

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
—
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
—
PARIS
—

①1 N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 530 263

②1 N° d'enregistrement national :

83 11816

⑤1 Int Cl³ : C 10 M 7/04, 9/00.

①2

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 18 juillet 1983.

③0 Priorité JP, 19 juillet 1982, n° 57-125370.

④3 Date de la mise à disposition du public de la demande : BOPI « Brevets » n° 3 du 20 janvier 1984.

⑥0 Références à d'autres documents nationaux apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : Société dite : *CENTRAL GLASS CO., LTD.* — JP.

⑦2 Inventeur(s) : Kita Yasushi, Moroi Shirou, Sakanoue Akira et Nakano Hisaji.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : Z. Weinstein.

⑤4 Lubrifiant contenant un fluorure de graphite partiellement défluoré.

⑤7 L'invention concerne un lubrifiant qui comprend un fluorure de graphite partiellement défluoré.

Selon l'invention, il est obtenu par un procédé consistant à disperser un fluorure de graphite dans un milieu de dispersion pour obtenir une dispersion, à exposer la dispersion à un rayonnement électromagnétique pour effectuer une dégradation partielle du fluorure de graphite dans la dispersion afin que les atomes de fluor dans le fluorure de graphite soient partiellement retirés, et à séparer le fluorure de graphite partiellement dégradé résultant de la dispersion.

L'invention s'applique notamment à des lubrifiants à utiliser à de hautes températures.

FR 2 530 263 - A1

D

La présente invention se rapporte à un lubrifiant comprenant un fluorure de graphite partiellement défluoré. Plus particulièrement, elle concerne un lubrifiant contenant un fluorure de graphite partiellement défluoré que
5 l'on obtient par un procédé qui consiste à disperser un fluorure de graphite dans un milieu de dispersion et à exposer la dispersion résultante à un rayonnement électromagnétique pour effectuer une dégradation partielle du fluorure de graphite.

10 Les fluorures de graphite sont des substances pulvérulentes et solides et ils ont une faible énergie libre de surface, un faible coefficient de frottement et une longue résistance à l'usure sur de larges plages de température, pression et charge. Par ailleurs, les
15 fluorures de graphite sont thermiquement stables et ont une forte résistance aux produits chimiques. Du fait de leurs propriétés particulières, les fluorures de graphite sont très appréciés dans une large plage de domaines industriels pour leurs usages, par exemple comme matériaux
20 actifs dans des cellules électrochimiques, des lubrifiants, des agents anti-mouillants, des agents résistant aux taches et des matériaux hydrofuges et oléofuges. En particulier dans le domaine des lubrifiants, on sait que les fluorures de graphite sont des lubrifiants solides
25 supérieurs à de hautes températures, dans des atmosphères oxydantes, sous des charges lourdes et autres. Les divers essais montrent que les fluorures de graphite offrent généralement une lubrification appropriée dans des conditions où le graphite et le disulfure de molybdène
30 sont totalement non satisfaisants. On pense par conséquent que l'application des fluorures de graphite sera de plus en plus importante.

L'un des fluorures de graphite conventionnellement connus est le poly(monofluorure de carbone) de
35 formule $(CF)_n$. On sait bien que ce composé est très utile comme lubrifiant solide [voir par exemple J. Chem. Soc. Dalton pages 1268-1273 (1974)]. $(CF)_n$ peut être produit

par réaction d'un matériau de carbone amorphe, comme du coke de pétrole, avec du fluor à une température d'environ 200 à environ 450°C ou par réaction d'un matériau de carbone cristallin, comme des graphites naturels et artificiels, avec du fluor à une température de l'ordre de 500 à environ 630°C.

