

PCTORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIETE INTELLECTUELLE
Bureau international

DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIEE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁶ : B05D 1/18, C10M 177/00, A63C 5/12	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 96/02329 (43) Date de publication internationale: 1er février 1996 (01.02.96)
<p>(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR95/00965</p> <p>(22) Date de dépôt international: 18 juillet 1995 (18.07.95)</p> <p>(30) Données relatives à la priorité: 94/09069 18 juillet 1994 (18.07.94) FR</p> <p>(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): ECOLE CENTRALE DE LYON [FR/FR]; 36, avenue Guy-de-Collongue, Boîte postale 163, F-69131 Ecully Cédex (FR).</p> <p>(72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): MATHIA, Thomas, G. [FR/FR]; 41, allée des Chênes, F-69280 Marcy-L'Etoile (FR). LANTERI, Pierre [FR/FR]; 25 bis, rue Georges-Courteline, F-69100 Villeurbanne (FR). LONGERAY, Rémi [FR/FR]; 2, chemin de Montbel, F-69390 Vourles (FR). MIDOL, Alain [FR/FR]; 100, allée des Cèdres, F-69300 Charly (FR). RIBOT, Pierre [FR/FR]; 123, rue des Fraisières, F-74480 Plateau-d'Assy (FR). ZAHOUANI, Hassan [MA/FR]; 10, chemin de Canot, F-25000 Besançon (FR).</p> <p>(74) Mandataire: ROPITAL-BONVARLET, Claude; Cabinet Beau de Loménie, 51, avenue Jean-Jaurès, Boîte postale 7073, F-69301 Lyon Cédex 07 (FR).</p>	<p>(81) Etats désignés: CA, RU, US, brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i></p>	
(54) Title: SURFACE TREATMENT METHOD AND COMPOSITIONS THEREFOR		
(54) Titre: PROCEDE DE TRAITEMENT DE SURFACE ET FORMULATIONS INTERVENANT DANS CE PROCEDE		
(57) Abstract		
<p>A method for treating the surfaces of solid materials by adjusting the friction coefficient of the surface for contact with a single- or multiphase medium containing water. The method essentially comprises subjecting the surface in question to a chemical/mechanical treatment involving surface texturing in the presence of a treatment composition including at least one active substance which is, in particular, capable of being grafted by chemisorption onto the surface during said chemical/mechanical treatment, and imparting particular friction properties to the surface for contact with the single- or multiphase medium containing water. The composition itself is also provided. Said method is useful for waxing skis and enhancing the friction properties of hulls, vehicle bodies and fuselages.</p>		
(57) Abrégé		
<p>La présente invention concerne un procédé de traitement de surface de matériaux solides, par lequel on ajuste le coefficient de frottement de cette surface vis-à-vis d'un milieu mono(ou poly)phasique contenant de l'eau, caractérisé en ce qu'il consiste essentiellement à soumettre la surface considérée à un traitement mécano-chimique, dans lequel on met en œuvre une texturation de la surface, en présence d'une composition de traitement comprenant au moins un produit actif doué, notamment: d'une aptitude au greffage par chimiosorption sur la surface au cours du traitement mécano-chimique, et d'une aptitude à conférer à la surface un comportement de frottement donné, vis-à-vis du milieu mono(ou poly)phasique contenant de l'eau. Un objet de l'invention est constitué par la composition en tant que telle. Application: fartage ski, amélioration glissement de coques, carrosseries ou carlingues.</p>		

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AT	Autriche	GB	Royaume-Uni	MR	Mauritanie
AU	Australie	GE	Géorgie	MW	Malawi
BB	Barbade	GN	Guinée	NE	Niger
BE	Belgique	GR	Grèce	NL	Pays-Bas
BF	Burkina Faso	HU	Hongrie	NO	Norvège
BG	Bulgarie	IE	Irlande	NZ	Nouvelle-Zélande
BJ	Bénin	IT	Italie	PL	Pologne
BR	Bésil	JP	Japon	PT	Portugal
BY	Bélarus	KE	Kenya	RO	Roumanie
CA	Canada	KG	Kirghizistan	RU	Fédération de Russie
CF	République centrafricaine	KP	République populaire démocratique de Corée	SD	Soudan
CG	Congo	KR	République de Corée	SE	Suède
CH	Suisse	KZ	Kazakhstan	SI	Slovénie
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	SK	Slovaquie
CM	Cameroun	LK	Sri Lanka	SN	Sénégal
CN	Chine	LU	Luxembourg	TD	Tchad
CS	Tchécoslovaquie	LV	Lettonie	TG	Togo
CZ	République tchèque	MC	Monaco	TJ	Tadjikistan
DE	Allemagne	MD	République de Moldova	TT	Trinité-et-Tobago
DK	Danemark	MG	Madagascar	UA	Ukraine
ES	Espagne	ML	Mali	US	Etats-Unis d'Amérique
FI	Finlande	MN	Mongolie	UZ	Ouzbékistan
FR	France			VN	Viet Nam
GA	Gabon				

**PROCEDE DE TRAITEMENT DE SURFACE ET FORMULATIONS INTERVENANT DANS
CE PROCEDE**

DOMAINE TECHNIQUE :

5

Le domaine de l'invention est celui de la tribologie.

Plus précisément, l'invention se rapporte aux techniques d'ajustement des coefficients de frottement existant entre deux corps engagés dans des relations de friction, au cours desquelles l'un d'eux au moins, est en mouvement par rapport à l'autre.

10

Dans le cadre de l'invention, on s'intéresse encore plus spécifiquement au cas où l'on est en présence d'un solide susceptible d'avoir des relations de friction avec un milieu environnant du type mono ou polyphasique - de préférence un fluide - contenant de l'eau sous quelque état physique que ce soit : solide et/ou liquide et/ou gazeux.

15

TECHNIQUE ANTERIEURE :

L'ajustement ou le réglage des caractéristiques de friction ou de frottement dans une telle conjoncture, doit s'entendre aussi bien dans le sens de l'abaissement du coefficient de friction du solide par rapport au milieu incluant de l'eau (lubrification), que dans le sens de l'augmentation dudit coefficient (adhérence).

