

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

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

2 514 849

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 81 19743

(54) Procédé de formation d'un joint à l'aide d'une composition durcissable à la fois par des rayons ultra-violets et de façon anaérobie.

(51) Classification internationale (Int. Cl.³). F 16 J 15/06; C 08 F 2/48; C 08 K 3/18, 5/07;
C 08 L 33/08 // C 09 K 3/10.

(22) Date de dépôt..... 21 octobre 1981.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée :

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande B.O.P.I. — « Listes » n° 16 du 22-4-1983.

(71) Déposant : Société dite : LOCTITE CORPORATION. — US.

(72) Invention de : Bernard J. Bolger et Francis R. Martin.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Cabinet L. A. de Boisse,
37, av. Franklin-Roosevelt, 75008 Paris.

L'assemblage de pièces métalliques ou autres et la réalisation de l'étanchéité entre elles au moyen d'adhésifs chimiques et de produits d'étanchéité sont devenus des moyens importants de production et d'entre-
5 tien dans l'industrie moderne. Un domaine qui présente actuellement de l'intérêt est celui de l'assemblage de surfaces d'accouplement et de la réalisation de l'é-
tanchéité entre ces surfaces, au moyen d'un joint chi-
mique.

10 Un joint est un élément d'étanchéité en une matière relativement souple prévu pour être placé entre deux surfaces d'accouplement, habituellement des brides, de composants formés d'une matière relativement plus dure pour aider à l'assemblage des constituants en rendant
15 étanche la jonction entre eux. On effectue l'assemblage en pressant les surfaces l'une contre l'autre avec une certaine force de manière que le joint prenne la forme des surfaces. La plupart des joints sont découpés dans une matière laminaire comme du papier, du liège, du caout-
20 chouc ou diverses compositions fibreuses, et sont non-
adhésifs en service.

En raison du nombre considérable de formes de brides que l'on utilise actuellement dans l'industrie, le nombre de types différents de joints préformés dont
25 on doit disposer est véritablement très grand. Les pro-
blèmes généralement rencontrés avec ces joints tradi-
tionnels comprennent le relâchement de la matière du joint, sa déformation, son déchirement ou sa simple
rétraction, tout cela pouvant entraîner une fuite, à
30 travers la matière du joint elle-même ou à l'interface avec une bride.

Ces dernières années, l'utilisation de joints liquides s'est développée pour des raisons de commodité, de sécurité de fonctionnement et de l'élimination de
35 la nécessité d'avoir en stock un grand nombre de types différents et de formes différentes de joints préformés. Le joint liquide est souvent appliqué sous la forme d'une

pâte ou d'une graisse de forte viscosité à partir d'un tube sur une des surfaces ou sur les deux avant assemblage des surfaces.

Deux types principaux de joints liquides sont utilisés actuellement dans l'industrie. Un type de joint liquide n'est pas durcissable et comporte le dépôt d'un polymère sur la bride par évaporation du solvant d'une solution. Une simple obturation est réalisée quand on assemble les deux brides. Il se produit une séparation physique plutôt qu'une réaction chimique quand on applique le joint. Ce type de joint liquide présente les inconvénients d'une faible résistance aux températures élevées, à la pénétration de l'eau et des produits chimiques, et d'être incapable de résister à une vibration continue.

Le deuxième type de joint liquide est le joint durcissable. Il se produit une réaction chimique qui transforme la matière appliquée à l'état liquide en une matière plastique thermo-durcie, qui est solide, réticulée et résiste aux températures élevées. Normalement, ces produits ne contiennent pas de solvants et sont appliqués sur la bride sous la forme d'une pâte épaisse ou d'un gel qui durcit ensuite, par réaction chimique, pour donner une matière solide thermo-durcie. Deux des types le plus couramment utilisés de joints liquides sont les produits siliconiques RVT et les produits anaérobies. Les produits siliconiques font appel à l'humidité pour amorcer la réaction chimique de réticulation.

On appelle d'une façon générale adhésifs anaérobies les adhésifs qui sont inhibés par la présence d'oxygène et dont la polymérisation en une matière solide thermo-durcie se produit spontanément à l'abri de l'oxygène; par exemple quand la composition anaérobie est emprisonnée entre des surfaces non-poreuses adjacentes.

Les monomères formateurs de résine utilisés dans des compositions anaérobies sont généralement des

esters d'acides mono- et poly-acryliques et leurs dérivés, dans lesquels la portion non-acrylique de l'ester contient normalement un groupe activant qui sert de site potentiel de réaction pour la réaction de polymérisation. La polymérisation se produit par initiation par radicaux libres, propagée par un initiateur à radicaux libres peroxy. Les initiateurs de polymérisation radicalaire sont également bien connus dans la technique et comprennent un large éventail de composés organiques et inorganiques, qui se comportent tous d'une manière similaire quand ils sont présents dans le monomère. Une composition comprenant un ester d'acide acrylique et un initiateur peroxy ou perester approprié présentera les caractéristiques de durcissement anaérobie décrites ci-dessus. Des matières pour joints capables de durcissement anaérobie sont déjà connues dans la technique et sont décrites en détail dans les brevets des E.U.A. n° 3 547 851 et 3 625 875. Ces produits d'étanchéité anaérobies ne durcissent pas efficacement dans des espaces relativement grands entre des surfaces d'accouplement, et ne sont pas capables non plus de jouer le rôle de pièces d'espacement. De plus, on ne peut pas les déplacer facilement pour stockage une fois qu'ils ont été appliqués sur une bride sans altérer la matière. En conséquence, ces matières ne peuvent pas fournir les mêmes effets améliorés et supplémentaires que celles de la présente invention.