Un autre des fluorures de graphite conventionnellement connus est le poly(monofluorure dicarbonique) de formule $(C_2F)_n$. $(C_2F)_n$ a été trouvé par Watanabe et autres. $(C_2F)_n$ peut être produit à un rendement relativement élevé, et par conséquent à un prix relativement faible. Le nouveau fluorure de graphite $(C_2F)_n$ peut être obtenu, comme cela est décrit en détail dans la republication du brevet US N° 30 667, en chauffant un matériau de graphite à une température de 300 à 500°C dans une atmosphère de fluor gazeux sous 0,133 à 1,01 bars. Comme matériau de graphite à utiliser pour la production de $(C_2F)_n$, on peut mentionner un graphite naturel, un graphite artificiel, un graphite de fourneau de fonderie, un graphite pyrolytique et leurs mélanges. Le $(C_2F)_n$ résultant a une structure cristalline où une structure de couches est empilée avec un espace entre les couches d'environ 90 nm (tandis que la structure cristalline de $(CF)_n$ a un espace entre les couches d'environ 60 nm) pour former une structure de tassement et dans chaque couche, un atome sur deux de carbone est lié à un atome de fluor, ce qui est différent de $(CF)_n$ où chaque atome de carbone est lié à un atome de fluor. Cependant, chacun de $(CF)_n$ et $(C_2F)_n$ a des groupes CF_2 et CF_3 comme groupes périphériques aux extrémités de la couche du réseau hexagonal de carbone du produit. Par conséquent, lorsque la fluoration d'un graphite a été accomplie, les rapports molaires F/C du $(C_2F)_n$ et du $(CF)_n$ résultants dépassent respectivement 0,5 et 1,0. L'excès de fluor dû aux groupes périphériques CF_2 et CF_3 augmente tandis que la dimension des cristallites le long de l'axe a,b du cristal de fluorure graphite devient faible [voir J. Amer.

Chem. Soc., 101, 3832 (1979)] .

Comme cela est apparent à la lecture de ce qui précède, selon les conditions de réaction et la sorte ou cristallinité du matériau de carbone employé, on obtient
5 $(CF)_n$, $(C_2F)_n$ ou leur mélange, occasionnellement avec un matériau de carbone qui reste sans avoir réagi et qui est présent dans le produit lorsque la fluoration du matériau de carbone est arrêtée avant que l'on n'observe plus d'augmentation de poids du produit.

10 Comme cela est apparent à la lecture de ce qui précède, de même, la composition du fluorure de graphite à former par fluoration d'un matériau de carbone varie selon la température de la réaction et la sorte ou la cristallinité du matériau de carbone brut. On peut
15 produire $(CF)_n$ par réaction d'un matériau de carbone amorphe comme du coke de pétrole, avec du fluor à une température d'environ 200 à environ 450°C, et $(CF)_n$ ou un mélange riche en $(CF)_n$ de $(CF)_n$ et $(C_2F)_n$ peut être produit par réaction d'un matériau de carbone cristallin,
20 comme des graphites naturels et artificiels, avec du fluor à une température d'environ 500 à environ 630°C. La raison pour laquelle on entreprend la réaction de fluoration en dessous de 630°C est que la décomposition de $(CF)_n$ est favorisée au-delà de 630°C et qu'il n'y a
25 pas de matériau disponible pour le récipient réactionnel qui puisse résister à la corrosion du fluor à de si hautes températures. Des composés de formule $(CF)_n$ sont produits à diverses cristallinités et ceux ayant de fortes cristallinités sont des solides blancs. Par ailleurs, $(CF)_n$ ou
30 des mélanges riches en $(C_2F)_n$ de $(C_2F)_n$ et $(CF)_n$ peuvent être produits par réaction d'un matériau de carbone cristallin, comme des graphites naturels et artificiels, avec du fluor à une température d'environ 300 à environ 500°C. La couleur de $(C_2F)_n$ est noire dans les conditions
35 de sa formation et elle change du noir au gris au blanc avec son traitement thermique à une température élevée pouvant atteindre environ 600°C avec une augmentation de

la cristallinité. Lorsque l'on utilise un graphite naturel comme matière première, le fluorure de graphite produit résultant est $(CF)_n$ ou un mélange riche en $(CF)_n$ de $(CF)_n$ et $(C_2F)_n$ dans le cas où la fluoration est
5 entreprise à une température supérieure à environ $500^\circ C$ tandis que c'est $(C_2F)_n$ ou un mélange riche en $(C_2F)_n$ de $(C_2F)_n$ et $(CF)_n$ dans le cas où la fluoration est entreprise à une température jusqu'à environ $500^\circ C$.
D'autant plus élevée est la température d'autant plus
10 la teneur en $(CF)_n$ dans le produit est importante, tandis que si la température est plus faible, la teneur en $(C_2F)_n$ dans le produit est plus importante. La même chose s'applique également par rapport à un matériau de graphite artificiel à l'exception que la température limite n'est
15 pas de l'ordre de $500^\circ C$ mais d'environ $470^\circ C$.

