



MINISTERE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

NUMERO DE PUBLICATION : 1006553A3

NUMERO DE DEPOT : 09400004

Classif. Internat. : C08J

Date de délivrance le : 11 Octobre 1994

Le Ministre des Affaires Economiques,

Vu la Convention de Paris du 20 Mars 1883 pour la Protection de la propriété industrielle;

Vu la loi du 28 Mars 1984 sur les brevets d'invention, notamment l'article 22;

Vu l'arrêté royal du 2 Décembre 1986 relatif à la demande, à la délivrance et au maintien en vigueur des brevets d'invention, notamment l'article 28;

Vu le procès verbal dressé le 05 Janvier 1994 à 14H00 à l'Office de la Propriété Industrielle

ARRETE:

ARTICLE 1.- Il est délivré à : VETROTEX FRANCE
avenue des Follaz 130, F-73000 CHAMBERY(FRANCE)

représenté(e)(s) par : PLUCKER Guy, OFFICE KIRKPATRICK S.A., Avenue Wolfers 32 - B
1310 LA HULPE.

un brevet d'invention d'une durée de 20 ans, sous réserve du paiement des taxes annuelles, pour : PROCEDE DE PREPARATION DE PREIMPREGNES VERRE-RESINE DESTINES A LA FABRICATION DE PIECES COMPOSITES.

PRIORITE(S) 07.01.93 FR FRA 9300069

ARTICLE 2.- Ce brevet est délivré sans examen préalable de la brevetabilité de l'invention, sans garantie du mérite de l'invention ou de l'exactitude de la description de celle-ci et aux risques et périls du(des) demandeurs(s).

Bruxelles, le 11 Octobre 1994
PAR DELEGATION SPECIALE :



WUYTS L.
Directeur

PROCEDE DE PREPARATION DE PREIMPREGNES VERRE-RESINE

DESTINES A LA FABRICATION DE PIECES COMPOSITES

La présente invention concerne un procédé de préparation de produits préimprégnés à partir de fils de verre et de résines thermodurcissables en vue de la fabrication, par polymérisation ultérieure, de pièces composites.

Il est bien connu que la fabrication de préimprégnés est une opération délicate qui nécessite un contrôle précis des conditions de sa mise en oeuvre et qui conditionne l'opération ultérieure de préparation des composites par polymérisation totale desdits préimprégnés, ainsi que les caractéristiques des composites finals obtenus. S'il se produit un début de polymérisation, les préimprégnés obtenus sont inutilisables ; de même si la gélification est insuffisante, les préimprégnés obtenus sont collants et posent des problèmes de manipulation et de stockage.

D'autre part, la plus grande partie des composites verre-résine thermodurcissables sont formés à partir de résine époxyde. Or, il est connu d'après la demande de

- 2 -

brevet FR-A-2 336 776 et la demande de certificat d'addition s'y rattachant (FR-A-2 382 079), d'extraire d'un enroulement une tresse de fils de verre, de l'imprégner d'un mélange réagissant à un rayonnement U.V., puis de gélifier et polymériser en un seul stade ce mélange en soumettant ladite tresse audit rayonnement sur une partie de son parcours, le mélange réactif étant constitué de monomères acryliques, mono et polyinsaturés, d'un photoinitiateur formant des radicaux libres sous l'action du rayonnement U.V., et d'une résine époxyde saturée.

Cependant, malgré la réactivité des monomères acryliques sous rayonnement U.V. en présence de photoinitiateurs radicalaires, la présence de la résine époxyde diminue considérablement le taux de polymérisation du mélange en fonction du temps d'irradiation donné, ce qui fait qu'il n'est pas possible de traiter de façon satisfaisante la tresse à des vitesses élevées, sauf à augmenter en conséquence la puissance de la source d'irradiation, ce qui n'est pas sans limites. Dans ce procédé, le mélange n'est ainsi correctement gélifié puis polymérisé que lorsque la tresse défile à une vitesse de l'ordre de 20 m.min^{-1} pour une puissance de tube émetteur de rayonnement U.V. de 80 Watt/cm linéaire de tube.

