

12) **DEMANDE DE BREVET D'INVENTION**

A1

22) Date de dépôt : 29 mars 1985.

30) Priorité :

43) Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOPI « Brevets » n° 40 du 3 octobre 1986.

60) Références à d'autres documents nationaux appa-
rentés :

71) Demandeur(s) : *Société ATOCHEM.* — FR.

72) Inventeur(s) : Jacques Boutillier, Georges Dehay, Noëlle
Forichon et Roland Leroux.

73) Titulaire(s) :

74) Mandataire(s) : Remy Hébert.

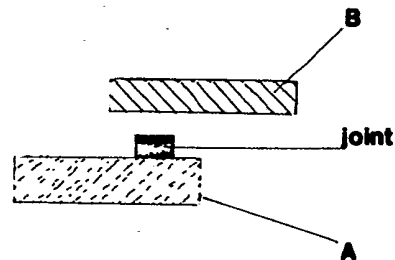
54) Procédé d'assemblage de surfaces par application d'un joint en polyuréthane ou en polyétheramide, fusion superficielle de ce joint et refroidissement.

57) Procédé d'assemblage par jointurage de deux surfaces, A et B, ces surfaces étant en matières diverses telles que verre, matières plastiques, métal... consistant à :

a. appliquer sur la surface A un joint, ayant la forme d'un ruban en matière thermoplastique, constituée essentiellement d'un polymère choisi dans le groupe comprenant les polyuréthanes thermoplastiques, les polyétheramides ou les mélanges de ces deux polymères;

b. mettre en regard, par son joint, la surface A avec la surface B;

c. réaliser l'assemblage par fusion de la couche superficielle du joint qui est en regard de la surface B, mise en contact et refroidissement sous légère pression.



5 Le procédé qui fait l'objet de la présente invention intéresse l'industrie des objets ou des structures réalisées par assemblage, au moyen de joints, d'éléments de matériaux divers.

Ces objets et ces structures peuvent être, par exemple,

- des châssis de fenêtres constitués de cadres métalliques et de vitres qui viennent s'y insérer,
- 10 - des serres agricoles constituées d'une armature métallique et de panneaux transparents en verre ou en matière plastique,
- des vitrages isolants constitués de deux vitres réunies par des joints qui les maintiennent parallèles à elles-mêmes,
- des carrosseries de voitures constituées de tôles, métalliques ou
15 en matériaux composites, dans lesquelles viennent s'insérer des pare-brises ou des vitrages,

etc...

La réalisation de tels objets et structures exige des manipulations nombreuses et variées :

- 20 - le joint des châssis de fenêtres est constitué de mastic qu'il faut appliquer à la main ;
- quand il s'agit de pare-brises ou de vitrages de voitures, il faut les munir de joints, ce qui est réalisé :

25 soit, par montage à la main quand ces joints sont en caoutchouc, soit, par surmoulage par injection quand ils sont en polychlorure de vinyle (brevet U.S. n° 4 072 340) ce qui oblige à enduire préalablement la surface vitrée d'un primaire,

30 soit, par moulage par injection-réaction quand ils sont en polyuréthanes issus de la réaction de deux liquides (demande de brevet France n° 84 05097),

35 mais, dans tous les cas, il faudra les mettre en place dans la carrosserie après avoir enduit ces joints de colle, sans perdre de vue que, très souvent, il faudra procéder à un traitement spécial des surfaces du vitrage et de la carrosserie qui seront en contact avec la colle.

La présente invention se propose de simplifier ces opérations d'assemblage et, par suite, d'en réduire le coût.