La durée de la réaction n'est pas critique. Si l'on souhaite une fluoration complète d'un matériau de carbone, la réaction de fluoration peut être continuée jusqu'à ce que l'on ne reconnaisse plus d'augmentation de
20 poids du fluorure de graphite produit. Comme on l'a mentionné ci-dessus, selon les conditions de réaction et la sorte ou cristallinité du matériau de carbone employé, on obtient $(CF)_n$, $(C_2F)_n$ ou leur mélange, occasionnellement avec un matériau de carbone qui reste sans réagir et qui
25 est présent dans le produit lorsque la fluoration du matériau de carbone est arrêtée avant que l'on n'observe plus d'augmentation de poids du produit. Par conséquent, les fluorures de graphite sont occasionnellement représentés par la formule $(CF)_x$ où x est un nombre supérieur à zéro
30 mais inférieur à 1,3.

Comme on l'a mentionné ci-dessus, les fluorures de graphite sont très appréciés dans une large variété de domaines industriels du fait de leurs propriétés particulières. La faible énergie libre de surface des fluorures
35 de graphite qui est l'une des propriétés particulières peut cependant être désavantageuse dans certains cas, principalement parce que la faible énergie libre de surface

conduit naturellement à de fortes caractéristiques hydrofuges et oléofuges et par conséquent à une mauvaise compatibilité avec des matériaux à mélanger au fluorure de graphite pour préparer une composition de fluorure de graphite ayant des propriétés lubrifiantes supérieures. A titre d'exemple, lorsqu'un fluorure de graphite est ajouté à une matière plastique pour améliorer les propriétés de lubrification de la matière plastique afin d'atteindre une plus forte résistance à l'usure, la mauvaise compatibilité entre le fluorure de graphite et la matière plastique provoque une diminution de l'aptitude au moulage du mélange résultant et force également l'article en forme obtenu avec ce mélange à avoir une mauvaise résistance mécanique. Par ailleurs, lorsqu'un fluorure de graphite est mélangé à une huile de lubrification couramment connue pour préparer un lubrifiant liquide, la mauvaise compatibilité entre le fluorure de graphite et l'huile de lubrification provoque une diminution de la dispersibilité du fluorure de graphite dans l'huile, provoquant ainsi un dépôt défavorable du fluorure de graphite dans le lubrifiant liquide. Par conséquent, il y a une demande continue, dans la technique, pour un lubrifiant comprenant un fluorure de graphite ne présentant pas les inconvénients ci-dessus et présentant d'excellentes propriétés lubrifiantes.

Des recherches intensives ont été entreprises pour modifier le fluorure de graphite de façon à pouvoir éviter les inconvénients ci-dessus. Par suite, on a trouvé de façon inattendue qu'un fluorure de graphite ayant de meilleures propriétés de lubrification pouvait être obtenu simplement par un procédé consistant à disperser un fluorure de graphite dans un milieu de dispersion et à exposer la dispersion résultante à un rayonnement électromagnétique pour effectuer une dégradation partielle du fluorure de graphite dans la dispersion, et que le fluorure de graphite ainsi partiellement dégradé était excellent par sa compatibilité avec une matière plastique, une huile de lubrification et d'autres matières et par

conséquent, permettait à la composition ultime d'avoir d'excellentes propriétés de lubrification, en comparaison au fluorure de graphite n'ayant pas été soumis au procédé ci-dessus noté. La présente invention est basée sur ces
5 nouvelles découvertes.

La présente invention a par conséquent pour objet un lubrifiant qui comprend un fluorure de graphite, qui est non seulement excellent par ses propriétés de lubrification mais a également une meilleure compatibilité
10 avec une matière plastique, une huile de lubrification et d'autres matériaux et qui par conséquent permet à la composition ultime d'avoir d'excellentes propriétés de lubrification, en comparaison au fluorure de graphite conventionnel. Les objets ci-dessus et d'autres encore
15 deviendront mieux apparents à la lecture de la description qui va suivre.