Il est également connu, d'après le document FR-A-2 341 614, de déposer sur des fils de verre un mélange à base de résine époxyde et de photoinitiateur cationique. Mais là encore, la cinétique de polymérisation est très lente de par la présence des résines époxydes, ce qui a des conséquences défavorables non seulement au niveau de la vitesse de formation du préimprégné, mais aussi au niveau de l'application dudit préimprégné à la formation des composites, où les mêmes problèmes dus à la faible réactivité du mélange se posent.

Un premier objet de l'invention est donc de remédier à ces inconvénients en établissant un procédé de gélification rapide qui s'affranchit des problèmes liés à la présence des résines époxydes.

Un autre objet de l'invention est d'obtenir des préimprégnés aptes à polymériser rapidement dans les

opérations ultérieures de fabrication des pièces composites.

La présente invention a également pour objet un procédé de gélification rapide donnant des produits aptes à la fabrication de composites possédant de bonnes propriétés mécaniques, ceci quel que soit le procédé de polymérisation employé à la suite du procédé de gélification (par rayonnement U.V., par faisceau électronique ou par traitement thermique).

Ces buts sont atteints en rendant notamment la résine d'imprégnation suffisamment réactive, malgré la présence d'époxydes, pour parvenir à l'état de gel sur fibre de verre à des vitesses de bobinage élevées (à partir de 180 m.min^{-1}) lors de la phase imprégnation/gélification sous U.V. Un des avantages de l'invention est l'accroissement de productivité dans la fabrication des préimprégnés mais aussi une meilleure homogénéité dans l'épaisseur des composites finals obtenus, notamment dans les procédés de fabrication de composites par enroulement à partir desdits préimprégnés.

Le procédé, objet de l'invention, consiste à déposer à la surface de fils de verre continus une solution en milieu organique comprenant soit une ou plusieurs résines possédant sur la même molécule les fonctions époxyde et acrylate, soit un mélange de deux ou trois des types de résine suivants : résine époxyde, résine acrylate, résine possédant sur la même molécule les fonctions époxyde et acrylate, cette solution comprenant en outre au moins un photoinitiateur cationique et, éventuellement, un photoinitiateur radicalaire, puis à soumettre lesdits fils à l'action d'un rayonnement U.V. sur une partie de leur parcours.

Selon l'invention, les fils de verre peuvent se présenter sous des formes diverses, telles que fils simples et unidirectionnels, mèches, nappes tissées ou non tissées.

Tout type de résine époxyde peut être utilisé et notamment des résines de type DGEBA (diglycidyl éther de bisphénol A). Les résines époxydes, malgré leur cinétique très lente de réticulation cationique photoinitiée

sous U.V., sont en effet nécessaires à l'obtention des copolymères désirés et favorisent la bonne adhésion du revêtement au verre.

Les résines acrylates assurent, quant à elles, la gélification à grande vitesse du mélange du fait de leur réactivité sous U.V. en présence de photoinitiateurs libérant des radicaux libres.

L'intérêt d'avoir recours à un photoinitiateur cationique s'explique alors par la double fonctionnalité de celui-ci. Sous l'action d'un rayonnement U.V., les photoinitiateurs cationiques absorbant l'énergie des photons du rayonnement libèrent des radicaux libres et des acides de Lewis. Les premiers réagissent très rapidement avec les insaturations acryliques de la résine, assurant ainsi la gélification, tandis que les seconds réagissent beaucoup plus lentement avec les fonctions époxydes, cette deuxième réaction prenant toute son importance dans la polymérisation finale pour obtenir des composites.

Ces réactions, qui se produisent en deux étapes, sont donc particulièrement bien adaptées à la réalisation de produits préimprégnés à base de fibres de verre, puis à la fabrication du composite lui-même à partir de ces préimprégnés.

Les photoinitiateurs cationiques utilisés dans le cadre de l'invention sont choisis dans le groupe des composés d'aryldiazonium, de diaryliodonium, de triarylsulfonium et de triarylsélénium et, de préférence, dans le groupe des composés de triarylsulfonium tels que l'hexafluoroantimoniate de triarylsulfonium (commercialisé par UNION CARBIDE sous la référence UVI 6974) ou l'hexafluorophosphate de triarylsulfonium (commercialisé par UNION CARBIDE sous la référence UVI 6990). Ces photoinitiateurs sont, en général, utilisés en solution dans des solvants organiques donneurs d'hydrogène. Leur teneur pondérale dans la solution est comprise entre 0,5 et 10 % et, de préférence, entre 3 et 5 %.