Le procédé que nous revendiquons consiste à assembler par

jointurage deux surfaces en matières diverses en pratiquant les opérations suivantes :

a) sur une des surfaces que nous appellerons A, on applique un joint ayant la forme d'un ruban en matière thermoplastique constituée, soit, d'un polyuréthane thermoplastique, soit, d'un polyétheramide, soit du mélange de ces deux matières thermoplastiques,

b) la surface A, munie de son joint, est mise en regard de l'autre surface avec laquelle elle doit être assemblée, surface que nous appellerons B,

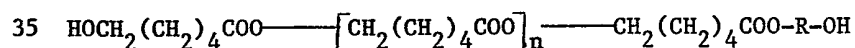
c) on fonce superficiellement le joint à l'endroit où il est en regard de la surface B, l'applique contre B et laisse refroidir sous légère pression.

Les "surfaces" peuvent être de formes et de natures très variées : ce peuvent être des plaques, planes ou galbées, de verre, ordinaire ou trempé, feuilleté, durci, émaillé, métallisé... des plaques de polycarbonate, de polyméthacrylate de méthyle, des panneaux de bois ou de contre plaqué, des tôles d'aluminium, traitées ou non, d'acier, de tôle galvanisée ou non, etc...

Pour des raisons de simplification, nous avons appelé "A" la surface qui reçoit le joint et "B" celle qui va être assemblée avec A mais cela ne veut pas dire que l'invention ne s'applique qu'à des assemblages de surfaces de matières différentes ; on assemblera des plaques de tôle avec des plaques de tôle et des plaques de polycarbonate avec des plaques de polycarbonate, etc...

Par le terme "polyuréthane", nous entendons tous les polyuréthanes thermoplastiques, susceptibles d'être injectés ou extrudés ; conviennent plus particulièrement pour la mise en oeuvre de l'invention, du fait de leur facilité de mise en oeuvre, de leurs propriétés élastomériques et de leur adhérence sur de nombreuses surfaces, les polyuréthanes revendiqués par le brevet belge n° 74 3047, résultant de la réaction des composés suivants :

(a) une polycaprolactone de poids moléculaire compris entre environ 500 et environ 2000 et répondant à la structure suivante :



dans laquelle n est un nombre entier compris entre environ 2 et environ 15 et R est une chaîne hydrocarbonée aliphatique ayant jusqu'à 8 atomes de carbone ; (b) un alpha, oméga-alkylène-glycol de

2 à 6 atomes de carbone et (c) du 4,4'-diphénylméthane diisocyanate ou du 4,4'-dicyclohexylméthane diisocyanate, le rapport entre les équivalents des groupes NCO et les équivalents des groupes hydroxyles étant pratiquement égal à 1.

Par le terme "polyétheramide", nous entendons aussi bien les polyétheramides statistiques (c'est-à-dire formés par l'enchaînement aléatoire des divers constituants monomères) que les polyétheramides séquencés, c'est-à-dire formés de blocs présentant une certaine longueur de chaîne de leurs divers constituants.

Les polyétheramides séquencés résultent de la copolycondensation de séquences polyamides à extrémités réactives avec des séquences polyéthers à extrémités réactives, telles que, entre autres :

- 1°/ Séquences polyamides à bouts de chaînes diamines avec des séquences polyoxyalkylènes à bouts de chaînes dicarboxyliques ;
- 2°/ Séquences polyamides à bouts de chaînes dicarboxyliques avec des séquences polyoxyalkylènes à bouts de chaînes diamines obtenues par cyanoéthylation et hydrogénation de polyétherdiols.
- 3°/ Séquences polyamides à bouts de chaînes dicarboxyliques avec des séquences polyoxyalkylènes alpha-oméga-dihydroxylées aliphatiques ou polyétherdiols, les polyétheramides obtenus étant, dans ce cas particulier, des polyétheresteramides.

La composition et la fabrication de tels polyétheresteramides séquencés ont été décrites dans les brevets français n°7418913 et 7726678 au nom de la demanderesse dont le contenu s'ajoute à la présente description.

Conviennent particulièrement bien pour la mise en oeuvre de la présente invention les polyétheresteramides séquencés, obtenus par polycondensation de séquences polyamides 11 ou 12 dicarboxyliques de poids moléculaire compris entre 300 et 15.000, avec des séquences de polyoxytétraméthylène glycol de poids moléculaire compris entre 100 et 6.000, à raison de 95 à 15% en poids de séquences polyamides pour 5 à 85% en poids de polyoxytétraméthylène glycol.