Divers accélérateurs, inhibiteurs, agents d'amorçage et systèmes de résines sont utilisés normalement dans les systèmes anaérobies pour fournir diverses possibilités d'application. Les vitesses de durcissement de ces compositions sont fonction principalement de l'environnement, des compositions adhésives et du type d'adhésif. Des élévations de température durant le durcissement accéléreront encore normalement la polymérisation, tandis que l'inverse est prévisible pour des abaissements de température. Ces types de compositions

anaérobies ont été décrits en détail dans les brevets des E.U.A. n° 2 895 950 au nom de Krieble, délivré le 21 Juillet 1959; n° 3 218 305 au nom de Krieble, délivré le 16 Novembre 1965; et n° 3 425 988 aux noms de Toback 5 et Gorman, délivré le 4 Février 1969, entre autres.

Comme spécifié précédemment, les produits siliconiques font appel à l'humidité atmosphérique pour amorcer la réaction de durcissement. Un problème sérieux quand on utilise des produits siliconiques pour la formation de joints est l'absence de durcissement complet du liquide entre des brides larges en raison du fait que l'humidité de l'atmosphère ne peut pénétrer que sur une courte distance dans l'espace libre étroit entre les brides. En variante, une fois la silicone appliquée, 15 on peut la laisser durcir par exposition à l'humidité atmosphérique avant que les faces des brides ne soient serrées l'une contre l'autre, mais cela demande un temps considérable et des périodes d'une à deux heures sont souvent nécessaires avant que l'on obtienne un durcissement suffisant et que les pièces puissent être assemblées. L'utilisation de silicones peut donc exiger un laps de temps considérable entre l'assemblage des pièces et le moment où on pourra essayer la construction pour déterminer si une étanchéité suffisante a été obtenue. 20 25 Les silicones sont souvent difficiles à appliquer en raison de leur sensibilité à l'humidité et normalement on devra les appliquer par des techniques à pistolet de calfatage ou à traceur qui sont difficiles à mettre en oeuvre sur des chaînes de production à grande vitesse.

Il est bien connu dans la technique que dans le cas des compositions anaérobies on utilise l'exclusion de l'oxygène de la composition pour provoquer le durcissement des produits liquides. Comme la production des radicaux libres qui amorceront le durcissement dans 30 35 ces produits dépend quelquefois d'une réaction du type redox, les produits durciront à diverses vitesses suivant le type de la surface métallique avec laquelle ils sont

en contact. L'effet de la vitesse à laquelle le joint est formé dans toute opération de formation de joint dépend, dans une large mesure, du type du métal utilisé (s'il y en a un), de la rugosité de la surface, de la 5 température et du fait qu'il y a ou qu'il n'y a pas un accélérateur inclus. Il y a lieu de noter que comme la surface métallique joue un rôle dans l'amorçage du durcissement, la vitesse à laquelle le durcissement se produit dépendra aussi dans une certaine mesure de l'épaisseur de la pellicule anaérobie de matière. Les produits durcissent donc lentement dans des espaces libres de plus d'environ 0,25 mm. De grands espaces libres entre des pièces à coller avec des compositions anaérobies exposent aussi la composition, en particulier la 10 zone de la ligne de collage, à l'air (oxygène), ce qui inhibe le durcissement. Ainsi, un espace libre relativement grand aurait le double effet d'une inhibition par l'oxygène et d'une absence d'initiation sur la surface métallique. Le besoin existe toujours d'un joint anaérobie capable de durcir dans des espaces libres de plus 15 de 0,25 mm et qui remplisse de manière suffisante les fonctions d'étanchéité et adhésives d'un joint.

De nombreuses applications de formation de joints exigent que le joint joue le rôle d'une pièce 20 d'épaisseur. Cette caractéristique suppose que la compression soit supportée par le joint. Actuellement, les joints chimiques liquides classiques ne sont pas 25 capables de résister à la compression à l'état non durci.

Comme expliqué ci-dessus, de nombreux joints 30 anaérobies ne sont pas capables de durcir complètement dans des espaces libres assez grands (plus d'environ 0,25 mm) et ne peuvent pas jouer le rôle de pièces d'épaisseur.

La présente invention concerne des perfectionnements aux joints. Elle concerne en particulier un procédé d'application de joints liquides en utilisant 35 des compositions connues choisies, ainsi que les joints

produits par le procédé. Un but de la présente invention est de réaliser un progrès important par rapport à l'utilisation des types antérieurs de joints anaérobies tels que décrits ci-dessus en fournissant un moyen
5 pour former des joints qui peuvent être conservés in situ sur la bride, appliqués par des techniques de production en chaîne à grande vitesse sur à peu près n'importe quelles formes et dimensions de brides. Le procédé donnera un joint qui adhère assez fortement à la
10 bride pour ne pas être dérangé durant le stockage et la manutention, mais qui pourra être enlevé si nécessaire.

L'invention concerne donc un procédé de formation d'un joint selon lequel on applique, sur au moins
15 une des surfaces à assembler, une couche d'une composition fluide durcissable par l'ultraviolet et on cause un durcissement partiel de la couche en l'exposant à un rayonnement approprié. Il est préféré d'appliquer la couche de composition sur une seule des surfaces à assembler,
20 car cela produit un joint suffisant à moins que les surfaces ne soient très rugueuses.

L'invention concerne aussi un composant pour constructions mécaniques ayant une surface prévue pour être assemblée ou accouplée qui porte un joint formé
25 par le procédé spécifié ci-dessus. L'invention concerne aussi une paire accouplée de composants dont l'un au moins porte un joint tel que spécifié ci-dessus, et aussi une paire accouplée de composants contenant un joint formé par le procédé spécifié ci-dessus.