20

Néanmoins, sans que cela ne soit limitatif, la démarche plus particulièrement adoptée par l'invention s'inscrit dans un contexte de lubrification ou diminution des frictions.

25

En l'occurrence l'ajustement du coefficient de friction passe par le traitement de la surface de solides susceptibles d'être engagés dans des relations de friction avec un milieu aqueux.

30

Cette problématique d'optimisation et/ou de contrôle du glissement d'une surface de solide par rapport à un fluide/milieu aqueux mono ou polyphasique se retrouve dans tous les déplacements d'objets dans et/ou sur l'eau liquide et/ou l'air

- qui contient de la vapeur d'eau - et/ou l'eau solide - éventuellement en fusion - ce qui correspond en fait à la neige et/ou la glace. A titre d'exemples non limitatifs, on peut citer :

- 5 - les skis ou tout autre patin analogue notamment du type patin à glace,
- les engins nautiques (bateau, planche à voile),
- les engins aéronautiques (avion, fusée ou analogue),
- les trains,
- les véhicules automobiles..
- 10 - articles en papier glissant les uns par rapport aux autres dans l'air ambiant,
- des gants en caoutchouc dont la surface interne doit glisser sur les mains empreintes d'humidité, voire de sueur.

15 La réponse généralement apportée à cette problématique consiste à modeler de façon spécifique, la topographie et/ou la physicochimie de la surface de friction du solide considéré, pour lui conférer les propriétés tribologiques désirées.

Ainsi, les traitements de surface les plus connus en lubrification, sont réalisés par l'une des techniques suivantes :

- 20 - revêtement,
- traitement par conversion,
- traitement par diffusion,
- traitement par transformation structurale.

Cependant, il s'avère qu'aucune de ces techniques ne permet de maîtriser l'ajustement du coefficient de friction, de manière prédéterminée.

25 Dans le cas du glissement d'un solide par rapport à un milieu (ou un fluide) aqueux homogène, trois tendances technologiques ont traditionnellement libre cours :

- 30 - modification de la surface du matériau en lui conférant une topographie appropriée,
- recouvrement de la surface du matériau d'une couche de nature différente, cette couche conférant au matériau des propriétés

physicochimiques spécifiques,

- combinaison des deux.

5 Dans le cas du glissement d'un matériau solide par rapport à un milieu (ou un fluide) aqueux hétérogène polyphasique, il n'existe pas de solutions traditionnelles permettant de répondre, de façon toujours satisfaisante, aux exigences contradictoires, propres à la nature polyphasique du milieu considéré.

Selon certaines propositions antérieures, on réalise le traitement de surface en mettant en oeuvre, successivement, une première étape de modelage topographique de surface et une seconde étape de traitement physicochimique de ladite surface, à 10 l'aide de composés chimiques lubrifiant classiques, qui s'adsorbent sur la surface et se lient à elle par l'intermédiaire de liaisons faibles, à savoir par exemple, des liaisons de Van der Waals, extrêmement labiles.

Un exemple particulièrement expressif de l'amélioration du glissement par diminution du coefficient de frottement, est donné par le cas concret de fartage 15 des semelles de ski. Un fartage classique consiste simplement à revêtir la semelle de ski de corps hydrophobes (par exemple paraffines). Les performances de glisse obtenues avec une telle technique restent difficiles à maîtriser dans la mesure où elles impliquent une très grande adéquation entre le type de fart et le type de neige. En outre, la couche de fart appliquée s'élimine rapidement au cours de la pratique du 20 ski. Enfin, le milieu de référence pour le frottement est, en l'occurrence, constitué par un milieu aqueux, dans lequel l'eau se présente sous forme liquide/solide, voire gazeuse.

EXPOSE DE L'INVENTION :

25

Dans cet état de faits, l'un des objectifs essentiels de la présente invention est de fournir un procédé de traitement de surface de matériaux solides, offrant la possibilité de fixer et d'ajuster de manière prédéterminée le coefficient de friction souhaité par rapport à un milieu aqueux de référence.

30

Un autre objectif de l'invention est de fournir un procédé de traitement de surface de matériaux solides permettant, de manière flexible, de faire évoluer

aussi bien à la baisse qu'à la hausse, le coefficient de friction desdits matériaux solides.

Un autre objectif de l'invention est de fournir un procédé de traitement de surface de matériaux solides, permettant d'atteindre de très bas coefficients de friction associés à des durées d'efficacité très longues.

Un autre objectif de l'invention est de fournir un procédé de traitement de surface de matériaux solides, dans lequel on fait varier leur coefficient de friction par rapport à un milieu aqueux, qui soit de mise en oeuvre simple et économique.

Un autre objectif de l'invention est de fournir une composition de traitement susceptible d'être mise en oeuvre dans le susdit procédé, qui donne de très bonnes performances de glisse ou d'adhésion et qui soit facile à mettre en oeuvre et de faible coût de revient pour les performances atteintes.

Ces objectifs, parmi d'autres, sont atteints par la présente invention qui concerne, selon un premier de ces aspects, un procédé de traitement de surface de matériaux solides, par lequel on ajuste le coefficient de frottement de cette surface vis-à-vis d'un milieu mono ou polyphasique contenant de l'eau, caractérisé en ce qu'il consiste essentiellement à soumettre la surface considérée à un traitement mécano-chimique, dans lequel on met en oeuvre une texturation de la surface, en présence d'une composition de traitement comprenant au moins un produit actif doué, notamment :

- d'une aptitude à la fixation par chimiosorption et/ou physisorption sur la surface, au cours du traitement mécano-chimique,
- et d'une aptitude à conférer à la surface un comportement de frottement donné, vis-à-vis du milieu mono(ou poly)phasique contenant de l'eau.