Selon la présente invention, on prévoit un lubrifiant qui comprend un fluorure de graphite partiellement défluoré que l'on obtient par un procédé consistant
20 à disperser un fluorure de graphite dans un milieu de dispersion pour obtenir une dispersion, à exposer la dispersion à un rayonnement électromagnétique pour effectuer une dégradation partielle du fluorure de graphite dans la dispersion afin que les atomes de fluor dans le
25 fluorure de graphite soient partiellement retirés, et à séparer le fluorure de graphite partiellement dégradé résultant, de la dispersion.

Dans la préparation du fluorure de graphite partiellement défluoré selon la présente invention, le
30 fluorure de graphite comme matière première est dispersé dans un milieu de dispersion, de préférence sous agitation, avant exposition à un rayonnement électromagnétique.

Comme matière première appropriée de fluorure de graphite, on peut mentionner $(CF)_n$, $(C_2F)_n$, et leurs
35 mélanges. Par ailleurs, on peut également avantageusement employer, dans la présente invention, $(CF)_n$, $(C_2F)_n$ ou leur mélange avec un matériau de carbone qui reste sans

réagir.

Le diamètre des particules du fluorure de graphite comme matière première à employer dans la présente invention n'est pas critique. Cependant, généralement, on préfère
5 un fluorure de graphite ayant un diamètre des particules de 0,01 à 100 microns.

Dans la préparation du fluorure de graphite partiellement défluoré de la présente invention, l'exposition de la dispersion à un rayonnement électromagnétique
10 est usuellement entreprise au point que le fluorure de graphite présente un degré de dégradation de 0,01 à 50%. Le degré de dégradation utilisé ici est défini par

$$15 \quad \frac{X_1 - X_2}{X_1} \times 100 (\%) \quad \text{où } X_1 \text{ représente la quantité}$$

d'atomes de fluor contenus dans le fluorure de graphite avant exposition et X_2 représente la quantité d'atomes de fluor contenus dans le fluorure de graphite après exposition. Le procédé pour mesurer la quantité d'atomes
20 de fluor sera décrit ci-après. Quand le degré de dégradation du fluorure de graphite est inférieur à 0,01%, l'amélioration du fluorure de graphite par exposition à un rayonnement électromagnétique est insuffisante. Quand le degré de dégradation du fluorure de graphite dépasse 50%, il faut
25 de façon néfaste, de plus longues périodes de temps pour atteindre la dégradation souhaitée.

Par ailleurs, le fluorure de graphite ayant un degré élevé de dégradation de plus de 50% peut présenter de mauvaises propriétés de lubrification. Il est préférable
30 que l'exposition de la dispersion à un rayonnement électromagnétique soit entreprise au point que le fluorure de graphite présente un degré de dégradation de 0,1 à 10%.

La longueur d'onde du rayonnement électromagnétique à employer dans la préparation du fluorure de
35 graphite partiellement défluoré n'est pas critique, si elle est dans la plage de longueurs d'onde de ce qui est généralement appelé "rayonnement électromagnétique ",

environ de 10^{-17} à 10^5 cm. Du point de vue dégradation efficace du fluorure de graphite cependant, on préfère un rayonnement électromagnétique ayant une longueur d'onde plus faible que 10^{-4} cm. Par ailleurs, du point de vue effet sur la santé de l'être humain, on préfère un rayonnement électromagnétique ayant une longueur d'onde plus importante que 10^{-7} cm. Par conséquent, les rayonnements électromagnétiques préférés à employer dans la présente invention sont les lumières visibles, les rayons ultraviolets et les rayons X qui ont une longueur d'onde de 10^{-4} à 10^{-7} cm. L'intensité du rayonnement électromagnétique et la durée de l'exposition au rayonnement électromagnétique ne sont pas critiques si elles sont suffisantes pour atteindre le degré ci-dessus mentionné de dégradation. D'autant plus importante est l'intensité du rayonnement, d'autant plus court est le temps d'exposition au rayonnement électromagnétique. L'intensité du rayonnement et la durée de l'exposition au rayonnement électromagnétique peuvent être modifiées selon la nécessité.