Dans le cas d'une solution comprenant au moins une résine époxyde et une résine acrylate mais ne comprenant pas de résine bifonctionnelle, il est d'autre part

- 5 -

nécessaire d'ajouter un photoinitiateur radicalaire tel que le 2-hydroxy 2-méthyl 1-phényl propan 1-one (commercialisé par CIBA-GEIGY sous la référence Darocur 1173), le 1-hydroxy cyclohexyl phényl cétone (commercialisé par CIBA-GEIGY sous la référence Irgacure 184) ou le mélange de cétones aromatiques commercialisé par CIBA-GEIGY sous la référence Darocur 1664. On obtient néanmoins, après gélification et polymérisation, un alliage de polymères qui présente de moins bonnes propriétés mécaniques que les mélanges comprenant la résine bifonctionnelle, comme illustré ultérieurement dans les exemples 1-2 et 3-4.

On utilise donc de préférence un mélange comprenant au moins une résine possédant sur la même molécule les fonctions époxyde et acrylate et au moins un photoinitiateur cationique. Le gel obtenu se présente alors sous forme de prépolymères mixtes à fonctionnalités acrylate et époxyde donnant ultérieurement des copolymères aux propriétés mécaniques plus avantageuses que les alliages de polymères possédant les mêmes fonctions.

Selon un mode particulièrement préféré de l'invention, on utilise en outre une résine époxyde. Les prépolymères mixtes à fonctionnalités acrylate et époxyde cités précédemment sont en effet capables de réticuler ultérieurement de manière homogène avec les molécules d'époxydes du mélange ; de plus, la résine bifonctionnelle a un effet synergique sur la réticulation de la résine époxyde et la réactivité des époxydes dans le mélange devient supérieure à la réactivité théorique. Dans ce cas, les propriétés mécaniques des composites ultérieurement obtenus à partir des préimprégnés sont bien plus élevées que dans chacune des autres combinaisons.

Dans ces mélanges, la résine bifonctionnelle est, de préférence, utilisée dans des proportions allant de 5 à 80 % en poids pour, d'une part, permettre l'effet synergique et, d'autre part, éviter des problèmes de viscosité liés à une concentration trop importante de résine bifonctionnelle, problèmes qui requièrent des traitements thermiques supplémentaires.

Les préimprégnés obtenus par un tel procédé peuvent

être stockés pendant plusieurs mois, éventuellement à des températures basses, et manipulés aisément.

Les produits préimprégnés qui sont fabriqués conformément à la présente invention peuvent se présenter sous différentes formes et sont aptes à la fabrication de composites divers. Sans pour autant nous restreindre à ce mode d'application particulier, le procédé s'applique particulièrement à la réalisation de produits composites par enroulement sur un support en rotation d'un fil ou d'une mèche de fils de verre préimprégnés d'une solution conformément à l'invention. Le revêtement des fils de verre peut alors se faire soit directement sous filière, soit à partir d'enroulements desdits fils de verre.

Dans ce dernier cas, les fils de verre sont assemblés sous la forme d'une mèche de fils parallèles qui est enroulée sur une broche en rotation et donne naissance à une bobine de stratifil selon un procédé connu en soi. La mèche est ensuite extraite mécaniquement de la bobine, traverse un bain de la solution définie précédemment dont elle ressort imprégnée, puis, avant d'être bobinée sur un support en rotation, est soumise à l'action d'un rayonnement U.V. sur au moins une partie de son parcours.

On obtient ainsi des préimprégnés dont les spires au niveau de l'enroulement se séparent facilement, la gélification désirée de la solution imprégnant la mèche ayant été obtenue avec un temps d'irradiation de quelques centièmes de seconde seulement. Une telle cinétique permet d'extraire la mèche, de la traiter et de la bobiner à des vitesses de plusieurs dizaines à plusieurs centaines de mètres par minute.

Après stockage des préimprégnés dans des conditions de température et d'hygrométrie contrôlées, les pièces composites sont réalisées de la manière suivante.