MEILLEURE MANIERE DE REALISER L'INVENTION :

Conformément à l'invention, il importe que le produit "tribologiquement" actif puisse se fixer au moins par voie chimique et éventuellement par voie physique, sur la surface à traiter et ce, de manière stable et durable. Ainsi, selon l'un de ces

aspects essentiels, l'invention consiste à sélectionner un produit actif au regard des frottements et de l'appliquer sur la surface à traiter, en mettant simultanément en oeuvre une abrasion de ladite surface.

5 La sélection du produit actif s'opère naturellement en fonction de la nature de la surface à traiter dans la perspective de l'optimisation de la fixation, mais également en fonction du comportement en friction visé, sachant que le milieu de référence est, avantageusement, un fluide mono ou polyphasique comprenant de l'eau liquide et/ou gazeuse et/ou solide.

10 Selon cette approche, ce produit actif mis en oeuvre dans le cadre du procédé selon l'invention, est préférentiellement choisi parmi ceux dont l'aptitude à conférer à la surface du matériau solide un comportement de frottement donné par rapport au milieu aqueux, est déterminée par leur degré d'affinité vis-à-vis de l'eau. Cette affinité s'exprime après fixation sur la surface à traiter.

15 En d'autres termes, les produits actifs considérés dans le cadre de l'invention ont, de préférence, une fonctionnalité soit hydrophobe pour diminuer les frottements par rapport au milieu aqueux (lubrification), soit hydrophile de sorte que l'affinité et "l'adhésivité" du matériau traité par rapport au milieu aqueux, augmentent.

20 Dans le mode de mise en oeuvre de l'invention, correspondant à un traitement de lubrification ou d'amélioration du glissement, le produit actif est avantageusement choisi parmi les composés lubrifiants suivants : les amphiphiles, les alcanes, les composés inorganiques et les mélanges d'entre eux.

25 Les amphiphiles sont intéressants en tant que produits actifs, car leur structure bipolaire est particulièrement adaptée au traitement mécano-chimique de l'invention. En effet, les parties polaires des amphiphiles sont des sites réactifs permettant la fixation sur la surface à traiter. En outre, leurs parties hydrophobes jouent un rôle actif dans la diminution des frottements, par rapport à un milieu aqueux de référence.

30 D'une manière générale, les amphiphiles qui conviennent sont des composés comprenant des chaînes alkylées ou arylalkylées de condensation comprenant au moins 10 atomes de carbone et convenablement fonctionnalisées,

e.g. :

- Composés alkyles (ou aryl-alkyle) β (ou γ) dicarboxylés,
- Composés alkyles (ou aryl-alkyle) β (ou γ) diamines,
- Composés alkyles (ou aryl-alkyle) β (ou γ) aminocarboxylés,
- 5 - Composés alkyles (ou aryl-alkyle) β (ou γ) dihydroxylés (alcools ou phénols).

A titre d'exemples de molécules amphiphiles, on peut citer : les acides gras, les sulfonates, les triglycérides.

Concernant les amphiphiles, on peut ajouter que leur emploi peut également être avantageux, en ce sens que les molécules amphiphiles en excès, non fixées à l'issue du traitement mécano-chimique, peuvent jouer un rôle actif, (différent de celui des molécules fixées), dans des conditions de friction. En effet, ces molécules amphiphiles libres peuvent migrer ou diffuser de la surface traitée vers le milieu aqueux interfacial et modifier les propriétés physico-chimiques, rhéologiques et tribologiques du fluide interfacial.

Eu égard à leur nature hydrophobe, les alcanes sont également des composés appropriés pour le procédé selon l'invention. Ces alcanes peuvent être substitués ou non, linéaires ou ramifiés. Avantagusement, ce sont des produits linéaires. Ils comportent de préférence plus de 12 atomes de carbones. Parmi les alcanes plus volontiers sélectionnés, on peut mentionner les structures hydrocarbonées du type cires de pétrole, cires micro-cristallines, paraffines, cires de polyoléfines et tous les mélanges de ces produits.

Toutes les cires d'origines animales ou végétales peuvent être aussi avantagusement utilisées.

Conformément à une caractéristique avantageuse de l'invention, le produit actif est partiellement formé d'une association de plusieurs coupes pétrochimiques. On peut ainsi prévoir, e.g., une première coupe $C_{18} - C_{30}$, une deuxième coupe $C_{20} - C_{32}$ et une troisième coupe $C_{24} - C_{46}$. Les proportions de ces trois coupes dans le mélange, varient en fonction de l'hydrophobie globale souhaitée. Dans le cas du ski, la température et la structure de la neige sont déterminantes pour choisir ces proportions.

Dans certains cas, il peut être intéressant de disposer de produits actifs dont les caractéristiques d'hydrophobie sont accentuées. A cette fin, on peut donc avoir recours à des composés fonctionnalisés, comportant des chaînes alkyles substituées par des groupements perhalogénés, de préférence perfluorés, ou bien encore par des groupements polysiloxaniques.

Selon les spécifications finales souhaitées, la nature du matériau et les conditions d'application, la composition de traitement peut comprendre des mélanges de produit appartenant à une ou plusieurs des classes citées ci-dessus.

Conformément à l'invention, le traitement mécano-chimique consiste à créer des sites réactifs sur la surface à traiter par action de facteurs mécaniques et éventuellement thermiques et en présence de la composition de traitement. Le greffage par chimisorption du produit actif est rendu possible par exemple par l'abrasion qui, en mettant "à nu" la surface de traitement, la rend réactive et permet ainsi la création de liaisons fortes entre le produit actif et ladite surface. Les mécanismes chimiques impliqués sont, par exemple, l'oxydation, la complexation, la salification....

Il est important que des molécules actives, par exemple lubrifiantes, soient présentes lors de l'abrasion, de manière à réagir instantanément car la réactivité induite par ce traitement mécanique est bien entendu éphémère.