30 Il est préféré, dans la mise en œuvre du procédé selon l'invention dans des conditions de production en usine, d'appliquer la couche de composition sur la surface à assembler par une technique à grande vitesse connue, comme par sérigraphie. Quand on opère
35 de cette manière, l'irradiation par l'ultraviolet est effectuée de préférence à un endroit différent, où les rayons ultraviolets parasites ne peuvent pas altérer

accidentellement la composition non utilisée dans l'appareil d'impression sérigraphique et autour de lui.

Il est bien connu dans la technique que l'initiation par l'ultraviolet continue aussi longtemps qu'on 5 maintient le rayonnement ultraviolet sur la matière sensible à l'ultraviolet. Dès qu'on met fin à l'irradiation, la polymérisation par l'ultraviolet cesse immédiatement. Une particularité de la présente composition est qu'elle continue à durcir de manière anaérobie quand 10 elle est emprisonnée sans air (oxygène), comme quand elle est entre des surfaces accouplables. Une façon de régler la mesure dans laquelle la composition pour joints subit un durcissement par UV consiste à faire varier la radiation UV et la durée de l'exposition à 15 cette radiation. Ainsi, on peut agir de cette manière sur l'importance de la polymérisation amorcée par UV. De nombreux effets de durcissement UV (degrés de durcissement) peuvent être obtenus, allant d'une matière molle, gélatineuse, à une matière plus ferme (et donc 20 plus durcie), la surface dans chaque cas étant poisseuse ou grasseuse. "Poisseuse" veut dire que la surface sera "visqueuse" au toucher. Ainsi, si on touche la matière avec le bout d'un doigt, la matière adhérera au doigt dans une mesure suffisante pour filer quand on 25 soulève le doigt (ou un objet). "Graisseuse" veut dire que la surface est mouillée au toucher et présente un aspect graisseux.

Un extrême serait de permettre à la composition de recevoir assez de radiation ultraviolette pour durcir 30 en une matière ferme ou dure, mais flexible. Comme indiqué ci-dessus, un tel joint durci servirait de pièce d'épaisseur et pourrait supporter la force de compression exercée par les pièces accouplées entre lesquelles la composition est placée. En variante, un autre extrême 35 pourrait être de n'irradier la composition que faiblement, ce qui lui donnerait une consistance molle, gélatineuse, pas assez ferme pour supporter une force de

compression, mais suffisamment durcie pour permettre un déplacement ou un stockage sans altération. Le qualificatif "gélatineux" doit être compris comme indiquant une consistance ou un aspect de gélatine.

- 5 Il est possible, avec l'irradiation appropriée, d'obtenir une composition partiellement durcie ayant un intérieur ferme et une surface ou partie extérieure poisseuse. En fait, cela est normalement l'effet préféré. La surface poisseuse durcira encore de manière anaérobie
10 quand elle sera emprisonnée sans air (oxygène), comme quand elle sera placée entre deux surfaces d'accouplement, assurant ainsi l'étanchéité entre les surfaces.

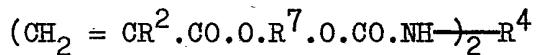
Comme on peut l'observer, il existe de nombreuses combinaisons d'effets qui peuvent être obtenues à
15 partir du durcissement UV partiel initial, qui peuvent être choisies en vue d'une application particulière.

Des compositions fluides utilisables dans la mise en oeuvre du procédé selon l'invention ont été définies d'une manière générale ci-dessus; elles sont encore
20 caractérisées par le fait qu'elles comprennent toutes, comme constituant majeur ou polymérisable, au moins un monomère (dans le sens classique, courant dans la technique, qui utilise ce terme comme englobant les oligomères) ayant des portions à groupe terminal acrylate,
25 de préférence méthacrylate, dans la molécule. Une utilité particulière comme monomères adhésifs est présentée par des esters diacrylates et autres polyacrylates, parce qu'en raison de leur capacité de former des polymères réticulés ils ont des propriétés structurales plus avantageuses. Toutefois, on peut utiliser des esters monoacrylates, en particulier si la portion non-acrylate de l'ester contient un groupe hydroxyle ou amino ou un autre substituant réactif qui sert de site pour une réticulation potentielle. Des exemples de monomères de
30 ce type sont le méthacrylate d'hydroxyéthyle, le méthacrylate d'hydroxypropyle, l'acrylate de cyanoéthyle, le méthacrylate de t-butylaminoéthyle, le méthacrylate
35

de glycidyle, l'acrylate de cyclohexyle et l'acrylate de furfuryle. Des inhibiteurs du type quinone, bien connus dans la technique, peuvent être utilisés dans les compositions, ainsi que divers accélérateurs sulfimide ou amine et initiateurs des types peroxy et perester. Les compositions comprennent normalement aussi des épaississants connus pour compositions, et elles contiennent éventuellement des plastifiants du joint formé. Les proportions des initiateurs du type peroxy (définis ici comme englobant les initiateurs du type perester) sont généralement d'environ 0,1% à environ 10% en poids par rapport à la composition. Ci-après, "en poids" veut dire en poids par rapport à la composition. La quantité préférée est de pas plus d'environ 5% en poids par rapport à la composition et la quantité particulièrement préférée est comprise entre 0,2% et 3% en poids. Les accélérateurs sont généralement utilisés dans des proportions de moins de 10% en poids par rapport à la composition, de bons résultats étant obtenus dans l'intervalle d'environ 0,05% à environ 1% en poids. L'intervalle préféré est toutefois de 0,1% à 0,75% en poids. On a trouvé que les sulfimides sont efficaces en quantités de l'ordre de traces, par exemple environ 0,01%, ou dans des quantités allant jusqu'à environ 10% en poids. On les utilise de préférence dans des proportions comprises entre 0,1% et 2% en poids. La quantité d'inhibiteur quinone variera avec la quantité d'accélérateur ajoutée. Des proportions efficaces d'inhibiteur sont comprises entre 10 parties par million et environ 1000 parties par million, les proportions préférées étant comprises entre 200 et 600 parties par million quand la quantité d'accélérateur passe de 0,1% à 1,0% en poids. Les quantités d'épaississant et de plastifiant varieront suivant les propriétés désirées et seront facilement déterminées par l'homme de l'art. Dans tous les cas, les compositions contiennent au moins un initiateur de polymérisation ou un système d'initiation formant des radi-