Les mèches sont extraites mécaniquement des enroulements et bobinées sur un support en rotation dont la forme est déterminée par celle du produit composite final que l'on veut fabriquer. Pendant toute la phase de bobinage, la polymérisation de la résine imprégnant la mèche est poursuivie et achevée au moyen d'un traitement U.V., d'un

- 7 -

traitement par faisceau électronique ou d'un traitement thermique. Dans ce dernier cas, il peut être utile d'avoir recours à des durcisseurs thermiques tels que le complexe trifluorure de bore éthylamine (commercialisé par CIBA-GEIGY sous la référence HT 973), le méthylène dianiline (commercialisé par CIBA-GEIGY sous la référence HT 972) ou l'anhydride hexahydrophthalique (commercialisé par CIBA-GEIGY sous la référence HT 907).

Au cours du traitement final de polymérisation, les acides de Lewis libérés par le photoinitiateur cationique lors de la gélification de la solution réagissent avec les fonctions époxydes de la molécule mixte et celles de la résine époxyde qui peut être éventuellement l'un des constituants de la solution.

On obtient alors des produits composites pour des temps d'exposition directe, notamment en ce qui concerne le traitement U.V., inférieurs en moyenne à la seconde pour chaque couche de bobinage, l'exposition de chaque couche se poursuivant toutefois pendant toute la durée de l'enroulement du fait de la "transparence" des couches supérieures.

De plus, le durcissement s'effectuant en continu sur pièce de révolution, il n'y a plus de limitation d'épaisseur quant au composite que l'on souhaite obtenir par polymérisation. Ainsi, ce procédé s'applique particulièrement bien à la polymérisation d'épaisseurs de composite supérieures à 4 mm, limite atteinte dans le cas d'une réticulation en masse de pièces composites sous rayonnement U.V.

Il peut parfois être utile de soumettre la mèche préimprégnée à l'action d'un rayonnement infrarouge d'appoint sur une partie du trajet qu'elle parcourt entre l'enroulement et le support en rotation. Ce léger traitement thermique a pour but d'abaisser la viscosité de la solution d'imprégnation afin de favoriser le mouillage des fils constituant la mèche ainsi que le collage entre les spires qui se juxtaposent sur le support en rotation.

Ce traitement se justifie surtout lorsqu'il y a une forte proportion de résine bifonctionnelle dont la viscosité est élevée.

- 8 -

Les exemples qui suivent illustrent, de manière non exhaustive, les avantages de l'invention sans toutefois limiter cette dernière.

EXEMPLE 1

Dans cet exemple, la mèche de fils de verre utilisée est une mèche de fils de verre R, de titre 1600 tex, chaque fil étant constitué de filaments dont le diamètre moyen est de 14 μm . L'imprégnation de la mèche est réalisée à l'aide d'une pompe doseuse à membrane. Le taux moyen d'enduction de la mèche est de 22 % en poids.

La solution organique déposée sur la mèche a la composition suivante, exprimée en pourcentages pondéraux :

- prépolymère époxyde 38,7 %
(DGEBA) commercialisé par SCHELL
sous la référence EPON 828
- prépolymère époxyde/acrylate 59 %
(DGEBA partiellement acrylé)
commercialisé par U.C.B.
sous la référence EBECRYL 3605
- photoinitiateur cationique 2,2 %
hexafluoroantimoniate de triarylsulfonium
commercialisé par UNION CARBIDE
sous la référence UVI 6974

Le photoinitiateur est dissous dans du carbonate de propylène dans la proportion 50/50. La vitesse de bobinage est de 360 m.min⁻¹.

La mèche imprégnée est soumise au rayonnement émis par un tube à vapeur de mercure de 25 cm de longueur et d'une puissance de 60 Watts par centimètre linéaire de tube. Un réflecteur elliptique à l'arrière du tube assure la convergence du rayonnement sur le passage de la mèche. Le taux de conversion mesuré après gélification est compris entre 11,3 % et 23,1 % pour les acrylates, 2,3 % et 6,8 % pour les époxydes, la conversion totale étant de l'ordre de 3 à 8 %.

La mèche ainsi obtenue est ensuite mise en oeuvre dans les conditions suivantes. La mèche, extraite mécaniquement d'un enroulement, est bobinée sous forme d'anneau sur un support en rotation, après avoir été mise sous tension par

- 9 -

un embarrage servant de frein. Entre cet embarrage et le support, la mèche traverse un four dont la température est de l'ordre de 250°C. La vitesse de bobinage est de 12 m.min⁻¹.