Selon une disposition préférée de l'invention, on effectue le traitement mécano-chimique approprié au moins en partie à l'aide d'au moins un abrasif contenu dans la composition de traitement. Cela équivaut à prévoir un fluide de polissage comprenant la composition de traitement additionnée d'abrasif et à mettre en oeuvre ce fluide par toute technique d'abrasion appropriée et connue en elle-même : meulage, ponçage, polissage, rodage, etc.

De préférence, l'abrasif est constitué par une poudre minérale dure telle que l'alumine, la silice, le verre, les silicates ou analogues,....

Ce traitement mécano-chimique peut naturellement être réalisé sans inclure les moyens d'abrasion dans la composition traitement et en prévoyant que ceux-ci font seulement partie intégrante des outils ou appareillages d'abrasion. La combinaison de ces deux variantes sus-évoquées est bien entendu envisageable

également.

Conformément à une variante avantageuse de l'invention, le traitement d'abrasion principal est précédé d'au moins une étape de traitement thermique de la surface à traiter. Cela peut, par exemple, se faire par chauffage, e.g. par jet d'air
5 chaud, jusqu'à l'obtention de températures qui dépendent directement de la nature du matériau considéré. De toute façon, cette température doit rester inférieure à des plafonds au dessus desquels le matériau se ramolli, est mis en fusion ou est dégradé. Pour fixer les idées, on peut indiquer que pour les matériaux polymères synthétiques, cette température de traitement est comprise entre 80° et 200° C, par exemple, entre
10 120° et 125° C pour un polyéthylène d'Ultra Haut Poids Moléculaire. La durée du traitement thermique est elle aussi déterminée en fonction de la résistance à la chaleur du matériau : de quelques secondes à plusieurs minutes.

Le traitement thermique a notamment pour but de générer des transformations microstructurelles de la surface à traiter par un cycle thermique
15 approprié.

Une autre étape préalable facultative de préparation de la surface à traiter est formée par une opération que l'on peut dénommer pré-abrasion.

Plus précisément, il s'agit de mettre en oeuvre au moins une étape de préparation de la topographie de la surface à traiter, de préférence au moins jusqu'à
20 l'obtention d'une anisotropie topographique primaire, correspondant à un indice de LONGUET-HIGGINS supérieur ou égal à 1 et de préférence supérieur ou égal à 2. L'indice de LONGUET-HIGGINS est défini dans l'article M.S. LONGUET-HIGGINS "The statistical analysis of a random, moving surface" Philo Transact. of Royal Soc, Vol. 249, Series A, 1957, pp 157-174.

Dans le cadre de l'invention, il a été mis en évidence que ce seuil
25 d'anisotropie primaire exprimée par l'indice LONGUET-HIGGINS, constitue l'un des éléments déterminant de l'optimisation du traitement de surface et en particulier de réglage des coefficients de friction par rapport à un milieu aqueux (lubrification). Les valeurs minimales et maximales données ci-dessus pour l'indice de LONGUET-
30 HIGGINS sont suffisamment générales pour couvrir une large gamme de matériaux.

Toujours dans le cadre de la préparation de la topographie de la surface

à traiter, il est préférable, conformément à l'invention, d'ajuster le paramètre de "Skewness" S_{sk} à une valeur inférieure à 0 et le paramètre de "kurtosis" S_{ku} à une valeur comprise entre 1 et 20, de préférence entre 4 et 12. S_{sk} et S_{ku} sont définis P.222 et 223 de la référence K.J. STOUT, P.J. SULLIVAN, W.P. DONG, E. MAINSAH, N
5 LUO, T.G. MATHIA, H. ZAHOUANI "The Development of Methods for the Characterisation of Roughness in Three Dimensions" Editor : Commission of the European Communities 1993.

Cette étape de pré-abrasion vise à donner à la surface à traiter la rugosité désirée pour l'effet recherché, par exemple la glisse. Cela permet également de
10 donner une topographie de surface secondaire adaptée à la fixation de la couche chimioadsorbée à base de composition de traitement, cette fixation intervenant lors du traitement mécano-chimique ultérieur.

L'étape de pré-abrasion a également pour vocation d'éliminer toute trace de sels d'oxydes ou d'autres impuretés, adsorbées à la surface et susceptible de
15 perturber le processus de fixation du produit actif lors du traitement mécano-chimique subséquent.

Selon l'objet auquel elle s'applique, cette pré-abrasion fait appel à des techniques abrasives de finition connues telles que la rectification, le toilage, le pierrage, le ponçage, le polissage ou le rodage, etc.

20 Selon une séquence préférée du procédé de l'invention, une ou plusieurs étape(s) de pré-abrasion intervienne(nt) tout d'abord. Elle(s) est (sont) suivie(s) de la (ou des) étape(s) de traitement thermique pour terminer par la phase ultime de polissage ou d'abrasion en présence de la composition de traitement.

Cette phase ultime ponctue les opérations de finissage et permet à la fois
25 la création de l'état de surface finale et la fixation de la couche de produit actif influant sur la friction et en particulier améliorant la lubrification.

Suivant une variante avantageuse de mise en oeuvre du procédé de l'invention, l'abrasion ultime est menée de telle sorte que la topographie de surface finale soit lacunaire. Les lacunes ainsi créées, constituent des réserves de produit actif
30 susceptibles de donner lieu à un phénomène de désorption contrôlée, qui maintient de façon continue les caractéristiques physico-chimiques de la surface traitée.

Selon une autre variante de l'invention, le traitement mécano-chimique de la surface est assuré par projection de la composition active. Dans ce cas, cette dernière comprend, de préférence, en son sein des moyens d'abrasion : e.g. poudre abrasive.

5 Comme cela a déjà été indiqué ci-dessus, le procédé selon l'invention convient particulièrement bien pour la lubrification de surface des matériaux suivants :

- * (co)polymères synthétiques, de préférence polyéthylène, polybutadiène, polyester, polyuréthane, résine époxy ;
- 10 * papier ;
- * métaux.