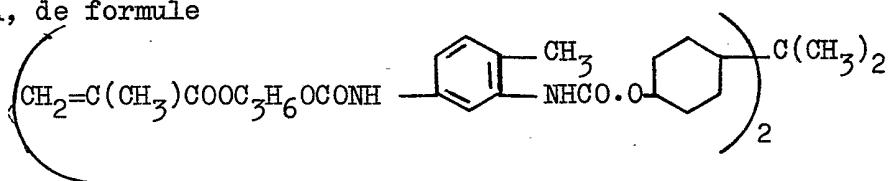
caux libres qui est activable par exposition à l'ultra-violet, en ce sens que seulement quand il est ainsi exposé, il produit assez de radicaux libres pour faire démarrer une polymérisation partielle rapide du monomère, et au moins un initiateur radicalaire du type peroxy ou perester pour amorcer la polymérisation anaérobie.

Des compositions utilisables dans le procédé selon la présente invention ont été décrites dans la demande de brevet des E.U.A. n° 356 679 déposée le 2 Mai 1973 au nom de O'Sullivan, maintenant abandonnée, en particulier dans l'exemple 3 de cette demande de brevet. Les compositions des exemples 1, 2 et 4, si elles étaient épaissies de manière appropriée, seraient utilisables aussi. Des monomères typiques utiles dans ces compositions polymérisables ont la formule générale



dans laquelle R^2 est H, CH_3 , C_2H_5 ou C_1 ; R^4 est un radical alcoylène, alcénylène ou cycloalcoylène en C_{2-20} ou un radical arylène, alcarylène, aralcarylène, alcoyloxy-alcoylène ou aryloxyarylène en C_{6-40} qui peut être substitué par 1 à 4 atomes de chlore ou par 1 à 3 groupes amino ou mono- ou di- C_{1-3} alcoylamino ou alcoxy en C_{1-3} . R^7 est l'un des groupes suivants moins un atome d'hydrogène : (a) un groupe hydroxyalcoyle ou aminoalcoyle en C_{1-8} , (b) un groupe C_{1-6} alcoylamino- C_{1-8} alcoyle, ou (c) un groupe hydroxyphényle, aminophényle, hydroxy-

naphtyle ou aminonaphtyle qui peut être substitué encore par un groupe alcoyle, alcoylamino ou dialcoylamino, chaque portion alcoyle dans ces substituants contenant jusqu'à 3 atomes de carbone environ. Parmi ces monomères, les compositions préférées contiennent soit un monomère A, de formule

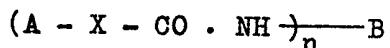


soit un monomère B, de formule



- 5 ou encore les deux (PR représente un résidu d'oligomère de propylènetriol).

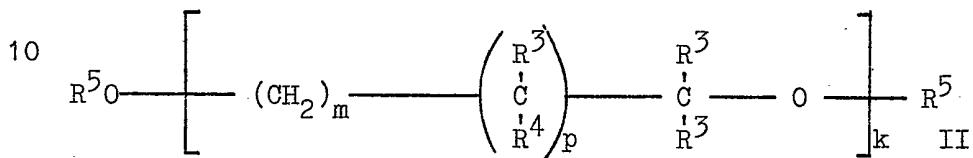
D'autres compositions utilisables contiennent des monomères polymérisables décrits dans le brevet des E.U.A. n° 3 425 988. Ces monomères peuvent être caractérisés d'une 10 manière générale comme étant des polyuréthanes et des polyuréides (appelés aussi polyurées). Ils peuvent être formés à partir de polyisocyanates organiques et ils ont des radicaux terminaux acrylate (y compris méthacrylate) et au moins deux groupes uréthane ou uréide bivalents reliant les radicaux terminaux, le nombre de radicaux terminaux dans le monomère ne dépassant jamais le nombre de groupes uréthane ou uréide. Ces monomères peuvent être représentés par la formule générale I



- 20 dans laquelle X est $-O-$ ou $-NR^1-$; R^1 est choisi parmi H et les groupes alcoyle inférieur de 1 à 7 atomes de carbone; A est $\text{CH}_2=\text{CR}^2.\text{CO.}OR^3-$; R^2 est H ou CH_3 ; R^3 est un radical alcoylène inférieur de 1 à 8 atomes de carbone, phénylène ou naphtylène; \underline{n} est un nombre entier de 2 à 6 inclusivement; 25 et B est un radical alcoyle, alcényle, cycloalcoyle, aryle, aralcoyle, alcaryle, alcoyloxyalcoylène, aryloxyarylène ou hétérocyclique polyvalent, substitué ou non. Par exemple, dans un groupe de tels monomères, \underline{n} est 2, X est $-O-$, R^2 est CH_3 et B est un radical alcoxyalcoylène (polyéther). Chaque 30 membre du groupe est le produit de réaction de méthacrylate de 2-hydroxyéthyle et d'un prépolymère polyéther linéaire difonctionnel à groupes terminaux isocyanate choisi. Un prépolymère difonctionnel préféré est vendu dans le commerce sous la marque Castomer E-002 par Witco.

