectionné dans le groupe constitué par des cires de paraffine, des surfactants et des agents de couplage. L'utilisation d'autres agents d'enrobage conventionnels, tels que les polymères d'oxyde d'éthylène à faible poids moléculaire et les polymères d'oxyde de propylène à faible poids moléculaire, ne conduisent pas à des suspensions stables.

Une cire de paraffine appropriée est disponible dans le commerce sous le nom commercial Parawax. Les surfactants utilisés peuvent être non ioniques, anioniques, cationiques ou amphotères. Le surfactant est de préférence un produit fluorochimique, par exemple le Fluorofact[®]. Les agents de couplage sont des composés qui comportent un groupe fonctionnel organique présentant une affinité à l'égard des matériaux organiques, et un groupe hydrolysable ayant une affinité à l'égard des matériaux minéraux et qui sont capables de provoquer le couplage chimique de matériaux organiques et de matériaux minéraux. A titre illustratif les agents de couplage sont constitués par des agents de couplage du type silane, tel que ceux commercialisés sous le nom Silacoupling.

La quantité d'agent d'enrobage ne dépasse pas habituellement 5% en poids des particules de gallium ou d'alliage de gallium.

Lorsque l'agent d'enrobage est choisi parmi les surfactants et les agents de couplage, les particules de l'invention peuvent être préparées par un procédé comprenant les étapes consistant à :

- a) *faire fondre du gallium métallique ou un alliage de gallium ayant un point de fusion compris entre 27 et 60 °C, sous une atmosphère de gaz inerte tel que l'azote, à une température ne dépassant pas 100 °C, de préférence à une température située dans le domaine de 70 - 90 °C, et à*

- b) *injecter le gallium ou l'alliage de gallium fondu, à travers une buse vibrante, dans un milieu de refroidissement. Le milieu de refroidissement, qui peut contenir des additifs, est constitué d'eau pure ou d'une solution aqueuse et ledit agent d'enrobage spécifié plus haut . Il est maintenu à une température ne dépassant pas 10 °C, de préférence ne dépassant pas 5 °C, c'est-à-dire à une température inférieure à la température de fusion du gallium ou des alliages de gallium, ceci en vue de garantir une solidification rapide des gouttelettes pulvérisées à partir de la buse. La taille des particules est ajustée en faisant varier la pression appliquée pour l'injection du gallium ou de l'alliage de gallium fondu dans le milieu de refroidissement.*

Les particules de gallium ou d'alliage de gallium solidifiées se déposent au fond du milieu de refroidissement et peuvent donc en être facilement séparées.

Dans tous les cas, les particules de l'invention peuvent être préparées par un procédé tel que spécifié à la revendication 8. Ce procédé diffère du procédé défini ci-dessus par le fait que *les particules de gallium ou d'alliage de gallium peuvent être* sont enrobées, après séparation du milieu de refroidissement, en utilisant des méthodes d'enrobage conventionnelles.

L'invention a trait également à une composition comprenant une suspension de particules telles que définies ci-dessus dans un milieu liquide.

Les particules de gallium ou d'alliage de gallium peuvent être dispersées dans des résines polymères, ou — sous réserve de certaines conditions précisées ci-dessous — mises en suspension dans des milieux liquides. En utilisant une résine polymère, on obtient un matériau contenant des particules de gallium ou d'un alliage de gallium, qui peut être utilisé pour produire une surface ayant des propriétés de glissement. Si un milieu liquide est utilisé, il en résulte une composition liquide, telle qu'une huile moteur ou un fart liquide pour skis contenant les particules de gallium ou d'alliage de gallium.

Les particules de gallium ou d'alliage de gallium sont de préférence mélangées en des quantités d'au moins 0,05 partie (toutes les parties dont il est question ci-après sont basées sur le poids) pour 100 parties de résine polymère ou de milieu liquide. La quantité de particules de gallium ou d'alliage de gallium à mettre en œuvre peut varier en fonction de l'utilisation concernée, mais n'est de préférence au vu des coûts pas supérieure à 5 parties pour 100 parties de résine ou de milieu liquide. Les expérimentations ont montré que d'aussi petites quantités de particules de gallium ou d'alliage de gallium suffisaient à produire de bons résultats. En outre, les particules de gallium ou d'alliage de gallium doivent être suspendues dans le milieu liquide ou dispersées uniformément dans la composition de résine pour obtenir des propriétés de lubrification et de glissement suffisantes.

Habituellement les suspensions seront préparées par incorporation des particules de gallium ou d'alliage de gallium enrobées décrites ci-dessus dans le milieu liquide, qui devra être choisi en fonction de l'utilisation envisagée. Des milieux liquides préférés sont les huiles moteur ou les solvants conventionnellement utilisés pour préparer des farts liquides pour skis. L'addition à une huile moteur commerciale des particules de gallium ou d'alliage de gallium enrobées décrites ci-dessus réduit la consommation d'essence grâce à l'effet lubrifiant du gallium. Les farts liquides pour skis obtenus par l'utilisation de particules de gallium ou d'alliage de gallium enrobées ont des performances élevées sur tout type de neige.