

EXAMEN EUROPEEN DE QUALIFICATION 2004

EPREUVE A CHIMIE

Cette épreuve contient :

- | | |
|-------------------------------------|------------------|
| * Lettre du demandeur | 2004/A(Ch)/f/1-7 |
| * Document 1 (état de la technique) | 2004/A(Ch)/f/8 |
| * Document 2 (état de la technique) | 2004/A(Ch)/f/9 |
| * Document 3 (état de la technique) | 2004/A(Ch)/f/10 |

LETTRE DU DEMANDEUR

Messieurs,

Comme vous le savez, notre société s'intéresse à la fabrication de compositions mettant en œuvre du gallium. Depuis quelque temps nous avons une équipe qui travaille sur l'utilisation du gallium et des alliages de gallium sous forme de particules comme lubrifiants, et à présent les résultats de ces recherches sont disponibles. Nous vous prions de déposer une demande de brevet européen concernant les résultats de cette recherche, en vous basant sur l'information contenue dans cette lettre. Toute matière valant la peine d'être brevetée doit être couverte. Pour vous aider à rédiger la ou les demandes, nous avons aussi annexé à la présente lettre les documents D1, D2 et D3, qui selon notre avis illustrent le mieux l'état de la technique.

Le point de fusion du gallium (29,8 °C) et de certains alliages de gallium est extrêmement bas et contrairement à d'autres métaux ou alliages, ils ne peuvent pas être mis sous forme de particules à des températures élevées.

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.

Nous utilisons un procédé par lequel du gallium métallique ou les alliages de gallium ci-dessus définis peuvent être convertis en particules fines d'un diamètre ne dépassant pas 500 µm, et même en particules plus fines d'un diamètre ne dépassant pas 150 µm.

Ce procédé comprend 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. 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.

Le procédé ci-dessus décrit est connu du document D1.

La surface des particules de gallium ou d'alliage de gallium peut optionnellement être enrobée d'un quelconque agent d'enrobage connu. La quantité d'agent d'enrobage ne dépasse pas habituellement 5% en poids des particules de gallium ou d'alliage de gallium.

Les particules de gallium ou d'alliage de gallium peuvent être enrobées, après séparation du milieu de refroidissement, en utilisant des méthodes d'enrobage conventionnelles. Si l'agent d'enrobage est un agent de couplage ou un surfactant (c'est-à-dire l'un des agents d'enrobage utilisés pour fournir des suspensions de particules de gallium ou d'alliage de gallium dans des milieux liquides) il peut déjà être présent dans le milieu de refroidissement en tant qu'additif, auquel cas les particules de gallium ou d'alliage de gallium enrobées par un agent de couplage ou par un surfactant sont directement obtenues à l'étape b) du procédé décrit ci-dessus.

Utilisation des particules :

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.

Dispersion dans des résines polymères :

Comme expliqué ci-dessus, les particules de gallium ou d'alliage de gallium enrobées peuvent être dispersées dans des résines polymères, par exemple le polystyrène, le chlorure de polyvinyle, l'acétate de polyvinyle, le polyéthylène ou le polypropylène, en faisant appel à des techniques conventionnelles. Lorsque les particules de gallium ou d'alliage de gallium sont incorporées dans des résines polymères, les agents d'enrobage, utilisés dans les quantités susmentionnées, n'influent pas sur les propriétés de lubrification et de glissement. L'addition de particules de gallium ou d'alliage de gallium non enrobées à l'une des susdites résines est, dépendant de l'usage envisagé pour les compositions résultantes, également possible.

Les compositions de résine qui contiennent les susdites particules de gallium ou d'alliage de gallium présentent des propriétés de glissement élevées sur la neige et l'eau. Elles sont par conséquent particulièrement appropriées dans la production de surfaces de glissement pour skis et bateaux à moteur.

Suspensions dans des milieux liquides :

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.

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.

Les exemples suivants sont donnés en vue d'illustrer d'avantage la présente invention.

Dans chacun des exemples ci-après, la teneur en particules de gallium ou d'alliage de gallium a été ajustée à 0,5 % en poids de la quantité totale de milieu liquide ou de résine polymère. La quantité d'agent d'enrobage pour autant qu'il y en ait est ajustée à 1,0 % en poids de la quantité de gallium ou d'alliage de gallium.

Exemple 1

Un alliage de gallium de composition Ga-5Zn, c'est-à-dire constitué par 95 parties en poids de gallium et 5 parties en poids de zinc a été fondu sous atmosphère d'azote et injecté dans de l'eau froide pour obtenir de fines particules d'alliage de gallium d'un diamètre inférieur à 50 µm. Les particules qui en résultent ont été séparées du milieu de refroidissement et mélangées à un surfactant fluorochimique. Les particules enrobées du surfactant fluorochimique sont ensuite ajoutées à une huile moteur pour préparer une suspension liquide de particules d'alliage de gallium.

Cette suspension a été utilisée comme huile moteur pour automobiles et la consommation d'essence a été d'environ 15 % inférieure à celle constatée lors de l'utilisation d'une huile de moteur commerciale, grâce à l'effet lubrifiant de l'alliage de gallium.

Des essais ont été répétés de la même manière que décrite ci-dessus avec, au lieu des particules ayant une composition correspondant à Ga-5Zn, des particules d'alliage de gallium ayant une composition correspondant à Ga-15Zn, Ga-40In, Ga-5Al ou Ga-15Al. Dans chaque essai on a obtenu un avantage similaire.