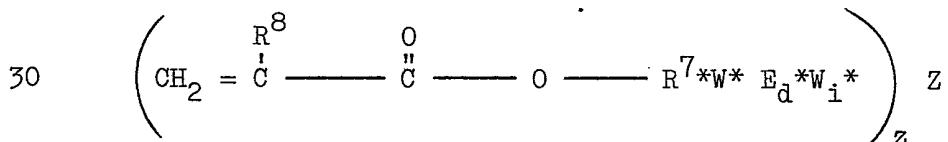
Chemical Corporation, 400 N. Michigan Avenue, Chicago, Illinois 60611, E.U.A.. Cette substance est mise à réagir avec le méthacrylate de 2-hydroxyéthyle pour donner un membre préféré de ce groupe, appelé ci-après mono-
5 mère C.

D'autres compositions utilisables contiennent des monomères polymérisables décrits dans le brevet des E.U.A. n° 3 218 305, de formule générale II



dans laquelle R^3 est H, un groupe alcoyle ou hydroxy-
15 alcoyle en C_{1-4} ou $\text{R}^5 \text{OCH}_2-$; R^6 est H, un halogène ou un groupe alcoyle en C_{1-4} ; R^4 est H, OH ou $\text{R}^5 \text{O}-$; R^5 est $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^6)\text{C}(=\text{O})-$; m est un nombre entier, de préférence de 1 à 8; k est un nombre entier, de préférence de 1 à 20; et p est 0 ou 1. Des exemples de monomères
20 préférés de cette formule générale II sont le diméthacrylate de diéthylène-glycol, le diméthacrylate de di-propylène-glycol, le tétraméthacrylate de diglycérol, le triacrylate de triméthylolpropane, pour n'en citer que quelques-uns.

25 D'autres compositions utilisables contiennent des monomères polymérisables décrits dans le brevet des E.U.A. n° 4 018 851, de formule générale III



dans laquelle R^8 est choisi parmi l'hydrogène, le chlore et les radicaux méthyle et éthyle; R^7 est un radical organique bivalent choisi parmi les radicaux alcoylène inférieur de 1 à 8 atomes de carbone, phénylène et naphtylène; W est un radical polyisocyanate; E est un

radical de polyamine ou de polyol aromatique, hétérocyclique ou cycloaliphatique, de préférence d'un diol, et en particulier d'un diol d'un composé cycloaliphatique; d est 1 ou 0; i est 0 quand d est 0, et autrement est égal au nombre d'atomes d'hydrogène réactifs de E moins un; Z est un radical d'alcoylène éther polyol greffé polymère ou copolymère; z est un nombre entier égal à la valence de Z; et un astérisque indique une liaison uréthane (-NH-CO-O-) ou uréide (-NH-CO-NH-). Z peut aussi être un radical de méthylène éther polyol polymère ou copolymère, donnant un groupe de monomères polymérisables décrit dans le brevet des E.U.A. n° 3 993 815.

Les compositions selon la présente invention contiennent aussi un initiateur de polymérisation activable par l'ultraviolet. Ces initiateurs UV sont généralement utilisés à raison d'environ 0,1% à environ 10% en poids par rapport à la composition. L'initiateur est choisi parmi (1) des alcane-diones en C₃₋₆ à chaîne droite ou ramifiée, (2) des métaux carbonyles de la formule M_x(CO)_y dans laquelle M est un atome de métal, x est 1 ou 2 et y est un nombre entier déterminé par la valence totale des atomes de métal, et (3) des composés carbonylés de la formule générale R⁹.CO.R¹⁰ dans laquelle R⁹ et R¹⁰, qui peuvent être identiques ou différents, sont choisi parmi les radicaux alcoyle et aralcoyle et leurs dérivés amino et mono- et di-C₁₋₆ alcoylamino, ces radicaux étant éventuellement substitués en position alpha par au moins un radical alcoxy ou aryloxy, aryle ou alcaryle; R⁹ peut aussi être de l'hydrogène; et R⁹ et R¹⁰ pris ensemble en même temps que le groupe carbonyle sur lequel ils sont fixés peuvent représenter une cétone aromatique ou hétérocyclique contenant jusqu'à 16 atomes de carbone, l'atome de carbone cétonique faisant partie du système cyclique aromatique ou hétérocyclique. Des initiateurs de polymérisation préférés sont l'acétophénone, la benzophénone et les 1- et 2-acétonaphtones. D'autres sont la 2,3-butanedione, la 2,4-diméthyl-3-pentanone, les 1- et 2-naphtaldéhydes, la p-phénylacétophénone, la n-propriophénone, la fluoren-9-one, la xanthen-9-one et la 4,4'-bis-diméthylaminobenzophénone. Les métaux carbonyles

préférés sont $Mn_2(CO)_{10}$, $Fe(CO)_5$ et $Re_2(CO)_{10}$. D'autres sont $Cr(CO)_6$, $CO_2(CO)_8$, $Ni(CO)_4$ et $Mo(CO)_6$.

De plus, d'autres résines fluides polymérisables par réaction amorcée par irradiation ultraviolette 5 autres que celles décrites ici peuvent être utiles dans la présente invention. Pour qu'un joint puisse avoir une épaisseur appropriée après durcissement partiel, toutefois, il est souhaitable que la composition liquide puisse être appliquée à une épaisseur désirée sur une 10 surface sans s'étaler ou s'écouler, et cela implique une certaine viscosité minimale pour une application donnée. De même, l'utilisation de techniques spéciales, comme l'impression sérigraphique, pour l'application des compositions, implique une viscosité maximale d'ap- 15 plication au-dessus de laquelle la technique devient trop difficile à utiliser. Ces limites de viscosité peuvent être déterminées facilement par l'homme de l'art dans chaque cas avec un minimum d'approximations successives.