Selon la nature des matériaux considérés, l'homme du métier est parfaitement à même sur la base de l'enseignement de l'invention, de choisir les produits actifs appropriés :

- 15 - les paraffines et les cires conviennent bien pour des matériaux à traiter à base de polyoléfine, la chimioadsorption se faisant dans ce cas par affinité chimique ;
- les triglycérides ou autres amphiphiles analogues aptes à se chimiosorber sur les sites polaires de surface issus d'une oxydation
- 20 locale ;
- et plus généralement les composés qui sont porteurs de fonctions complexantes conduisant à des liaisons de type organométalliques et qui sont donc greffables sur des surfaces métalliques, ces fonctions complexantes pouvant être des fonctions acides, telles que celles
- 25 comprises dans les acides gras e.g.

Conformément à un autre de ses aspects, la présente invention concerne également une composition pour le traitement de surface de matériaux solides, en vue de l'ajustement du coefficient de frottement de cette surface, vis-à-vis d'un milieu mono ou polyphasique contenant de l'eau, caractérisée en ce qu'elle est

30 destinée à être appliquée par traitement mécano-chimique d'abrasion et en ce qu'elle comporte :

- au moins un produit actif doué :
 - ▶ d'une part, d'une aptitude au greffage par chimiosorption sur la surface, au cours du traitement mécano-chimique,
 - ▶ et d'autre part, d'une aptitude à conférer à la surface un comportement de frottement donné, vis-à-vis du milieu mono(ou poly)phasique contenant de l'eau.
- et éventuellement au moins un abrasif de sélectionné de préférence parmi les matériaux suivants : alumine, verre, silicates, carbures ou analogues.

10 Comme indiqué ci-dessus, dans la mesure où le milieu de référence pour le frottement est un milieu aqueux, l'ajustement du comportement de frottement sera déterminé par des fonctionnalités chimiques hydrophiles ou hydrophobes du produit actif. Ce dernier présente donc, de préférence, les caractéristiques et les avantages énoncés ci-avant.

- 15 En particulier, le produit est actif est choisi parmi les composés suivants :
- amphiphiles choisis parmi les composés alkylés ou aralkylés convenablement fonctionnalisés,
 - alcanes substitués ou non, linéaires ou ramifiés de préférence linéaires, et comportant de préférence plus de 12 atomes de carbone, les alcanes préférés étant les cires et/ou les parafines.
 - 20 - ou leurs mélanges.

25 Le choix des divers constituants de la composition de traitement et de leurs concentrations respectives, s'effectue selon la nature du matériau dont la surface est à traiter, selon les conditions d'utilisation et selon les performances de frottement visées.

En particulier, lorsque le milieu aqueux de référence est constitué par de la neige et/ou de la glace, la température et la structure de l'eau à l'état solide et/ou fondu, sont particulièrement importantes.

30 Selon une variante non limitative de réalisation de la composition de l'invention, le matériau à traiter est en polyester et/ou en polyéthylène et/ou en polyuréthane et/ou en résine époxy et la composition comprend un mélange de cires

et/ou de paraffine ayant de 10 à 50 atomes de carbone et éventuellement au moins un amphiphile choisi, de préférence, parmi les triglycérides et/ou les composés fonctionnalisés.

Mises en oeuvre dans le traitement mécano-chimique de surface selon l'invention, ces compositions procurent de nombreux avantages :

- facilité d'utilisation
- appareillage d'application et matières premières disponibles et peu onéreux,
- flexibilité dans l'ajustement des coefficients de friction et en particulier optimisation des performances de lubrification, de manière stable et durable.
- contrôle de la résistance à l'usure des surfaces traitées.

POSSIBILITE D'APPLICATION INDUSTRIELLE :

15

En ce qui concerne ces applications, il faut signaler que le procédé et les compositions de l'invention permettent de traiter les surfaces de frottement de différents matériaux solides entrant dans la constitution de nombreux articles.

On peut citer par exemple :

- semelles de ski,
- coques d'engins nautiques,
- carlingues d'engins aéronautiques,
- carrosseries de véhicules roulants,
- papier,
- articles en caoutchouc tels que des gants (surface interne et/ou externe).

Les exemples qui suivent permettront de mieux comprendre l'invention et de faire ressortir ces avantages.

EXEMPLE I : Traitement de la semelle d'un ski alpin

On prépare tout d'abord un composé lubrifiant comprenant de 0 à 25 % en poids d'une cire microcristalline dont la distribution des longueurs de chaînes est

comprise entre C_{24} et C_{46} , 0 à 100 % d'une paraffine dont la distribution des longueurs de chaînes est comprise entre C_{18} et C_{30} et 0 à 100 % en poids d'une paraffine dont la distribution des longueurs de chaînes est comprise entre C_{20} et C_{32} , la somme de ces trois constituants étant égale à 100 %.

5 On traite ensuite la semelle du ski, qui est en polyéthylène de haut poids moléculaire, typiquement compris entre 2×10^6 et 5×10^6 , par la succession d'étapes suivantes :

- 10 - la semelle subit un traitement abrasif longitudinal-rectification, de telle sorte que l'anisotropie topographique primaire obtenue corresponde à un indice de LONGUET-HIGGINS de 0,2 ;
- la semelle ainsi traitée subit ensuite un traitement thermique correspondant à un chauffage de la couche superficielle par jet d'air chaud à 120-125°C pendant 1 minute ;
- 15 - le traitement mécano-chimique proprement dit consiste à appliquer sur la semelle pré-traitée à l'aide d'une brosse rotative à laine vierge (ϕ 153 mm, 600 tr/min, force d'appui = 5 daN), une composition lubrifiante contenant 85 % en poids du composé lubrifiant préparé ci-dessus, 5 % en poids de poudre d'alumine (de granulométrie 5 μ m) et 10 % en poids d'un triglycéride.