Ces polyétheramides et polyuréthanes peuvent être additionnés d'un ou plusieurs composés tels que :

- paraffine 50-52 de la Société Française TOTAL -
- cires de polyéthylène vendues par la Société Américaine ALLIED

- CHEMICAL sous la dénomination commerciale A-C 8 ou A-C 629 -
- ester de colophane vendu par la Société HERCULES sous la dénomination FORAL 85 -
 - 5 - résines terpène-phénol telles que, par exemple, le DERTOPHENE T de la Société DRT ou le NIREZ V-2150 de la Société REICHHOLD -
 - résines de pétrole alkyl-aromatiques telles, par exemple, que l'HERCURES AR 100 de HERCULES -
 - copolymères éthylène-acétate de vinyle tels, par exemple, que
 - 10 l'ELVAX 220 de la Société du PONT de NEMOURS -
 - des résines tackifiantes dérivées de la colophane, dimérisée et estérifiée à la pentaérythrite, comme, par exemple la DERTOPOLINE MDP vendue par la Société DRT -
 - des élastomères triséquencés, à base de styrène et d'isoprène ou
 - 15 de butadiène, vendus par la société SHELL sous la dénomination CARIFLEX -
 - les élastomères obtenus par copolymérisation de l'isobutylène avec un peu d'isoprène et vendus par la Société ESSO sous la dénomination ESSO BUTYL, ou ceux obtenus par polymérisation de l'isobutylène et
 - 20 vendus par cette même Société sous le nom de VISTANEX.

Certaines de ces compositions ont déjà été décrites dans les demandes de brevets au nom de la demanderesse France n° 81 00035 et 84 15845 dont le contenu vient s'ajouter à la présente description.

Ces polyuréthanes, polyétheramides ou leurs mélanges peuvent

25 également être additonnés de 0,5 à 5 pour cent en poids d'agents de couplage qui permettront, dans certaines cas, d'améliorer leur adhésion sur les surfaces A et B ; citons, plus particulièrement, les agents de couplage du type silane tels les :

gamma-chloropropyl-méthoxysilane, le vinyl-trichlorosilane, le

30 vinyl-triéthoxysilane, le vinyl-tris(bêta-méthoxyéthoxy)-silane, le gamma-méthacryloxypropyl-triméthoxysilane, le bêta-(3,4-époxy-cyclohexyl)éthyl-triméthoxysilane, le gamma-glycidoxypropyl-triméthoxysilane, le vinyl-triacétoxysilane, le gamma-mercaptopropyl-triméthoxysilane, le gamma-aminopropyl-triéthoxysilane, le N-bêta-

35 (aminoéthyl)-gamma-aminopropyl-triméthoxysilane et les composés similaires.

Ils peuvent être également additionnés de charges minérales ou organiques de manière à améliorer certaines propriétés du joint

telles que résistance au vieillissement, au fluage etc...; entre autres charges, citons le talc, la craie, l'oxyde de titane, l'argile, la silice, la poudre d'aluminium, les fibres d'amiante, le
5 noir de carbone, etc...

Le joint, constitué des compositions thermoplastiques décrites ci-dessus, peut-être appliqué sur la surface A par différentes méthodes.

- On peut, par exemple, déposer sur A un cordon de joint fondu,
10 obtenu par extrusion de la composition thermoplastique à travers une filière.

L'extrudeuse sera, par exemple, fixe et située au-dessus de A - la surface A sera mobile et guidée par un système robotisé de telle sorte que le joint se déposera à l'état fondu de manière continue,
15 par exemple, sur toute la périphérie où il ne tardera pas à se solidifier.

Cette manière de procéder convient pour déposer le joint représenté sur la figure 1 - également pour déposer le joint de la figure 2, appliqué sur la tranche de A.