Pour l'utilisation, une composition pour joints 20 selon l'invention est appliquée, au moyen de techniques d'application au pochoir, d'un pistolet à calfater, par compression d'un tube ou par impression sérigraphique, sur une des deux brides d'une construction à assembler à une épaisseur prédéterminée par l'épaisseur 25 voulue pour le joint. Les méthodes préférées sont des techniques automatisées telles que l'application au pochoir et l'impression sérigraphique, cette dernière étant particulièrement préférée. Les pièces revêtues sont amenées à un poste de durcissement où la matière 30 appliquée est irradiée par une dose appropriée de rayons ultraviolets. Le durcissement se produit en général en une période de 10 secondes à 3 minutes. Le joint est alors une matière solide thermo-durcie ayant une élasticité et une déformabilité plastique suffisantes pour 35 assurer une bonne étanchéité quand la pièce revêtue est assemblée avec l'autre membre de la paire de pièces à accoupler. Cet accouplement peut être effectué ultérieu-

rement et à un endroit différent, la pièce revêtue étant transférée entre temps à un lieu de stockage.

Les exemples non limitatifs suivants montreront bien comment l'invention peut être mise en oeuvre.

- 5 Les exemples 1 à 3 ont pour but seulement de montrer les aspects UV de la matière pour formation de joints. L'exemple 4 montre que la matière pour formation de joints qui utilise seulement la particularité anaérobie n'est pas utilisable pour l'obturation d'espaces libres relativement grands entre des surfaces d'accouplement. L'exemple 5 montre la capacité améliorée de remplissage d'espaces libres quand la composition pour joints est initialement partiellement durcie par irradiation UV avant durcissement supplémentaire anaérobie. L'exemple 10 15 6 montre encore l'efficacité exceptionnelle de la présente invention.

EXEMPLE 1

On prépare une composition contenant 87,40 parties de monomère C (comme spécifié ci-dessus), 9,70 20 parties de di(di-éthyl hexoate) de tétraéthylène-glycol, 0,96 partie d'éther isobutylique de benzoïne et 1,94 partie d'hydroperoxyde de cumène en mélangeant ensemble les constituants de manière à obtenir une composition homogène. On place un cordon épais (2-4 mm) de cette 25 composition sur une surface plane.

On soumet le cordon à 10 000 UW/cm² d'irradiation ultraviolette provenant d'une lampe de 400 watts Philips M13/U (mesure effectuée par un instrument de mesure d'ultraviolet Black-ray modèle J-221) pendant 30 2 minutes.

Après le traitement, le cordon a durci dans toute son épaisseur et est flexible. Cette composition est jugée comme utilisable pour la préparation de joints.

EXEMPLE 2

35 On prépare une composition à partir de 79 parties de monomère C, de 19,80 parties de méthacrylate de tétrahydrofurfuryle et de 1,2 partie de 2,2'-di-méthoxy-

2-phényl acétophénone. On mélange ensemble les constituants de la composition et un cordon de 0,8 mm d'épaisseur est appliqué sur une cellule hydraulique en acier inoxydable au moyen d'un pochoir. La composition est 5 irradiée à 6000 UW/cm^2 pendant 3 minutes.

Le couvercle en acier de la cellule hydraulique est ensuite placé sur le joint et fixé par quatre boulons que l'on serre à 275 kg.cm.

On remplit la cellule d'huile hydraulique et 10 on la met sous pression au moyen d'une pompe hydraulique par accroissements de 14 bars. Le joint supporte une pression d'essai de 140 bars.

EXEMPLE 3

En utilisant une trame de "soie" en polyester 15 d'une ouverture de mailles d'environ 0,2 mm, on applique une couche de 0,5 mm d'épaisseur de la composition de l'exemple 2 sur la bride d'une cellule hydraulique. On a préalablement appliqué à la trame un revêtement imperméable de manière que la matière liquide pour formation de joints passe seulement à travers la partie de la trame correspondant à la forme de la bride. 20

On enlève la trame et on irradie la matière liquide à 6000 UW/cm^2 pendant 5 minutes. La matière partiellement durcie est ferme avec une surface poisseuse. On place la plaque supérieure de la cellule hydraulique sur le joint durci et on la fixe par quatre boulons que l'on serre à 300 kg.cm. 25

On applique une pression à l'intérieur de la cellule hydraulique par accroissements de 14 bars jusqu'à ce que le joint présente une fuite à 140 bars. On examine la matière du joint et on trouve que son épaisseur autour de la bride varie de 0,5 à 0,9 mm. Ces caractéristiques sont acceptables pour un joint satisfaisant. 30

EXEMPLE 4

On prépare une composition à partir des ingrédients suivants :

	<u>Parties en poids</u>
monomère C	60,0
comonomères et diluants réactifs	30,0
accélérateurs	1,2
5 hydroperoxyde de cumène	1,0
sulfimide O-benzoïque	1,8
2,2'-diméthoxy-2-phényl acétophénone	2,0
p-benzoquinone	0,022
chélateurs	1,95
10 Un cordon de 1 mm d'épaisseur de la composition ci-dessus est placé sur une bride d'une cellule à pression. On couvre ensuite la cellule et on serre les boulons sans aucune exposition UV. Après 90 heures, la matière ne forme pas un joint efficace et elle ne supporte aucune pression hydraulique lors des essais. C'est une preuve de la nécessité des systèmes de durcissement UV et anaérobiose combinés. Comme mentionné plus haut, des systèmes à durcissement anaérobiose ne durcissent pas bien dans des espaces libres relativement grands en	
15 20 raison de la quantité considérable d'exposition à l'air que la zone de la ligne d'assemblage reçoit du fait du grand espace libre.	