20 Les fig. 1 et 2 ci-jointes représentent des diagrammes ternaires de performance tribologique par des semelles traitées selon l'invention dans des conditions atmosphériques et de neige A et B suivantes :

A = Conditions atmosphériques :

- 25 Température neige : $- 3^\circ \pm 1^\circ \text{C}$
- Température de l'air : $- 2^\circ \pm 1^\circ \text{C}$
- Hygrométrie de l'air : $55 \% \pm 5 \%$

B = Conditions atmosphériques :

- 30 Température neige : $- 6^\circ \pm 1^\circ \text{C}$
- Température de l'air : $- 6^\circ \pm 1^\circ \text{C}$
- Hygrométrie de l'air : $35 \% \pm 5 \%$.

Sur ces diagrammes les performances sont indiquées par un chiffre sans

dimension, l'optimum étant donné par la valeur 0.

Les valeurs P_1 , P_2 et P_3 disposées aux angles des triangles des figures 1 et 2 correspondent aux différentes coupes paraffiniques employées.

5 Les différentes droites à l'intérieur des triangles correspondent chacune à un niveau P_1 , P_2 , P_3 d'isoperformance pour différentes compositions.

Il est clair que les conditions optimales d'utilisation sont fonction de l'état de l'eau présent dans le milieu aqueux c'est-à-dire, en l'occurrence, de l'état de la neige lui-même en relation étroite avec les conditions atmosphériques. Par plusieurs
10 essais simples, à mettre en oeuvre, on peut corrélérer la formulation de la composition traitement selon l'invention avec les descripteurs des conditions atmosphériques et de neige.

EXEMPLE II : Autre préparation de la topographie de la surface d'une semelle de ski à traiter

15 La semelle est soumise à un traitement abrasif longitudinal-rectification, conduisant à une topographie dont l'image est représentée partiellement sur la fig. 3 et dont les paramètres caractéristiques sont les suivants :

$$S_{sk} = - 0,67$$

$$S_{ku} = 4,27.$$

$$\text{L'indice LONGUET-HIGGINS} = 3,741.$$

REVENDICATIONS :

1 - Procédé de traitement de surface de matériaux solides, par lequel on ajuste le coefficient de frottement de cette surface vis-à-vis d'un milieu mono(ou poly)phasique contenant de l'eau, caractérisé en ce qu'il consiste essentiellement à soumettre la surface considérée à un traitement mécano-chimique, dans lequel on met en oeuvre une texturation de la surface, en présence d'une composition de traitement comprenant au moins un produit actif doué, notamment :

- d'une aptitude au greffage par chimisorption ou physisorption sur la surface au cours du traitement mécano-chimique,
- et d'une aptitude à conférer à la surface un comportement de frottement donné, vis-à-vis du milieu mono(ou poly)phasique contenant de l'eau.

2 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'aptitude du produit actif à conférer à la surface du (des) matériau(x) solide(s) un comportement de frottement donné, est déterminée par son affinité vis-à-vis de l'eau.

3 - Procédé selon la revendication 1 ou la revendication 2, caractérisé en ce que l'on choisit le produit actif parmi les composés suivants :

- amphiphiles choisis parmi les composés alkylés ou aralkylés convenablement fonctionnalisés,
- alcanes substitués ou non, linéaires ou ramifiés de préférence linéaires, et comportant de préférence plus de 12 atomes de carbone, les alcanes préférés étant les cires et/ou les paraffines ;
- ou leurs mélanges.

4 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que l'on effectue le traitement mécano-chimique d'abrasion, au moins en partie à l'aide d'au moins un abrasif contenu dans la composition de traitement.

5 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le traitement mécano-chimique est précédé d'au moins une étape de préparation de la topographie de la surface à traiter, de préférence au moins jusqu'à l'obtention d'une anisotropie topographique primaire, correspondant à un indice de LONGUET-HIGGINS supérieur ou égal à 1 et de préférence supérieur ou égal à 2.

6 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le traitement mécano-chimique est précédé d'au moins une étape de préparation de la topographie de la surface à traiter, de préférence jusqu'à l'ajustement du paramètre de "Skewness" S_{sk} à une valeur inférieure à 0 et du paramètre du "kurtosis" S_{ku} à une valeur comprise entre 1 et 20, de préférence entre 4 et 12.

7 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que le traitement mécano-chimique est précédé d'au moins une étape de traitement thermique.

8 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que, lors du traitement mécano-chimique, on réalise la texturation de telle sorte que la topographie de surface finale soit lacunaire, les lacunes ainsi créées constituant des réserves de produit actif.

9 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que le traitement de surface effectué vise à diminuer le coefficient de friction et à lubrifier ainsi la surface, d'un matériau sélectionné dans la liste suivante :

- * (co)polymères synthétiques, de préférence polyéthylène, polybutadiène, polyester, polyuréthane, résine époxy ;
- * papier ;
- * métaux.

10 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que les surfaces traitées sont celles des matériaux solides entrant dans la constitution des articles suivants :

- semelles de ski,
- coques d'engins nautiques,
- carlingues d'engins aéronautiques,
- carrosseries de véhicules roulants,
- papier,
- articles en caoutchouc tels que des gants (surfaces interne et/ou externe).

11 - Composition pour le traitement de surface de matériaux solides en

vue de l'ajustement du coefficient de frottement de cette surface, vis-à-vis d'un milieu mono(ou poly)phasique contenant de l'eau, caractérisée en ce qu'elle est destinée à être appliquée par traitement mécano-chimique d'abrasion et en ce qu'elle comporte :

- 5 - au moins un produit actif doué :
- ▶ d'une part, d'une aptitude au greffage par chimisorption ou physisorption sur la surface au cours du traitement mécano-chimique,
 - ▶ et d'autre part, d'une aptitude à conférer à la surface un
- 10 comportement de frottement donné, vis-à-vis du milieu mono(ou poly)phasique contenant de l'eau.
- éventuellement au moins un abrasif de sélectionné parmi les matériaux suivants : alumine, verre, silicates, carbures ou analogues.

