

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 80 20567

(54) Fabrication d'objets en caoutchouc à faible coefficient de frottement, notamment à l'aide de composés organiques fluorés et par décharge électrique sous vide.

(51) Classification internationale (Int. Cl.³). B 29 H 7/00; C 08 J 5/16, 7/04, 7/12.

(22) Date de dépôt..... 25 septembre 1980.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : URSS, 25 septembre 1979, n° 2810499.

(41) Date de la mise à la disposition du public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 13 du 27-3-1981.

(71) Déposant : DUKHOVSKOI Evgeny Anatolievich, KLEIMAN Alexandr Mordukhaevich et PONOMAREV Ardalion Nikolaevich, résidant en URSS.

(72) Invention de : Evgeny Anatolievich Dukhovskoi, Alexandr Mordukhaevich Kleiman et Ardalion Nikolaevich Ponomarev.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Cabinet Lavoix,
2, place d'Estienne-d'Orves, 75441 Paris Cedex 09.

L'invention se rapporte aux techniques d'application des revêtements aux objets industriels en caoutchouc. D'une façon plus concrète elle se rapporte aux procédés de fabrication des objets industriels en caoutchouc.

5 L'invention peut être utilisée dans l'industrie du caoutchouc pour la fabrication des objets industriels qui se distinguent par un coefficient de frottement exceptionnellement bas pour le caoutchouc ainsi que par une résistance augmentée à l'usure.

10 Les objets industriels en caoutchouc fabriqués suivant l'invention peuvent être utilisés dans des dispositifs mobiles et fixes d'une large classe de machines et d'instruments ainsi que dans des paliers et dans d'autres sous-ensembles de frottement. Dans ce cas le faible frot-
15 tement et l'inertie chimique de la surface de travail desdits objets industriels en caoutchouc exclut entièrement le collage du caoutchouc au métal dans l'air, sous vide et dans l'eau.

Dans les systèmes mécaniques de régulation la
20 mise en oeuvre de tels objets en caoutchouc permet d'augmenter sensiblement la fiabilité et la sensibilité desdits systèmes. Les objets en caoutchouc peuvent être utilisés dans les appareils médicaux.

On connaît déjà des systèmes de fabrication
25 d'objets industriels en caoutchouc par vulcanisation d'un mélange de caoutchoucs (cf. E.I. Tiniakova et alia dans le recueil "La vulcanisation des caoutchoucs". Editions "Goskhimizdat, 1953, p.33 ; F.F. Koshelev, A.E. Kornev, N.S. Klimov. "La technologie générale du caoutchouc".
30 Editions "Khimia" Moscou, 1968, pp. 440-443).

Ces procédés consistent essentiellement en ce que sous l'action de la pression et d'une température élevée le mélange de caoutchoucs se polymérise en donnant de la sorte un objet industriel en caoutchouc fini.

35 Pourtant le niveau des caractéristiques anti-friction des objets industriels en caoutchouc obtenus par

les procédés connus est insuffisant.

Parmi ces procédés le plus proche du procédé revendiqué, par son essence technique et par le résultat obtenu, est le procédé de fabrication d'objets industriels en caoutchouc qui comprend la vulcanisation d'un mélange (cf. F.F. Koshelev , A.E. Kornev, N.S. Klimov. " La technologie générale du caoutchouc". Editions "Khimia", Moscou, 1968, pp.440-443).

Ce procédé ne permet pas d'obtenir des objets ayant un faible coefficient de frottement.

On s'est donc proposé de fournir un procédé de fabrication d'objets industriels en caoutchouc qui assure un faible coefficient de frottement aux objets par la formation à leur surface d'une couche limite lubrifiante solide greffée.

On y parvient par le fait que dans le procédé suivant l'invention comprenant la vulcanisation d'un mélange de caoutchoucs, avant la vulcanisation, on traite le mélange par un composé organique fluoré et, après la vulcanisation, on place les objets obtenus à partir d'un mélange de caoutchoucs dans une chambre étanche, on en évacue l'air jusqu'à une pression résiduelle inférieure à 10 Pa, on crée dans ladite chambre une décharge électrique lumineuse par laquelle on agit sur les articles en contrôlant simultanément le vide dans la chambre on cesse le traitement des objets par décharge électrique lumineuse après que la pression résiduelle dans la chambre ait atteint une valeur inférieure à 100 Pa.