EXAMPLE 5

Un cordon de la composition de l'exemple 4 est durci par UV à 6000 UW/cm^2 pendant 5 minutes sur une bride ouverte. Le cordon est d'une consistance gélatineuse avec une surface graisseuse et poisseuse. Le couvercle est ensuite mis en place, on serre les boulons et on met immédiatement la cellule sous pression. Le joint supporte une pression d'huile de 90 bars avant de commencer à fuir.

Les exemples ci-dessus montrent la capacité améliorée des présentes compositions de remplir les espaces libres importants, qui est attribuée au durcissement partiel initial par photolyse ultraviolette. On notera que dans l'exemple 4 la composition a des caractéristiques à la fois ultraviolettes et anaérobies et

ne durcira donc pas dans des espaces libres relativement grands (c'est-à-dire de 0,5-1 mm) sans durcissement partiel initial de la matière par l'ultraviolet.

Il est connu dans la technique que les compositions anaérobies sont actuellement limitées en ce qui concerne leurs capacités de durcissement dans des espaces libres (jeux) parce qu'elles sont stabilisées par l'air (l'oxygène). Plus l'espace libre (jeu) est grand entre les deux pièces à assembler de manière étanche, plus l'adhésif est exposé à l'air dans la zone de la ligne d'assemblage.

EXEMPLE 6

L'exemple suivant sert à montrer encore la nature anaérobie de la composition.

Une composition comprenant 75,53 parties en poids de monomère C, 18,92 parties en poids de méthacrylate de tétrahydrofurture, 1,11 partie en poids de 2,2'-diméthoxy-2-phényl acétophénone, 2,22 parties en poids d'acide acrylique et 2,22 parties en poids de gamma-glycidoxyl-propyltriméthoxy silane, tous deux des promoteurs d'adhérence, est mélangée de manière à donner une composition homogène.

Sur deux rectangles séparés de verre à vitres (50 mm × 50 mm × 5 mm) on étend une couche de 0,5 mm d'épaisseur de la composition. Les morceaux de verre revêtus sont ensuite exposés à une radiation ultraviolette à une intensité de 5000 UW/cm² pendant 1 minute, durcissant partiellement la composition pour joints.

Une extrémité circulaire d'un cylindre en acier de 1 cm de diamètre est pressée fortement contre la couche de composition partiellement durcie sur l'un des rectangles de verre pendant 24 heures. L'autre couche sur l'autre rectangle de verre est traitée de manière similaire avec un second cylindre d'acier de 1 cm de diamètre.

Au bout de ce temps, on mesure la force de traction nécessaire pour séparer axialement les cylindres

en acier du verre et on trouve qu'elle est de 15,4 et 14,1 kg, respectivement, pour les deux assemblages. Il y a lieu de souligner que l'on n'observe pas de force de collage immédiate entre le cylindre d'acier et la 5 position ci-dessus. Il faut qu'on les laisse en contact assez longtemps pour qu'un durcissement anaérobiose se produise et qu'une force de collage importante quelconque se développe.

Il est évident d'après les exemples que la 10 combinaison exceptionnelle d'étapes faisant intervenir les propriétés de durcissement par ultraviolet et anaérobiose fournit un procédé amélioré et d'un intérêt considérable pour surmonter les difficultés rencontrées avec les joints traditionnels découpés à l'avance et liquides. L'invention n'est pas limitée aux modes de mise en 15 oeuvre décrits et on peut y apporter toutes variantes.

REVENDICATIONS

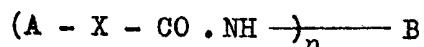
1. Procédé de formation d'un joint, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes selon lesquelles :

- 5 (a) on applique une couche d'un fluide durcissable par UV contenant un initiateur UV et un initiateur peroxy sur au moins l'une de deux interfaces d'accouplement; et
- 10 (b) on cause un durcissement partiel par UV de la couche en l'exposant à une quantité efficace de rayonnement, de manière à obtenir une surface poisseuse ou graisseuse;
- 15 (c) on place la couche partiellement durcie en contact avec l'autre interface d'accouplement;
- (d) on laisse durcir supplémentaire de manière anaérobie 15 ladite couche de fluide, de manière à assurer l'étanchéité entre les interfaces d'accouplement.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le fluide durcissable par UV est une composition comprenant un monomère ester d'acide acrylique polymérisable.

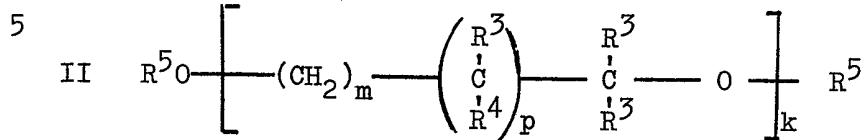
20 3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que le monomère est le produit de réaction de méthacrylate de 2-hydroxyalcoyle et d'un prépolymère polyéther linéaire difonctionnel à groupes terminaux isocyanate.