15 12 - Composition selon la revendication 11, caractérisée en ce que le produit actif est choisi parmi les composés suivants :

- amphiphiles choisis parmi les composés alkylés ou aralkylés convenablement fonctionnalisés,
 - alcanes substitués ou non, linéaires ou ramifiés de préférence
- 20 linéaires, et comportant de préférence plus de 12 atomes de carbone, les alcanes préférés étant les cires et/ou les paraffines.
- ou leurs mélanges.

25 13 - Composition selon la revendication 12, caractérisée en ce qu'elle est destinée à être appliquée à une surface d'un matériau en polyester et/ou en polyuréthane et/ou en résine époxy et/ou en polyéthylène et en ce qu'elle comprend un mélange de cires et/ou, de paraffines de C₁₀ à C₅₀ et éventuellement au moins un amphiphile choisi de préférence parmi les composés fonctionnalisés et/ou les triglycérides.

FIG. 2

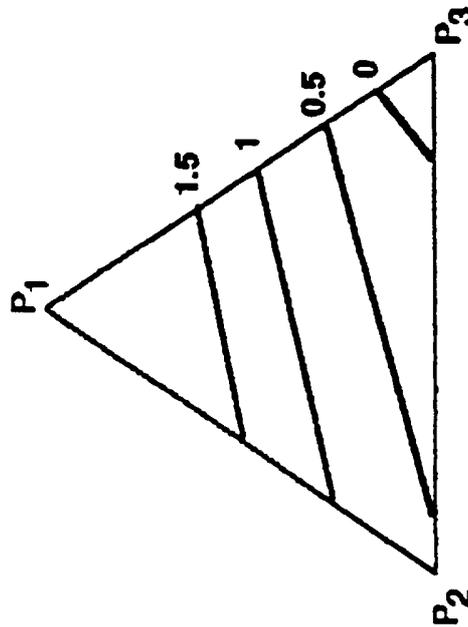
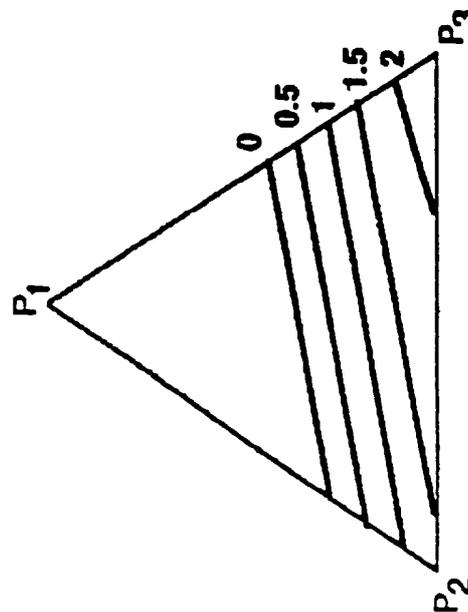


FIG. 1



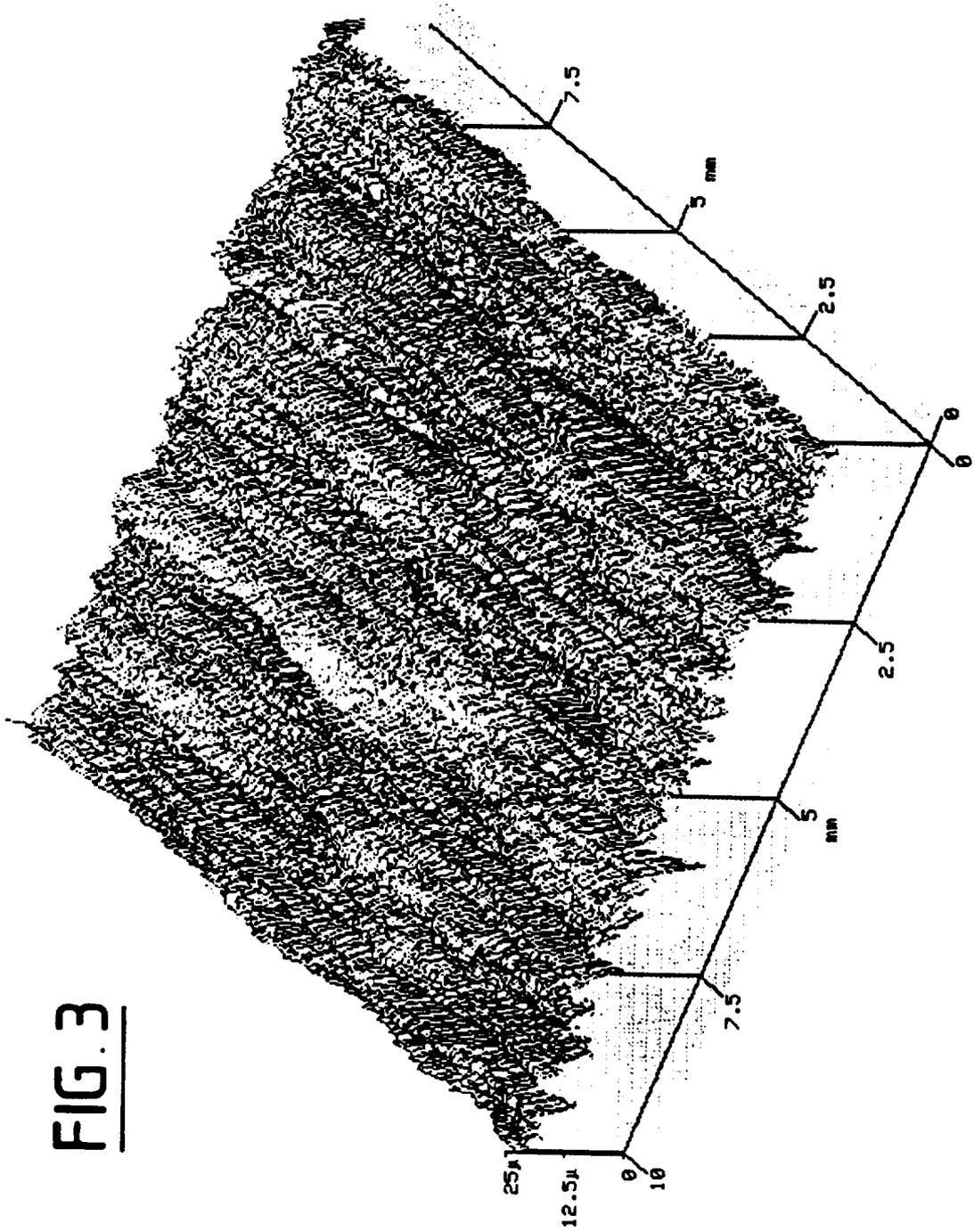


FIG. 3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. onal Application No
PCT/FR 95/00965