Le fluorure de graphite partiellement défluoré ayant un degré prédéterminé de dégradation en termes d'une

valeur de $\frac{X_1 - X_2}{X_1} \times 100(\%)$ où X_1 et X_2 sont tels

que définis ci-dessus peut être obtenu en arrêtant l'exposition au rayonnement électromagnétique en un stade approprié qui est connu en se référant à la relation précédemment obtenue entre les conditions d'exposition, comme l'intensité du rayonnement électromagnétique, la durée de l'exposition et la sorte du milieu de dispersion ainsi que le degré résultant de dégradation. Pour obtenir, au préalable, la relation entre les conditions d'exposition et le degré résultant de dégradation, une portion de la dispersion peut être prélevée en divers stades de l'exposition, filtrée, lavée avec le solvant employé comme milieu de dispersion ou employé pour préparer le milieu de dispersion et séchée sous vide à une température de

50 à 70°C. Alors, l'échantillon résultant est soumis à la mesure de la teneur en fluor comme on le décrira ci-après. De la teneur en fluor, le degré de dégradation tel que défini ci-dessus peut être calculé en ce stade
5 l'exposition. D'une façon décrite ci-dessus, on obtient facilement la relation entre les conditions d'exposition et le degré résultant de dégradation.

Le milieu de dispersion dans lequel la matière première de fluorure de graphite est dispersée dans la
10 présente invention n'est pas critique, et tous ceux qui peuvent mouiller le fluorure de graphite sont avantageusement employés. Comme milieu approprié de dispersion, on peut mentionner un solvant organique, comme l'éthanol, l'hexane et l'acétone et un agent tensio-actif contenant
15 de l'eau comme des polyoxyéthylène alkyl esters et des esters d'acide gras de sorbitan . Par ailleurs, comme milieu approprié de dispersion, on peut mentionner une solution aqueuse d'un alcali comme de la potasse et de la soude. La solution alcaline aqueuse peut être préférée
20 parce qu'elle augmente généralement l'allure de dégradation du fluorure de graphite. Il est préférable que la solution alcaline aqueuse à employer comme milieu de dispersion dans la présente invention contienne de 0,1 à 30 parties en poids d'alcali pour 100 parties en poids de la solution.
25 De plus encore, comme milieu approprié de dispersion, on peut mentionner un gaz alcalin comme du gaz ammoniac.

Quand la dispersion du fluorure de graphite est exposée à un rayonnement électromagnétique dans la
30 préparation du fluorure de graphite partiellement défluoré selon la présente invention, la dégradation du fluorure de graphite a d'abord lieu sur la partie de surface de chaque particule de fluorure de graphite puis avance efficacement vers la partie interne de la particule
jusqu'à une étendue telle que le degré de dégradation soit d'en-
35 - viron 50% . Le phénomène de dégradation qui se produit du fait du rayonnement électromagnétique dans la présente invention n'a pas encore été totalement élucidé. Ce qui

a été élucidé à cette date est comme suit. Par cette dégradation, les atomes de fluor sont partiellement retirés du fluorure de graphite tandis qu'aucun atome de carbone n'est enlevé. Les atomes de fluor retirés du fluorure de graphite dans un milieu aqueux sont reconnus comme étant des anions F^- , tandis que ceux retirés dans un milieu d'alcool sont reconnus comme étant HF, provoquant une oxydation d'une partie de l'alcool en un aldéhyde ou une cétone. Par ailleurs, la pyrolyse d'un fluorure de graphite ne peut atteindre le même effet que celui atteint par la dégradation partielle du fluorure de graphite selon la présente invention.

Après exposition au rayonnement électromagnétique pour effectuer une dégradation partielle du fluorure de graphite dans la dispersion afin que les atomes de fluor dans le fluorure de graphite soient partiellement retirés, le fluorure de graphite partiellement dégradé résultant peut être séparé de la dispersion selon les processus habituels généralement employés pour la séparation d'un solide et d'un liquide, comme une filtration, une centrifugation ou analogue.

Comme dans le cas du graphite conventionnel ou du disulfure de molybdène (MoS_2), le fluorure de graphite partiellement défluoré ainsi obtenu peut être utilisé tel quel, en tant que lubrifiant solide ou bien il peut être mélangé à une résine, une huile, une graisse et/ou un autre matériau pour préparer un lubrifiant sous une forme de composition. En comparaison aux lubrifiants conventionnels, le fluorure de graphite partiellement défluoré est non seulement excellent par ses propriétés de lubrification mais il a également d'excellentes compatibilités avec des résines comme des résines phénoliques, des polyimides, des polyamides, du polyéthylène, du polyméthyl méthacrylate et des fluoropolymères; des huiles de pétrole comme les huiles paraffiniques et les huiles naphéniques; des huiles sans pétrole comme les huiles de silicone et les huiles fluoro; et des graisses comme des graisses d'huile

minérale et des graisses de silicone. Les excellentes compatibilités du fluorure de graphite partiellement défluoré sont efficaces pour empêcher le dépôt défavorable du fluorure de graphite dans une composition liquide de
5 lubrification comme on l'a mentionné ci-dessus. Par ailleurs, les excellentes compatibilités conduisent avantageusement à une amélioration de l'aptitude au moulage de toute composition de résine contenant du fluorure de graphite, et par conséquent permet à la
10 composition finale de présenter d'excellentes propriétés de lubrification.