4. Procédé selon la revendication 2, caractérisé 25 en ce que le monomère est représenté par la formule :



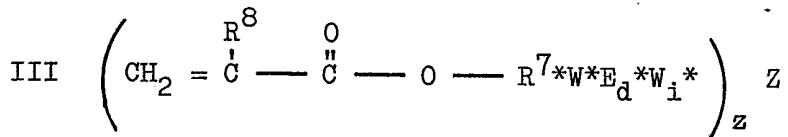
dans laquelle X est $-O-$ ou $-NR^1-$; R^1 est choisi parmi H ou des groupes alcoyle inférieur de 1 à 7 atomes de carbone; A est 30 $CH_2=CR^2.CO.OR^3-$; R^2 est H ou CH_3 ; R^3 est un radical alcoylène inférieur de 1 à 8 atomes de carbone, phénylène ou naphtylène; n est un nombre entier de 2 à 6 inclusivement; et B est un radical alcoyle, alcényle, cycloalcoyle, aryle, aralcoyle, alcaryle, alcoyloxyalcoylène, aryloxyarylène ou hétérocyclique polyvalent, substitué ou non.

5. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que le monomère peut être représenté par la formule



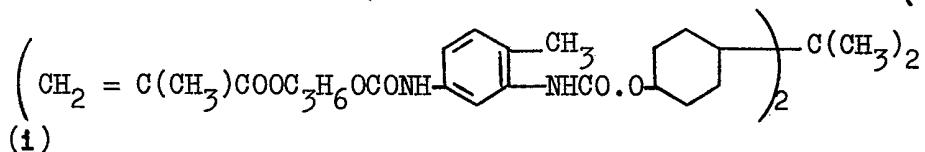
dans laquelle R^3 est H, un groupe alcoyle ou hydroxyalcoyle en C_{1-4} ou R^5OCH_2- ; R^6 est H, un halogène ou un groupe alcoyle en C_{1-4} ; R^4 est H, OH ou $\text{R}^5\text{O}-$; R^5 est $\text{CH}_2=\text{CR}^6\text{C=O}-$; m est un nombre entier, de préférence de 1 à 8; k est un nombre entier, de préférence de 1 à 20; et p est 1 ou 2; ou

15

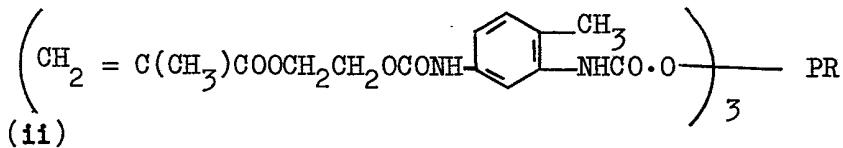


20 dans laquelle R^8 est choisi parmi l'hydrogène, le chlore et les radicaux méthyle et éthyle; R^7 est un radical organique bivalent choisi parmi les radicaux alcoylène inférieur de 1 à 8 atomes de carbone, phénylene et naphtylène; W est un radical polyisocyanate; E est un radical 25 de polyamine ou de polyol aromatique, hétérocyclique ou cycloaliphatique, de préférence d'un diol, et en particulier d'un diol d'un composé cycloaliphatique; d est 1 ou 0; i est 0 quand d est 0, et autrement est égal au nombre d'atomes d'hydrogène réactifs de E moins un; Z est (1) un radical d'alcoylène éther polyol greffé polymère ou copolymère ou (2) un radical de méthylène éther polyol polymère ou copolymère; z est un nombre entier égal à la valence de Z ; un astérisque indique une liaison uréthane ($-\text{NH}-\text{CO}-\text{O}-$) ou uréide ($-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-$).

30 35 6. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que le monomère ester d'acide acrylique polymérisable à l'une des formules



5



10 où PR représente un résidu d'oligomère de propylènetriol.

7. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'initiateur peroxy est un hydroperoxyde organique, présent à raison d'environ 0,1% à environ 10% en poids.

15 8. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'initiateur peroxy est un perester, présent à raison d'environ 0,1% à environ 10% en poids.

9. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que l'initiateur UV est choisi parmi (a) des alcoyl diones en C₁ à C₆; (b) des métaux-carbonyles de la formule M_x(CO)_y dans laquelle M est un atome de métal, x est 1 ou 2 et y est un nombre entier déterminé par la valence totale des atomes de métal; et (c) des composés carbonylés de la formule générale R⁹(CO)R¹⁰ dans laquelle R¹⁰ est un groupe alcoyle, aryle, aralcoyle ou alcaryle contenant jusqu'à environ 10 atomes de carbone, et R⁹ est R¹⁰ ou de l'hydrogène; ou R⁹ et R¹⁰ pris ensemble en même temps que le groupe carbonyle forment une cétone aromatique ou hétérocyclique contenant jusqu'à environ 16 atomes de carbone.

30 10. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que l'initiateur de polymérisation UV est présent à raison d'environ 0,1% à environ 10% en poids et est choisi parmi l'acétophénone, la benzophénone et les 1- et 2-acetonaphthone.

35 11. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que le fluide durcissable par UV contient

éventuellement un accélérateur de polymérisation à radicaux libres.

12. Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce que l'accélérateur est une amine choisie
5 parmi les amines secondaires hétérocycliques dans les-
quelles le noyau hétérocyclique est hydrogéné, les N,N-
dialcoyl-arylaminés et les N,N-dialcoyl-arylaminés subs-
tituées dans lesquelles les substituants sont choisis
10 parmi les radicaux alcoyle inférieur de 1 à 4 atomes
de carbone, le nombre de ces substituants étant d'au-
moins deux quand un de ces substituants est dans la po-
sition ortho.

13. Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce que l'accélérateur est un sulfimide organi-
15 que.

14. Procédé selon la revendication 13, caractérisé en ce que le sulfimide est le sulfimide benzoïque.

15. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que le fluide durcissable par UV contient
20 éventuellement un inhibiteur, choisi parmi les benzo-
quinones, les naphtoquinones, les phénanthraquinones, les
anthraquinones et un dérivé substitué de l'un quelconque
des composés précédents.

16. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que le fluide durcissable par UV contient
25 éventuellement un inhibiteur constitué de benzoquinone.