Il est avantageux de traiter le mélange de caoutchoucs par un composé organique fluoré, choisi parmi un fluide perfluoré, une émulsion de polytétrafluoréthylène, un ester d'acide acrylique et d'alcool fluoré, un ester d'acide méthacrylique et d'alcool fluoré.

L'invention permet d'obtenir des objets industriels en caoutchouc ayant un coefficient de frottement exceptionnellement bas pour le caoutchouc, sans modifier la formulation des matières premières.

Cela améliore sensiblement l'aptitude au service des machines et des appareils, augmentant par exemple la

durée de service des garnitures d'étanchéité (presse-étoupe) des unités entrant dans la construction des automobiles.

Le procédé de fabrication d'objets industriels en caoutchouc comprend la vulcanisation d'un mélange de caoutchoucs dans un moule sous compression. Dans ce cas, avant d'effectuer la vulcanisation on traite le mélange de caoutchoucs par des composés organiques fluorés en enduisant la surface du mélange de caoutchoucs avec ces composés qui se trouvent à l'état liquide. Au cours de la vulcanisation du mélange, sous l'effet de la haute température et de la pression, il se produit une entrée en combinaison des composés organiques fluorés avec le mélange de caoutchoucs. Après la vulcanisation on place les objets obtenus dans une chambre étanche, on en évacue l'air jusqu'à une pression inférieure à 10 Pa et ensuite on crée dans ladite chambre une décharge électrique lumineuse que l'on fait agir sur les objets en contrôlant simultanément le vide dans la chambre. Dans ce cas sous l'action de la décharge électrique lumineuse il y a réticulation des composés organiques fluorés qui se trouvent dans la couche adjacente à la surface du caoutchouc grâce à quoi il se forme à la surface des objets un revêtement lubrifiant solide chimiquement lié au support et possédant des propriétés antifriction exceptionnelles. La nécessité d'évacuer préalablement l'air hors de la chambre jusqu'à une pression résiduelle inférieure à 10 Pa est dictée par la nécessité d'exclure la présence dans la chambre de l'oxygène qui s'oppose au déroulement dudit processus de réticulation des composés organiques fluorés à la surface des objets.

Lorsqu'on crée une décharge électrique lumineuse dans des conditions de vide dynamique la pression dans la chambre commence par monter, ce qui est lié au dégagement à partir du caoutchouc des fractions de masse moléculaire inférieure ainsi que de toutes sortes d'impuretés, et elle baisse ensuite graduellement. On cesse le traitement par

décharge électrique luminescente après que la pression résiduelle dans la chambre ait atteint une valeur inférieure à 100 Pa c'est-à-dire lorsque le processus de la désactivation désorptive de la surface du caoutchouc aura pris fin par suite de la formation sur ladite surface d'un revêtement lubrifiant greffé solide.

Lors du choix de composés organiques fluorés pour le traitement d'un mélange de caoutchoucs on prend de préférence des composés choisis parmi un fluide perfluoré, une émulsion de polytétrafluoréthylène, un ester d'acide acrylique ou méthacrylique et d'alcool fluoré.

Le coefficient de frottement des objets industriels en caoutchouc fabriqués suivant l'invention est compris entre 0,2 et 0,6.

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention seront mieux compris à la lecture de la description qui va suivre de plusieurs exemples de sa réalisation.

EXEMPLE 1

On prépare conformément au procédé revendiqué des échantillons (éprouvettes) d'objets industriels en caoutchouc à base de caoutchouc butadiène-nitrile.

On enduit une plaque faite d'un mélange de caoutchoucs avec un fluide perfluoré, on la place dans un moule de compression et on la vulcanise au régime imposé pour ladite qualité de caoutchouc. On fabrique de la sorte un échantillon plat de 150 x 150 mm et de 3 mm d'épaisseur.