Etant donné les avantages ci-dessus décrits, le nouveau lubrifiant comprenant le fluorure de graphite partiellement défluoré selon la présente invention est
15 commercialement valable.

La présente invention sera maintenant décrite en plus de détail en se référant aux exemples qui suivent, qui, en aucun cas, ne doivent en limiter le cadre.

Dans les exemples qui suivent, la teneur en
20 fluor du fluorure de graphite et les propriétés de lubrification, c'est-à-dire le coefficient de frottement par rapport au fluorure de graphite et le taux d'usure spécifique par rapport à la composition de résine comprenant le fluorure de graphite, ont été déterminés
25 selon les méthodes qui suivent.

1. Teneur en fluor dans le fluorure de graphite

On a pesé 100 mg d'un échantillon de fluorure de graphite et on l'a mélangé de façon homogène à un agent de fusion consistant en 2,5 g de carbonate de potassium
30 et 2,5 g de carbonate de sodium dans un creuset en platine. On a placé le creuset dans un four électrique et on a chauffé à 700-750°C pour obtenir un produit fondu. Le creuset a été sorti et refroidi à la température ambiante. Le produit fondu a été dissous dans une quantité
35 prédéterminée d'eau distillée pour obtenir une solution aqueuse. On a retiré, à la pipette, de la solution, une portion prédéterminée, et le pH de la portion a été

ajusté à 3,4. Une titration au moyen d'un appareil de titration auto-photométrique a été entreprise avec une solution standard de nitrate de thorium en utilisant une solution de rouge S Alizarine comme indicateur.

5 2. Coefficient de frottement du fluorure de graphite

Une portion du fluorure de graphite pulvérulent à tester a été appliquée, en utilisant une peau de daim, sur la surface externe d'un cylindre ayant un diamètre interne de 10 mm et un diamètre externe de 20 mm, fait
10 en un acier au carbone pour l'architecture des machines de qualité S45C selon les normes industrielles japonaises. L'échantillon d'essai résultant a été monté sur l'appareil d'essai d'abrasion EFM-III EN (dénomination commerciale d'un appareil d'essai d'abrasion fabriqué et vendu par
15 Toyo Baldwin Co., Ltd, Japon), et on a mesuré le coefficient de frottement du fluorure de graphite sous une charge de 49 N.

3. Taux d'usure spécifique d'une composition
comprenant une résine phénolique et du
20 fluorure de graphite

On a mélangé, au moyen d'un mélangeur à ruban pour obtenir un mélange pulvérulent, 85 parties en poids de Nationallite CN-3611 (dénomination commerciale d'une résine phénolique fabriquée et vendue par Matsushita
25 Electric Works, Ltd, Japon) et 15 parties en poids du fluorure de graphite à tester. Le mélange pulvérulent a encore été mélangé pendant 1 heure tout en chauffant à un taux d'élévation de température de 2°C/mn. On a fait passer deux fois le mélange résultant à travers un
30 laminoir chauffé à 130°C, on a refroidi à la température ambiante et on a broyé avec un broyeur à granules d'un diamètre de moins de 1 mm. On a placé une partie des granules dans une matrice chauffée à 110°C et on a chauffé à 190°C tandis que l'on appliquait une pression de
35 200 bars, avec ensuite refroidissement à la température ambiante pour obtenir un échantillon cylindrique ayant un diamètre interne de 10 mm et un diamètre externe de

20 mm. L'échantillon cylindrique ainsi obtenu a été soumis à la mesure du taux d'usure spécifique, par rapport à l'acier au chrome à forte teneur en carbone de qualité SUJ 2 selon les normes industrielles japonaises, au moyen de l'appareil d'essai d'abrasion ci-dessus mentionné où l'on a employé une charge de 30 N et la longueur de la course était de 500 m. Le taux d'usure spécifique (W) est défini par la formule qui suit :

$$10 \quad W \text{ (mm}^3\text{/km.N)} = \frac{V}{L \times P}$$

où W représente la perte mesurée par abrasion (mm³), L représente la longueur de la course (km) et P représente la charge (N).