Exemple 2

Des particules d'alliage de gallium de composition Ga-5Zn non enrobées ont été préparées conformément à la première étape du susdit exemple 1. Les particules (diamètre < 50 µm) ont été séparées, séchées et ajoutées à un mélange de toluène et de cire de paraffine. Le mélange a été chauffé pour évaporer le toluène. Les particules enrobées de cire de paraffine ont été ajoutées à un solvant organique (n-hexane) et la solution a été refroidie pendant 30 minutes pour préparer une suspension contenant des particules d'alliage de gallium. Cette suspension s'est avérée être très efficace pour farter les skis.

On a répété les tests de la même manière que décrite ci-dessus avec, au lieu des particules de composition Ga-5Zn, des particules d'alliage de gallium de composition Ga-40In, Ga-5Al ou Ga-15Al. On a obtenu dans chaque cas une suspension similaire, efficace en tant que fart liquide pour skis.

Exemple 3

On a fait fondre du gallium métallique, et on l'a injecté dans de l'eau froide en vue d'obtenir des particules de gallium ayant un diamètre inférieur à 100 µm. On a séparé ces particules non enrobées, on les a séchées puis ajoutées à du polypropylène. Le mélange uniforme obtenu fournit des surfaces possédant d'excellentes propriétés de glissement. Des essais ont été répétés de la même manière que ci-dessus, excepté le fait que des particules d'alliage de gallium ayant une composition Ga-15Zn, Ga-40In ou Ga-15Al ont été utilisées à la place des particules de gallium métallique. Pour chaque essai le mélange obtenu avait d'excellentes propriétés de glissement.

Exemple 4

Du gallium métallique a été fondu et injecté dans de l'eau froide contenant un agent de couplage du type silane pour obtenir des particules de gallium ayant un diamètre inférieur à 100 µm. Les particules enrobées avec l'agent de couplage du type silane ont été séparées, séchées et ajoutées à du polyéthylène. Le mélange obtenu produisait une surface uniforme ayant d'excellentes propriétés de glissement sur l'eau.

Des essais ont été répétés de la même manière, mais en utilisant à la place des particules de gallium métallique des particules d'alliage de gallium ayant une composition Ga-15Zn, Ga-40In ou Ga-15Al. Pour chaque essai, le mélange obtenu avait d'excellentes propriétés de glissement.

Comme il a été montré dans les exemples 1 à 4, les particules de gallium pouvant être utilisées dans le cadre de la présente invention comprennent aussi bien les particules d'alliage de gallium, que les particules de gallium métallique. Des résultats satisfaisants à peu près identiques sont obtenus en utilisant soit des particules d'alliage de gallium, soit des particules de gallium métallique. La raison n'en a pas encore été complètement élucidée. Probablement les propriétés caractéristiques du gallium, y compris son excellent pouvoir lubrifiant, sa résistance à l'usure et ses propriétés de glissement, peuvent se développer pleinement même sous la forme de particules d'alliages, parce que le diamètre des particules est extrêmement petit, c'est-à-dire non supérieur à 500 µm. Il est aussi intéressant de noter que les performances de glissement de la composition de résine ne dépendent pas du type d'agent d'enrobage utilisé.

DOCUMENT D1 (état de la technique)

Titre : méthode de production de particules de gallium métallique et de ses alliages

5 Ce procédé comprend les étapes consistant a) à faire fondre le gallium métallique ou un
alliage de gallium ayant un point de fusion entre 27 et 60 °C, sous une atmosphère de
gaz inerte tel que l'azote, à une température non supérieure à 100 °C, de préférence à
une température dans le domaine compris entre 70 et 90 °C et b) à injecter le métal
10 fondu à travers une buse vibrante dans de l'eau froide (température inférieure à 10 °C,
de préférence inférieure à 5 °C), comprenant éventuellement de l'éthanol, et conduisant
à des particules solides d'un diamètre qui n'est pas plus grand que 600 µm ou, de
préférence, pas supérieur à 50 µm. La taille des particules est ajustée en faisant varier
la pression appliquée pour injecter le métal fondu dans le milieu de refroidissement. Les
particules de gallium ou d'alliage de gallium obtenues se déposent au fond du milieu de
15 refroidissement et peuvent par conséquent en être facilement séparées. L'alliage de
gallium peut comprendre des métaux choisis parmi l'indium (In), le zinc (Zn), l'aluminium
(Al), le cadmium (Cd), le scandium (Sc) ou l'étain (Sn). La teneur en indium, zinc,
aluminium, cadmium, scandium ou étain dans l'alliage est de préférence inférieure à 50
parties en poids (sur la base de 100 parties en poids de l'alliage de gallium), pour
20 obtenir une fusion correcte de l'alliage. Le présent procédé s'est montré très efficace
pour obtenir des particules de gallium métallique et des particules d'alliages ayant les
formules suivantes : Ga-5Zn, Ga-15Zn, Ga-40In, Ga-5Al ou Ga-15Al, dans lesquelles
Ga-xM désigne un alliage consistant en 100 - x parties en poids de gallium et x parties
en poids du métal M.

25

DOCUMENT D2 (état de la technique)

Titre : matériau pour une surface de glissement

5 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

10 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

15 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.

20 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. Il a été montré que les particules d'alliage de gallium dispersées dans des compositions solides de résine confèrent à ces compositions de résine des propriétés élevées de glissement. Ces compositions, grâce à l'effet lubrifiant du gallium, peuvent être utilisées

25 pour obtenis des surfaces de glissement présentant un caractère hydrofuge, une résistance à l'usure et des performances élevés de glissement sur l'eau, sur la neige ou la glace. Elles sont donc appropriées pour la fabrication de surfaces de glissement pour les bateaux à moteur, les snowboards ou les skis.

DOCUMENT D3 (état de la technique)

Titre : matériau de surfaçage pour la surface de glissement d'un ski

5 Un matériau qui comprend A) une résine polymère, en particulier une résine de type polyoléfinés, 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
10 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
15 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
20 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
25 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.