Ensuite on place l'échantillon dans la chambre étanche d'un appareil de laboratoire en verre où l'on crée un vide de 1Pa. On amorce une décharge électrique lente dans la chambre au moyen d'une source d'alimentation en appliquant aux électrodes disposées à l'intérieur de la chambre une tension de 600 V avec une fréquence de 50 Hz. Lorsque la décharge électrique se produit et que l'on poursuit en continu l'évacuation de l'air de la chambre, la pression dans la chambre commence par augmenter et baisse ensuite graduellement. On contrôle le vide dans la chambre et on arrête le traitement par la décharge électrique lente une

fois que la pression résiduelle a atteint 10 Pa. On mesure le coefficient de frottement des articles au moyen d'un tribomètre ordinaire. Le coefficient de frottement est égal à 0,4.

5 EXEMPLE 2

On prépare conformément au procédé suivant l'invention des échantillons à partir d'un mélange de caoutchouc butadiène-nitrile. On enduit une plaque faite de ce mélange avec une émulsion de polytétrafluoréthylène, on la place
10 dans un moule de compression et on la vulcanise au régime imposé pour ladite qualité de caoutchouc. On fabrique de la sorte un échantillon de 150 x 150 mm et de 3 mm d'épaisseur. Ensuite on place l'échantillon dans la chambre étanche d'un appareil de laboratoire en verre où l'on crée un
15 vide de 1 Pa.

On produit une décharge électrique luminescente au moyen d'une source d'alimentation en appliquant aux électrodes disposées à l'intérieur de la chambre une tension de 600 V avec une fréquence de 50 Hz. Lorsque la décharge
20 électrique se produit et que l'on poursuit en continu l'évacuation de l'air, la pression dans la chambre commence par augmenter et baisse ensuite progressivement. On arrête le traitement par décharge électrique luminescente après que la pression résiduelle ait atteint 50 Pa. Le coefficient de frottement est égal à 0,5.
25

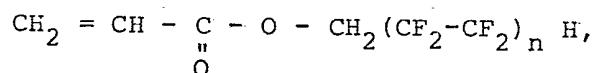
EXEMPLE 3

On prépare conformément au procédé suivant l'invention des objets en caoutchouc à partir d'un mélange de caoutchoucs à base de butadiène-nitrile. On revêt une plaque formée de ce mélange de caoutchouc avec un ester d'acide acrylique et d'alcool fluoré, on la place dans un moule
30 de compression et on la vulcanise au régime imposé pour ladite qualité de caoutchouc. On obtient de la sorte un échantillon de 150 x 150 et de 3 mm d'épaisseur. Ensuite
35 on place l'échantillon dans la chambre étanche d'un appareil en verre dans laquelle on crée un vide de 5 Pa.

On produit une décharge électrique lente dans la cham-

bre au moyen d'une source d'alimentation en appliquant aux électrodes disposées dans la chambre une tension de 600 V à une fréquence de 50 Hz. Lorsque la décharge électrique se produit et pendant l'évacuation continue de l'air la pression dans la chambre commence d'abord par augmenter et baisse ensuite graduellement. On contrôle le vide dans la chambre et on cesse le traitement de l'objet par décharge électrique après que la pression résiduelle ait atteint 50 Pa. Le coefficient de frottement est égal à 0,4.

La formule de l'ester utilisé d'acide acrylique et d'alcool fluoré est la suivante :



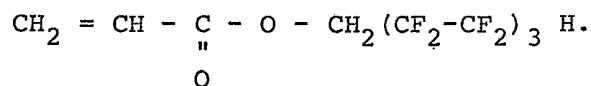
où $n = 1$ à 4 .

EXEMPLE 4

On prépare conformément au procédé suivant l'invention des échantillons d'objets industriels en caoutchouc à base d'un mélange de caoutchoucs butadiène-nitrile. On enduit une plaque faite de ce mélange de caoutchoucs avec un ester d'acide acrylique et d'alcool fluoré, on la place dans un moule de compression et on la vulcanise au régime imposé pour ladite qualité de caoutchouc. On obtient de la sorte un échantillon de 150 x 150 mm et de 3 mm d'épaisseur. Ensuite on place l'échantillon dans la chambre étanche d'un appareil de laboratoire en verre dans laquelle on crée un vide de 0,05 Pa.