15 EXEMPLE 1

Un dispositif de réaction photochimique (UVL-400HA fabriqué et vendu par Rikoh Kagaku Sangyo K.K. , Japon), équipé d'une lampe à mercure à haute pression de 400 W (longueurs d'onde des rayonnements émis : 31260-31320 nm, 36500-36630 nm, 40470-40580 nm, 54610 nm et 57700-57910 nm) a été employé.

On a introduit, dans le dispositif ci-dessus mentionné, 1,0 litre de cyclohexane comme milieu de dispersion et 100 g d'un fluorure de graphite (teneur en fluor 62,69% en poids, rapport F/C 1,06, diamètre moyen des particules 14 μ) consistant essentiellement en (CF)_n comme matière première, et tout en agitant et en refroidissant, on a exposé au rayonnement de la lampe à mercure pendant 3 heures. Après exposition, le fluorure de graphite a été enlevé par filtration, lavé avec du cyclohexane distillé et séché. La teneur en fluor dans le fluorure de graphite résultant en mesurant selon la méthode ci-dessus décrite était de 62,23% en poids. Le degré de dégradation et le rapport de F/C calculés à partir de la teneur mesurée en fluor étaient respectivement de 0,73% et 1,04.

Le fluorure de graphite partiellement défluoré et le fluorure de graphite non traité ont chacun été

soumis aux mesures ci-dessus décrites du coefficient de frottement et du taux d'usure spécifique. Les résultats sont indiqués sur les tableaux 1 et 2.

5 Comme cela est apparent sur les tableaux 1 et 2, le fluorure de graphite partiellement défluoré résultant est excellent par ses propriétés de lubrification en comparaison au fluorure de graphite non traité.

EXEMPLE 2

10 On a répété sensiblement les mêmes processus que ceux décrits à l'exemple 1 à l'exception que l'exposition au rayonnement a été entreprise pendant 24 heures.

15 La teneur en fluor mesurée du fluorure de graphite résultant était de 61,12% en poids. Le degré de dégradation et le rapport de F/C calculés à partir de la teneur mesurée en fluor étaient respectivement de 2,5% et 0,99. Le fluorure de graphite partiellement défluoré a été soumis aux mesures ci-dessus décrites du coefficient de frottement et du taux d'usure spécifique. Les résultats sont indiqués au tableau 1 et au tableau 2. Comme cela
20 est apparent sur le tableau 1 et le tableau 2, le fluorure de graphite ainsi obtenu est excellent par ses propriétés de lubrification en comparaison au fluorure de graphite non traité.

EXEMPLE 3

25 En extérieur, sous un ciel clair, on a placé dans un ballon en verre 1,0 litre d'un milieu de dispersion fait en ajoutant 5% en poids de potasse à 50% en volume d'éthanol et 50% en volume d'eau et 100 g d'un fluorure de graphite (teneur en fluor 51,55% en poids, rapport F/C
30 0,67, diamètre moyen des particules 20μ) consistant essentiellement en $(C_2F)_n$ et on a exposé à la lumière du soleil pendant 3 heures tout en agitant. Après exposition à la lumière du soleil, le fluorure de graphite a été enlevé par filtration et séché. La teneur mesurée en fluor
35 dans le fluorure de graphite résultant était de 51,33% en poids. Le degré de dégradation et le rapport de F/C calculés à partir de la teneur mesurée en fluor étaient

respectivement de 0,43% et 0,67.

Le fluorure de graphite partiellement défluoré ainsi obtenu et le fluorure de graphite non traité ont chacun été soumis aux mesures ci-dessus du coefficient de frottement et du taux d'usure spécifique. Les résultats sont indiqués au tableau 1 et au tableau 2.

Comme cela est apparent par le tableau 1 et le tableau 2, le fluorure de graphite partiellement défluoré résultant est excellent par ses propriétés de lubrification en comparaison au fluorure de graphite non traité.