La mèche en cours de bobinage sur le support est soumise à un rayonnement U.V. émis par un tube à vapeur de mercure de 25 cm de longueur et d'une puissance de 120 Watts par centimètre linéaire de tube. A l'arrière du tube, un réflecteur assure la convergence du rayonnement. La source de rayonnement U.V. est placée à une distance suffisante du support pour définir à sa surface une zone d'irradiation d'une largeur de l'ordre de 40 mm.

Le taux de conversion obtenu après polymérisation finale est de l'ordre de 100 % pour les époxydes, 55 % pour les acrylates, la conversion totale étant de l'ordre de 95 %. Par ailleurs, la contrainte de cisaillement interlaminaire sur anneau NOL du produit composite obtenu est de 59 MPa.

EXEMPLE 2

Dans cet exemple, un produit composite est réalisé selon la même méthode que précédemment décrite dans l'exemple 1, à partir d'une mèche de fils de verre enduits d'une solution organique de composition suivante, exprimée en pourcentages pondéraux :

- | | |
|--|--------|
| ▪ prépolymère époxyde
(DGEBA) commercialisé par SCHELL
sous la référence EPON 828 | 76,4 % |
| ▪ oligomère diacrylate
commercialisé par HARCROS
sous la référence PHOTOMER 3016 | 14,4 % |
| ▪ triméthyl-ol-propane triacrylate
commercialisé par U.C.B.
sous la référence TMPTA | 4,8 % |
| ▪ photoinitiateur cationique
hexafluoroantimoniate de triarylsulfonium
commercialisé par UNION CARBIDE
sous la référence UVI 6974 | 3,4 % |
| ▪ photoinitiateur radicalaire
2-hydroxy 2-méthyl 1-phényl propane 1 one | 1,0 % |

- 10 -

commercialisé par CIBA GEIGY
sous la référence DAROCUR 1173

La contrainte de cisaillement interlaminaire sur anneau NOL du produit composite obtenu est de 40 MPa.

Les caractéristiques mécaniques des produits composites obtenus selon l'invention en utilisant une solution d'imprégnation comprenant une résine bifonctionnelle et une résine époxyde en présence d'un photoinitiateur cationique sont ainsi meilleures que celles des produits composites obtenus selon l'invention en utilisant un mélange de résine époxyde et de résine acrylate en présence d'un photoinitiateur cationique et d'un photoinitiateur radicalaire (exemple 1).

EXEMPLE 3

Dans cet exemple, un produit préimprégné est réalisé selon la même méthode que précédemment décrite dans l'exemple 1, à partir d'une mèche de fils de verre enduits d'une solution organique de composition suivante, exprimée en pourcentages pondéraux :

- prépolymère époxyde 38,1 %
(DGEBA) commercialisé par SCHELL
sous la référence EPON 828
- prépolymère époxyde/acrylate 57 %
(DGEBA partiellement acrylé)
commercialisé par U.C.B.
sous la référence EBERCRYL 3605
- durcisseur thermique 2,9 %
complexe fluorure de bore, éthylamine
commercialisé par CIBA GEIGY
sous la référence HT 973
- photoinitiateur cationique 3,4 %
hexafluoroantimoniate de triarylsulfonium
commercialisé par UNION CARBIDE
sous la référence UVI 6974

La mèche ainsi obtenue est ensuite utilisée pour réaliser un produit composite par enroulement sur un support en rotation de ladite mèche, la polymérisation de la résine imprégnant la mèche étant poursuivie et achevée au moyen d'un traitement thermique à 160°C pendant 4 heures. La

- 11 -

vitesse de bobinage est de 360 m.min^{-1} .

La contrainte de cisaillement interlaminaire sur anneau NOL du produit composite ainsi obtenu est de 63 MPa.