On produit une décharge électrique lente au moyen d'une source d'alimentation en appliquant aux électrodes disposées à l'intérieur de la chambre une tension de 600 V d'une fréquence de 50 Hz. Lorsque la décharge électrique se produit et pendant l'évacuation continue de l'air la pression dans la chambre commence d'abord par augmenter et baisse ensuite graduellement. On cesse le traitement par décharge électrique lente après que la pression résiduelle ait atteint 50 Pa. Le coefficient de frottement est égal à 0,4. La formule de l'ester d'acide acrylique et d'alcool fluoré

utilisé est la suivante :



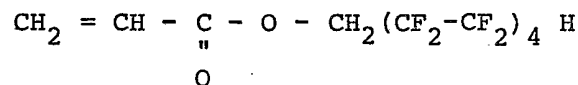
EXEMPLE 5

5 On prépare conformément au procédé suivant l'invention des objets industriels en caoutchouc à partir d'un mélange de caoutchoucs butadiène-nitrile. On enduit une plaque faite de ce mélange avec un ester d'acide acrylique et d'alcool fluoré, on la place dans un moule de compression et
10 on la vulcanise au régime imposé pour ladite qualité de caoutchouc. On obtient de la sorte un échantillon de 150 x 150 mm et de 3 mm d'épaisseur. Ensuite on place l'échantillon dans la chambre étanche d'un appareil de
15 laboratoire en verre dans laquelle on crée un vide de 5 Pa.

On produit une décharge électrique lente dans la chambre au moyen d'une source d'alimentation en appliquant aux électrodes disposées à l'intérieur de la chambre une tension de 600 V, avec une fréquence de 50 Hz. Lorsque la
20 décharge électrique se produit et pendant l'évacuation continue de l'air, la pression dans la chambre commence par augmenter et baisse ensuite graduellement. On contrôle le vide dans la chambre et on cesse le traitement par décharge électrique lente après que la pression résiduelle ait atteint 50 Pa.

25 Le coefficient de frottement est égal à 0,6.

La formule de l'ester d'acide acrylique et d'alcool fluoré est la suivante :



EXEMPLE 6

On prépare des échantillons d'objets industriels en caoutchouc à partir d'un mélange de caoutchoucs butadiène-nitrile. On enduit une plaque formée de ce mélange de
35 caoutchoucs avec un ester méthacrylique et d'alcool fluoré, on la place dans un moule de compression et on la vulcanise au régime imposé pour ladite qualité de caoutchouc. On

obtient ainsi un échantillon de 150 x 150 et de 3 mm d'épaisseur. Ensuite on place l'échantillon dans la chambre étanche d'un appareil de laboratoire en verre dans laquelle on crée un vide de 10 Pa. On produit une décharge électrique lente au moyen d'une source d'alimentation en appliquant aux électrodes disposées à l'intérieur de la chambre une tension de 600 V avec une fréquence de 50Hz. Lorsque la décharge électrique se produit et pendant l'évacuation continue de l'air la pression dans la chambre commence par augmenter et baisse ensuite graduellement. On contrôle le vide dans la chambre et on cesse le traitement de l'article par décharge électrique lente après que la pression résiduelle ait atteint 100 Pa.

Le coefficient de frottement est égal à 0,4.

15 EXEMPLE 7

On prépare des échantillons à partir d'un mélange de caoutchoucs d'éthylène propylène.

On enduit une plaque faite de ce mélange de caoutchoucs avec un fluide perfluoré, on la place dans un moule de compression et on la vulcanise au régime imposé pour ladite qualité de caoutchouc.