20 Le joint peut également être appliqué par la technique du surmoulage, la surface A étant positionnée de manière convenable dans le moule d'une presse à injection alimentée avec la composition thermoplastique.

Cette technique convient particulièrement bien pour appliquer
25 des joints sur la tranche de A avec un seul débordement (figure 4) ou deux débordements (figure 3).

Dans certains cas, on pourra utiliser la technique de surmoulage de joints décrite dans la demande de brevet France n° 83 08903.

30 La surface A, munie de son joint refroidi, peut être manipulée et transportée sans difficultés ; elle est alors positionnée de manière convenable par rapport à la surface B suivant que l'on veut obtenir un assemblage par recouvrement (figure 1) ou bout à bout (figures 2 et 5).

35 L'assemblage définitif est alors réalisé en fondant superficiellement le joint à l'endroit qui assurera la liaison avec B, appliquant A contre B et laissant refroidir sous légère pression, cette fusion étant réalisée, par exemple, par un miroir chauffant.

On peut également appliquer A contre B et ne fondre le joint superficiellement que lorsqu'il y a contact, par le joint, de A avec B.

- 5 Après fusion et refroidissement, l'épaisseur du joint n'a que très peu varié - c'est-à-dire que, suivant les applications, elle reste comprise entre 2 et 20 mm.

10 Les compositions adhésives de la présente invention ne doivent pas déborder lorsqu'on les extrude ou injecte sur la surface A ; le joint ne doit pas non plus couler lorsqu'on le fond superficiellement.

Cette consistance à l'état fondu dépendra du poids moléculaire du polyétheramide et du polyuréthane utilisé, de la nature et des quantités des additifs et charges incorporés.

- 15 Pour nous guider dans nos essais de réglage, nous avons utilisé le test de "couleur" suivant :

sur une plaque de verre, préalablement dégraissée, on extrude à l'état fondu un cordon d'environ 8 mm de diamètre de la composition thermoplastique étudiée.

- 20 Après refroidissement, la plaque est placée verticalement pendant une demi-heure dans une étuve réglée à 145°C (voir figure 6).

25 Après refroidissement, la hauteur de coulure du cordon, h, est mesurée. Dans les exemples 1 et 2 ci-dessous, l'expérience a montré qu'il fallait que h soit inférieur à 50 mm.

Les exemples qui suivent ont pour but d'illustrer l'invention, sans toutefois la limiter.

- 30 **EXEMPLE 1** : Assemblage d'un vitrage latéral sur une carrosserie de voiture.

Ce vitrage latéral est constitué d'un triangle en verre trempé de 4 mm d'épaisseur dont les côtés de l'angle droit ont respectivement 250 et 420 mm et l'hypothénuse 470 mm, les deux extrémités de l'hypothénuse étant arrondies.

- 35 Ce vitrage est alors surmoulé sur toute sa périphérie d'un joint débordant ayant la forme représentée sur la figure 4, de 8 mm d'épaisseur sur la tranche et de 4 mm sur la partie débordante.

Pour ce faire, il a été placé dans le moule d'une presse à

injection, en appui sur des broches métalliques, placées de part et d'autre, éclipsables sous la pression d'injection et permettant le complet remplissage du joint à l'emplacement des broches.

5 La presse utilisée permet de venir fermer le moule, en réglant l'entrefer entre les deux parties de ce moule.

L'ensemble hydraulique fermeture-ouverture est positionné à 90° par rapport à l'ensemble vis-fourreau de plastification (voir figures 7 et 8).