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 B05D1/18 C10M177/00 A63C5/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 B05D C10M A63C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP-A-0 497 189 (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL) 5 August 1992 see page 2, line 57 - line 58 see page 9, line 18 - line 27 see page 11, line 1 see page 19, line 43 see page 19, line 58 ---	1-3, 8-12
A	EP-A-0 501 298 (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL) 2 September 1992 see page 14, line 32 - line 41 ---	1
A	US-A-4 956 205 (YUJI ENOMOTO) 11 September 1990 see claim 1 ---	1
	-/--	

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

30 October 1995

Date of mailing of the international search report

07.11.95

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Hilgenga, K

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR 95/00965

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	FR-A-2 474 877 (FISCHER GESELLSCHAFT) 7 August 1981 see claim 1 ---	1
A	EP-A-0 444 752 (ENCHEM SYNTHESIS) 4 September 1991 see page 3, line 29 - line 35 ---	
A	WO-A-94 03281 (ECOLE CENTRALE DE LYON) 17 February 1994 ---	
A	US-A-5 141 656 (P.L. ROUNTREE) 25 August 1992 -----	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 95/00965

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-497189	05-08-92	JP-A- 7009608	13-01-95
		JP-A- 4239633	27-08-92
		JP-A- 4249146	04-09-92
		JP-B- 7086146	20-09-95
		JP-A- 4255343	10-09-92
		JP-A- 4359031	11-12-92
		EP-A- 0493747	08-07-92
		EP-A- 0629673	21-12-94
		JP-A- 4288349	13-10-92
		US-A- 5407709	18-04-95
		US-A- 5437894	01-08-95
		US-A- 5284707	08-02-94
		US-A- 5324566	28-06-94
EP-A-501298	02-09-92	JP-A- 6134916	17-05-94
		JP-A- 4327876	17-11-92
		JP-A- 4328311	17-11-92
		US-A- 5425989	20-06-95
US-A-4956205	11-09-90	JP-A- 1290577	22-11-89
		JP-C- 1813624	18-01-94
		JP-B- 5035701	27-05-93
FR-A-2474877	07-08-81	DE-A- 3102570	07-01-82
EP-A-444752	04-09-91	IT-B- 1241402	14-01-94
		JP-A- 4211621	03-08-92
		NO-B- 176355	12-12-94
		US-A- 5423994	13-06-95
		US-A- 5202041	13-04-93
WO-A-9403281	17-02-94	FR-A- 2694369	04-02-94
US-A-5141656	25-08-92	US-A- 5230815	27-07-93

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

D. de Internationale No
PCT/FR 95/00965

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 6 B05D1/18 C10M177/00 A63C5/12

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
CIB 6 B05D C10M A63C

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	EP-A-0 497 189 (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL) 5 Août 1992 voir page 2, ligne 57 - ligne 58 voir page 9, ligne 18 - ligne 27 voir page 11, ligne 1 voir page 19, ligne 43 voir page 19, ligne 58 ---	1-3,8-12
A	EP-A-0 501 298 (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL) 2 Septembre 1992 voir page 14, ligne 32 - ligne 41 ---	1
A	US-A-4 956 205 (YUJI ENOMOTO) 11 Septembre 1990 voir revendication 1 ---	1
	-/--	

Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- *T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- *X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- *Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- *&* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

30 Octobre 1995

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

07.11.95

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Hilgenga, K

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

De l'Organisation Mondiale de Propriété Industrielle
 PCT/FR 95/00965

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	FR-A-2 474 877 (FISCHER GESELLSCHAFT) 7 Août 1981 voir revendication 1 ---	1
A	EP-A-0 444 752 (ENCHEM SYNTHESIS) 4 Septembre 1991 voir page 3, ligne 29 - ligne 35 ---	
A	WO-A-94 03281 (ECOLE CENTRALE DE LYON) 17 Février 1994 ---	
A	US-A-5 141 656 (P.L. ROUNTREE) 25 Août 1992 -----	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Di de Internationale No

PCT/FR 95/00965

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP-A-497189	05-08-92	JP-A- 7009608	13-01-95
		JP-A- 4239633	27-08-92
		JP-A- 4249146	04-09-92
		JP-B- 7086146	20-09-95
		JP-A- 4255343	10-09-92
		JP-A- 4359031	11-12-92
		EP-A- 0493747	08-07-92
		EP-A- 0629673	21-12-94
		JP-A- 4288349	13-10-92
		US-A- 5407709	18-04-95
		US-A- 5437894	01-08-95
		US-A- 5284707	08-02-94
US-A- 5324566	28-06-94		
EP-A-501298	02-09-92	JP-A- 6134916	17-05-94
		JP-A- 4327876	17-11-92
		JP-A- 4328311	17-11-92
		US-A- 5425989	20-06-95
US-A-4956205	11-09-90	JP-A- 1290577	22-11-89
		JP-C- 1813624	18-01-94
		JP-B- 5035701	27-05-93
FR-A-2474877	07-08-81	DE-A- 3102570	07-01-82
EP-A-444752	04-09-91	IT-B- 1241402	14-01-94
		JP-A- 4211621	03-08-92
		NO-B- 176355	12-12-94
		US-A- 5423994	13-06-95
		US-A- 5202041	13-04-93
WO-A-9403281	17-02-94	FR-A- 2694369	04-02-94
US-A-5141656	25-08-92	US-A- 5230815	27-07-93