On obtient ainsi un échantillon de 150 x 150 et de 3 mm d'épaisseur. Ensuite on place l'échantillon dans la chambre étanche d'un appareil de laboratoire en verre où l'on crée un vide de 5 Pa. On produit une décharge électrique lente au moyen d'une source d'alimentation en appliquant aux électrodes disposées à l'intérieur de la chambre une tension de 600 V, avec une fréquence de 50 Hz. Lorsque la décharge électrique se produit et pendant l'évacuation continue de l'air, la pression dans la chambre commence d'abord par augmenter et baisse ensuite graduellement.

On contrôle le vide et on cesse le traitement de l'article par décharge électrique lente lorsque la pression résiduelle a atteint 10 P.

35 Le coefficient de frottement est égal à 0,4.

EXEMPLE 8

On prépare des échantillons à partir d'un mélange de caoutchoucs fluorosiloxaniques.

On enduit une plaque faite d'un mélange de caoutchoucs d'un fluide perfluoré, on la place dans un moule de compression et on la vulcanise au régime imposé pour ladite qualité de caoutchouc. On obtient ainsi un échantillon de 150 x 150 et de 3 mm d'épaisseur. Ensuite on place l'échantillon dans la chambre étanche d'un appareil de laboratoire en verre où l'on crée un vide de 5 Pa. On produit une décharge électrique lente au moyen d'une source d'alimentation en appliquant aux électrodes disposées à l'intérieur de la chambre une tension de 600 V, avec une fréquence de 50 Hz. Lorsque la décharge électrique se produit et pendant l'évacuation continue de l'air la pression dans la chambre commence d'abord par augmenter et baisse ensuite graduellement. On cesse le traitement de l'article par décharge électrique lente lorsque la pression résiduelle a atteint 10 Pa. Le coefficient de frottement est égal à 0,5.

EXEMPLE 9

On prépare des objets industriels en caoutchouc à partir d'un mélange de caoutchoucs fluorés. On enduit une plaque faite de ce mélange de caoutchoucs avec un fluide perfluoré, on la place dans un moule de compression et on la vulcanise au régime imposé pour ladite qualité de caoutchouc. On obtient ainsi un échantillon de 150 x 150 et de 3 mm d'épaisseur, ensuite on place l'échantillon dans la chambre étanche d'un appareil de laboratoire en verre où l'on crée un vide de 5 Pa. On produit une décharge électrique lente dans la chambre au moyen d'une source d'alimentation en appliquant aux électrodes disposées dans la chambre une tension de 600 V avec une fréquence de 50 Hz. Lorsque la décharge électrique se produit et pendant l'évacuation continue de l'air la pression dans la chambre commence par augmenter et baisse ensuite graduellement. On contrôle le vide dans la chambre et on cesse le traitement de l'article par décharge électrique lente après que la pression résiduelle ait atteint 10 Pa.

Le coefficient de frottement est égal à 0,2.

La mise en oeuvre de ce procédé de préparation
d'objets industriels en caoutchouc permet d'obtenir des
objets ayant un coefficient de frottement de surface com-
5 pris dans les limites de 0,2 à 0,6 suivant la qualité du
caoutchouc utilisé.

REVENDEICATIONS

1 - Procédé de fabrication d'objets industriels en caoutchouc comprenant la vulcanisation d'un mélange de caoutchouc, caractérisé en ce que, avant la vulcanisation, on traite le mélange de caoutchoucs avec un composé organique fluoré et en ce qu'après la vulcanisation on place les objets obtenus à partir du mélange de caoutchouc dans une chambre étanche, ou en évacue l'air jusqu'à une pression résiduelle inférieure à 10 Pa, on produit dans la chambre une décharge électrique lente que l'on fait agir sur les objets en contrôlant simultanément le vide dans la chambre, on cesse le traitement de l'article par décharge électrique lente après qu'on ait atteint une pression résiduelle dans la chambre inférieure à 100 Pa.

2 - Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que l'on traite le mélange de caoutchouc avec un composé organique fluoré choisi parmi un fluide perfluoré, une émulsion de polytétrafluoréthylène, un ester d'acide acrylique et d'alcool fluoré, et un ester d'acide méthacrylique et d'alcool fluoré.