10 La trémie de la presse à injection est alimentée en granulés d'une composition thermoplastique qui a été réalisée de la manière suivante :

Les composés suivants ont été mélangés à sec, à la température ordinaire :

- 15 - 50 kgs de granulés de polyétherestéramide séquencé (obtenu par la polycondensation de 30 parties d'une séquence de polyamide 12 dicarboxylique, de masse moléculaire en nombre de 850, obtenue à partir de lauryllactame et d'acide adipique, avec 70 parties d'une séquence de polyoxytétraméthylène glycol de masse moléculaire 2.000,
- 20 polycondensation poursuivie jusqu'à viscosité inhérente (mesurée à 25°C sur une solution de 0,5 g dans 100 g de m-crésol) égale à 1,80)
- 50 kgs de résine terpène-phénolique NIREZ V-2150 de la Société REICHHOLD,
- 20 kgs de talc 20 M 00S de la Société TALCS de LUZENAC,
- 25 - 5 kgs de noir de carbone ELFTEX 430 de la Société CABOT,
- 1 kg de gamma-glycidoxypropyl triméthoxysilane A 187 de la Société UNION CARBIDE.

Le mélange de ces cinq constituants sert à alimenter une extrudeuse double vis WERNER et PFLEIDERER, réglée à la température 30 de 200°C et munie d'une filière multitrou. Il en sort des joncs que l'on refroidit à l'eau, coupe en granulés et sèche.

On injecte par le plan du joint du moule en position fermée (voir figure 7) la composition thermoplastique portée à la température de 200°C, en quantité suffisante pour remplir l'espace du 35 joint à surmouler sur le vitrage.

Les autres conditions de moulage sont les suivantes :

- température du moule maintenue à 14°C par circulation d'eau
- vitesse d'injection : lente

- vitesse de rotation de vis : 120 tours/minute
- pression d'injection : 200 bars
- contre-pression : nulle
- 5 - durée d'injection : 25 secondes
- durée de refroidissement : 10 secondes.

Le moule est ensuite ouvert (voir figure 8) et le vitrage muni de son joint, transporté sous une lampe infra-rouge, épousant la forme du joint, à une distance telle et pendant un temps tel que le
10 joint fonde sur 1 mm d'épaisseur.

Avant qu'il n'ait eu le temps de se refroidir, il est appliqué contre la baie d'une carrosserie de voiture automobile, en tôle peinte, où il vient se loger suivant la schéma de la figure 5 ; on l'y maintient sous légère pression jusqu'à refroidissement, ce qui
15 ne demande que quelques secondes.

Certaines caractéristiques physiques ou mécaniques du joint obtenu sont rassemblées dans le tableau ci-après.

Exemple 2

20

On opère comme dans l'exemple 1 à la différence près que l'on surmoule sur le vitrage latéral un joint en un polyuréthane vendu par la Société K.J. QUINN and Co sous l'appellation PNO3, à base de 4,4'-dicyclohexylméthane diisocyanate, d'un alpha, oméga-alkylène-
25 glycol et d'une polycaprolactone.

Le vitrage latéral muni de son joint fondu superficiellement vient se loger dans l'emplacement de la même carrosserie en tôle peinte.

De même que dans l'exemple 1, les opérations ont été très
30 simples puisque le vitrage n'a reçu aucun traitement de surface pas plus que la carrosserie et qu'aucune colle n'a été appliquée sur le joint.

Les caractéristiques du joint sont rassemblées dans le tableau ci-dessous.

35 En dehors des bonnes caractéristiques mécaniques indiquées dans ce tableau, signalons que ces joints ont une bonne résistance à la corrosion même à 140°C ; l'assemblage reste rigide, même en cas de chocs, et absorbe bien les vibrations.

| CHARACTERISTIQUE | METHODE UTILISEE | EXEMPLE 1 | EXEMPLE 2 |
|---|---------------------------------|-----------|-----------|
| MESUREE SUR LE JOINT | | | |
| Viscosité à l'état fondu à 200°C, en Pa.s | au Rhéomètre capillaire INSTRON | 1.700 | 200 |
| Point de ramollissement: Bille/Anneau, en °C | norme ASTM E 28 | 160 | 150 |
| Pont VICAT, en °C | ASTM D 1525 | 55 | 59 |
| Dureté SHORE A | | 82 | 90 |
| Dureté SHORE D | ASTM 1484 | 20 | 35 |
| Allongement à la rupture, en % | ASTM D 638 | 335 | 320 |
| Contrainte à la rupture, en N/mm ² | | 13 | 44 |
| Résistance au cisaillement de la liaison vitrage/tôle, en daN/cm ² | ISO 4587 | | |
| à 20°C | | 80 | 130 |
| à 80°C | | 11 | 19 |