TABLEAU 1

Coefficient de frottement du fluorure de graphite

	Fluorure de graphite	Coefficient de frottement
Exemple 1	$(CF)_n$ partiellement défluoré	0,08
Exemple 2	$(CF)_n$ partiellement défluoré	0,09
Témoin	Matière première $(CF)_n$ pour exemples 1 & 2	0,13
Exemple 3	$(C_2F)_n$ partiellement défluoré	0,06
Témoin	Matière première $(C_2F)_n$ pour exemple 3	0,08

TABLEAU 2

Taux d'usure spécifique de la composition de résine phénolique et de fluorure de graphite

	Sorte de fluorure de graphite incorporé dans la composition	Taux d'usure spécifique (mm ³ /km.N)
Exemple 1	(CF) _n partiellement défluoré	0,189
Exemple 2	(CF) _n partiellement défluoré	0,164
Témoin	Matière première (CF) _n pour exemples 1 & 2	0,265
Exemple 3	(C ₂ F) _n partiellement défluoré	0,11
Témoin	Matière première (C ₂ F) _n pour exemple 3	0,151

R E V E N D I C A T I O N S

1.- Lubrifiant comprenant un fluorure de graphite partiellement défluoré, caractérisé en ce qu'il est obtenu par un procédé consistant à disperser un fluorure de graphite dans un milieu de dispersion pour obtenir une dispersion, à exposer la dispersion à un rayonnement électromagnétique pour effectuer une dégradation partielle du fluorure de graphite dans la dispersion afin que les atomes de fluor dans le fluorure de graphite soit partiellement retirés et à séparer le fluorure de graphite partiellement dégradé résultant, de la dispersion.

2.- Lubrifiant selon la revendication 1, caractérisé en ce que le fluorure de graphite est un élément choisi dans le groupe consistant en poly(mono-fluorure de carbone), poly(monofluorure dicarbonique) et leurs mélanges.

3.- Lubrifiant selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'exposition de la dispersion est entreprise au point que le fluorure de graphite dans la dispersion présente un degré de dégradation de 0,01 à 50% , ledit degré de dégradation étant défini par

$$\frac{X_1 - X_2}{X_1} \times 100 (\%) \quad \text{où } X_1 \text{ représente la quantité d'atomes}$$

de fluor contenus dans le fluorure de graphite avant exposition et X_2 représente la quantité d'atomes de fluor contenus dans le fluorure de graphite après exposition.

4.- Lubrifiant selon la revendication 3, caractérisé en ce que l'exposition de la dispersion est entreprise au point que le fluorure de graphite dans la dispersion présente un degré de dégradation de 0,1 à 10%.

5.- Lubrifiant selon la revendication 1, caractérisé en ce que le fluorure de graphite a un diamètre des particules de 0,01 à 100 microns.

6.- Lubrifiant selon la revendication 1, caractérisé en ce que le rayonnement électromagnétique a une longueur d'onde 10^{-4} à 10^{-7} cm.

5 7.- Lubrifiant selon la revendication 1, caractérisé en ce que le milieu de dispersion est un solvant organique, un agent tensio-actif contenant de l'eau, une solution alcaline aqueuse ou un gaz alcalin.

8.- Lubrifiant selon la revendication 7, caractérisé en ce que le solvant organique est de l'éthanol
10 ou de l'acétone.

9.- Lubrifiant selon la revendication 7, caractérisé en ce que la solution alcaline aqueuse est une solution aqueuse de soude ou de potasse.

10.- Lubrifiant selon la revendication 7, caractérisé en ce que le gaz alcalin est du gaz ammoniac.
15

11.- Lubrifiant selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il comprend de plus au moins un élément choisi dans le groupe consistant en une résine, une huile et une graisse.

20 12.- Lubrifiant selon la revendication 11, caractérisé en ce que la résine est un élément choisi dans le groupe consistant en résines phénoliques, polyimides, polyamides, polyéthylène, polyméthyl méthacrylate et fluoropolymères.

25 13.- Lubrifiant selon la revendication 11, caractérisé en ce que l'huile est une huile de pétrole choisie parmi des huiles paraffiniques et des huiles naphthéniques ou bien une huile sans pétrole choisie parmi des huiles de silicone et des huiles fluoro.

30 14.- Lubrifiant selon la revendication 11, caractérisé en ce que la graisse est une graisse d'huile minérale ou une graisse de silicone.