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

1 - Procédé d'assemblage par jointurage de deux surfaces, A et B,
5 ces surfaces étant en matières diverses telles que verre, matières
plastiques, métal... caractérisé en ce qu'il consiste à :

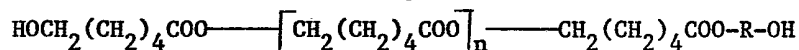
a) appliquer sur la surface A un joint, ayant la forme d'un
ruban en matière thermoplastique, constituée essentiellement d'un
polymère choisi dans le groupe comprenant les polyuréthanes thermo-
10 plastiques, les polyétheramides ou les mélanges de ces deux poly-
mères,

b) mettre en regard, par son joint, la surface A avec la
surface B,

c) réaliser l'assemblage par fusion de la couche superficielle
15 du joint qui est en regard de la surface B, mise en contact et
refroidissement sous légère pression.

2 - Procédé selon 1 caractérisé en ce que les polyuréthanes
thermoplastiques résultent de la réaction entre eux des composés
suivants

20 (a) une polycaprolactone de poids moléculaire compris entre
environ 500 et environ 2000 et répondant à la structure suivante :



dans laquelle n est un nombre entier compris entre environ 2 et
environ 15 et R est une chaîne hydrocarbonée aliphatique ayant
25 jusqu'à 8 atomes de carbone ; (b) un alpha, oméga-alkylène-glycol de
2 à 6 atomes de carbone et (c) du 4,4'-diphénylméthane diisocyanate
ou du 4,4'-dicyclohexylméthane diisocyanate, le rapport entre les
équivalents des groupes NCO et les équivalents des groupes hydro-
xyles étant pratiquement égal à 1.

30 3 - Procédé selon 1 caractérisé en ce que les polyétheramides sont
des polyétheresteramides obtenus par polycondensation de séquences
polyamides alpha-oméga dicarboxyliques avec des séquences polyoxyal-
kylènes alpha-oméga-dihydroxylées aliphatiques.

4 - Procédé selon 3 caractérisé en ce que les polyétheresteramides
35 sont obtenus par polycondensation de séquences polyamides 11 ou 12
dicarboxyliques de poids moléculaire compris entre 300 et 15.000

avec des séquences de polyoxytétraméthylène glycol de poids moléculaire compris entre 100 et 6.000 à raison de 95 à 15% en poids de séquences polyamides pour 5 à 85% en poids de polyoxytétraméthylène glycol.

5 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 caractérisé en ce que les polyuréthanes, les polyétheramides ou leurs mélanges sont additionnés d'un ou plusieurs composés choisis dans le groupe constitué par les résines tackifiantes, le talc, le noir de carbone et les silanes.

6 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 caractérisé en ce que le joint est appliqué sur la surface A par surmoulage par injection.

7 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 caractérisé en ce que le joint est appliqué sur la surface A par extrusion.

8 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 caractérisé en ce que la fusion de la couche superficielle du joint de la surface A est pratiquée avant que ce joint soit en contact avec la surface B.

9 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 caractérisé en ce que la fusion de la couche superficielle du joint de la surface A est pratiquée quand ce joint est en contact avec la surface B.

10 - Assemblages selon le procédé 1 à 9 de pare-brises ou de vitrages fixes, en verre ou en matière plastique, sur des carrosseries de voitures.

22.1/3

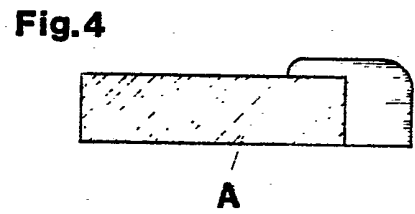
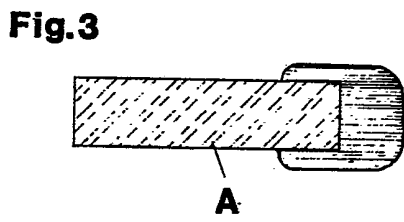
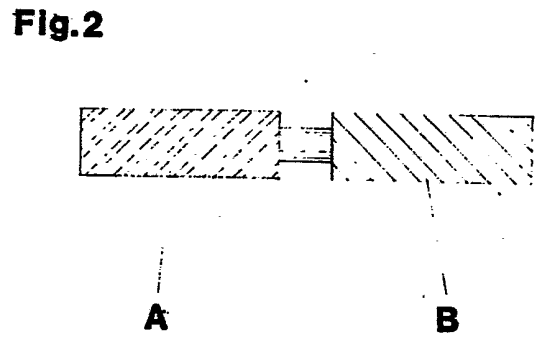
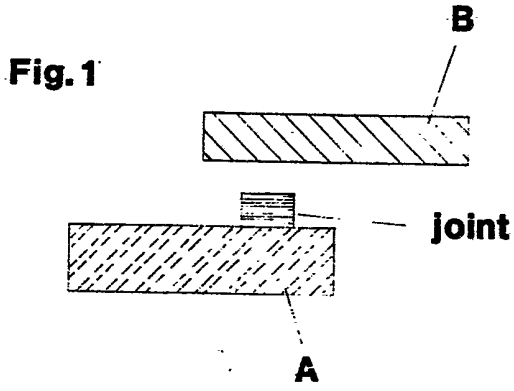


Fig.5

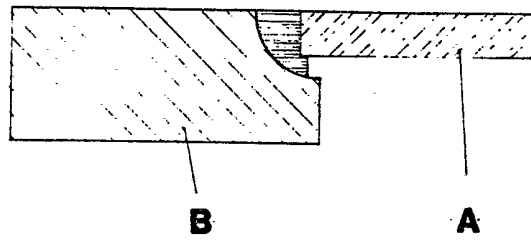


Fig.6

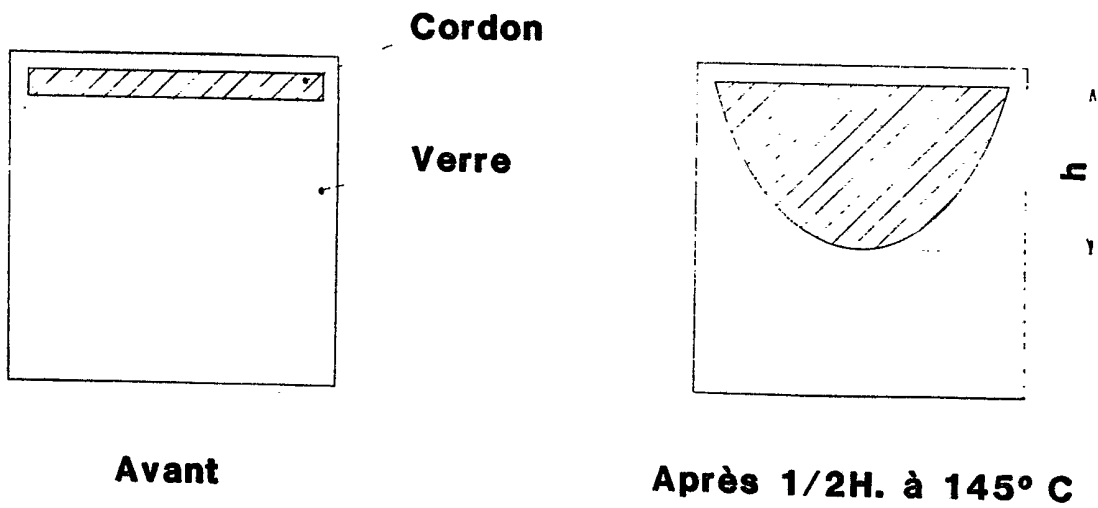
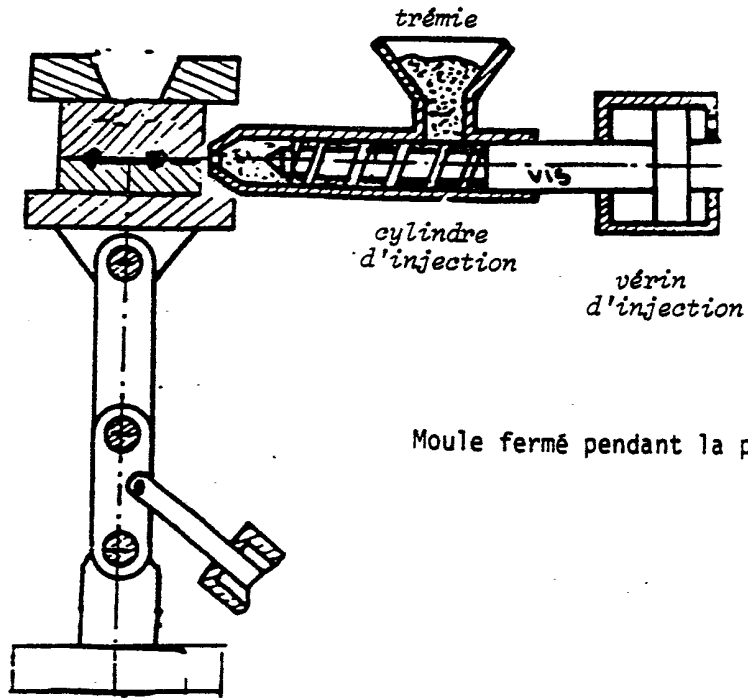
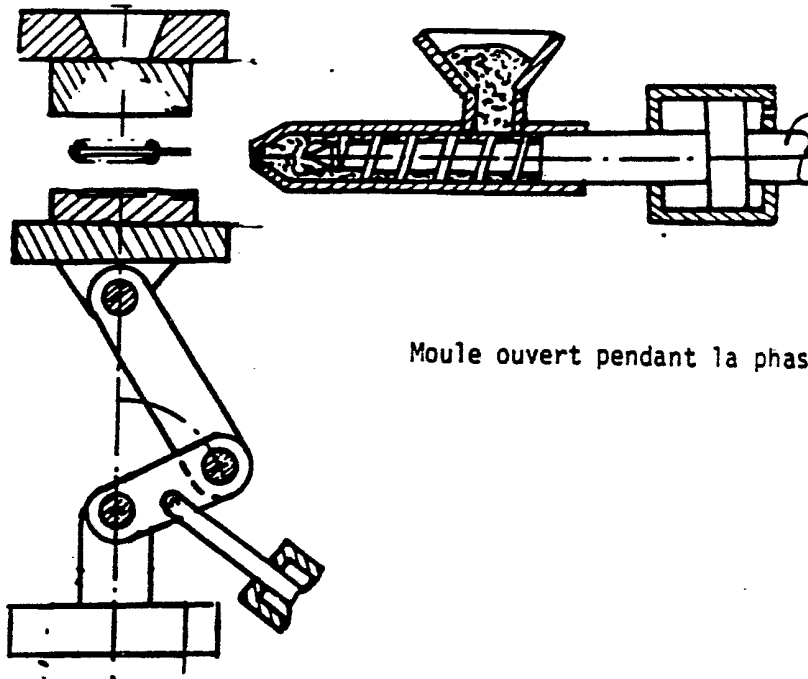


fig.7



Moule fermé pendant la phase d'injection

fig.8



Moule ouvert pendant la phase d'éjection