EXEMPLE 4

Dans cet exemple, un produit composite est réalisé selon la même méthode que précédemment décrite dans l'exemple 3, à partir d'une mèche de fils de verre enduits d'une solution organique de composition suivante, exprimée en pourcentages pondéraux :

- prépolymère époxyde 74,7 %
(DGEBA) commercialisé par SCHELL
sous la référence EPON 828
- oligomère diacrylate 14,0 %
commercialisé par HARCROS
sous la référence PHOTOMER 3016
- triméthyl-ol-propane triacrylate 4,7 %
commercialisé par U.C.B.
sous la référence TMPTA
- durcisseur thermique 2,8 %
complexe fluorure de bore, éthylamine
commercialisé par CIBA GEIGY
sous la référence HT 973
- photoinitiateur cationique 2,8 %
hexafluoroantimoniate de triarylsulfonium
commercialisé par UNION CARBIDE
sous la référence UVI 6974
- photoinitiateur radicalaire 1,0 %
2-hydroxy 2-méthyl 1-phényl propane 1 one
commercialisé par CIBA GEIGY
sous la référence DAROCUR 1173

La contrainte de cisaillement interlaminaire sur anneau NOL du produit composite obtenu est de 54 MPa.

EXEMPLE COMPARATIF

Dans cet exemple, un produit composite est réalisé selon la même méthode que précédemment décrite dans l'exemple 3, à partir d'une mèche de fils de verre enduits d'une solution organique de composition suivante, exprimée en pourcentages pondéraux :

- prépolymère époxyde 76,2 %

- 12 -

- (DGEBA) commercialisé par SCHELL
sous la référence EPON 828
- oligomère diacrylate 15,2 %
commercialisé par HARCROS
sous la référence PHOTOMER 3016
 - triméthyl-ol-propane triacrylate 5,1 %
commercialisé par U.C.B.
sous la référence TMPTA
 - durcisseur thermique 2,3 %
complexe fluorure de bore, éthylamine
commercialisé par CIBA GEIGY
sous la référence HT 973
 - photoinitiateur radicalaire 1,2 %
2-hydroxy 2-méthyl 1-phényl propane 1 one
commercialisé par CIBA GEIGY
sous la référence DAROCUR 1173

La contrainte de cisaillement interlaminaire sur anneau NOL du produit composite obtenu est de 52 MPa.

Les caractéristiques mécaniques des produits composites obtenus selon l'invention sont aussi bonnes, sinon meilleures, que les caractéristiques mécaniques des produits composites obtenus dans les mêmes conditions à partir de préimprégnés selon l'art antérieur.

Encore une fois, ces exemples ne sont pas limitatifs. Le procédé selon l'invention peut s'appliquer à la fabrication de divers types de produits préimprégnés sous forme de mèches, de feuilles ou d'articles façonnés. Les composites obtenus à partir de ces préimprégnés peuvent être, par exemple, des tubes, des capacités, des réservoirs ou des citernes...

REVENDEICATIONS

1. Procédé de fabrication de produits préimprégnés verre-résine thermodurcissable destinés à l'obtention de pièces composites, qui consiste à déposer à la surface de fils de verre continus une solution en milieu organique comprenant soit une ou plusieurs résines possédant sur la même molécule les fonctions époxyde et acrylate, soit un mélange de deux ou trois des types de résine suivants : résine époxyde, résine acrylate, résine possédant sur la même molécule les fonctions époxyde et acrylate, cette solution comprenant en outre au moins un photoinitiateur cationique et, éventuellement, un photoinitiateur radicalaire, puis à soumettre lesdits fils à l'action d'un rayonnement U.V. sur une partie de leur parcours.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la solution contient de 5 à 80 % d'une résine possédant sur la même molécule les fonctions époxyde et acrylate.

3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que la solution contient une résine époxyde.

4. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la solution contient une résine époxyde et une résine acrylate ainsi qu'un photoinitiateur cationique et un photoinitiateur radicalaire.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que les photoinitiateurs utilisés sont choisis dans le groupe des composés d'aryldiazonium, de diaryliodonium, de triarylsulfonium et de triarylsélénium.

6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que les photoinitiateurs sont choisis dans le groupe des composés de triarylsulfonium.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que les fils sont imprégnés d'une solution dont la teneur pondérale en photoinitiateur cationique est comprise entre 0,5 et 10 % et, de préférence, entre 3 et 5 %, le ou lesdits photoinitiateurs étant en solution dans un solvant organique donneur d'hydrogène.

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'on extrait mécaniquement

- 14 -

les fils d'un enroulement, on les met en contact avec la solution, on les bobine sur un support en rotation et on les soumet à l'action d'un rayonnement U.V. sur au moins une partie de leur parcours avant d'être bobinés.

9. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que le temps d'irradiation est de l'ordre de quelques centièmes de seconde.

10. Procédé selon l'une des revendications 8 à 9, caractérisé en ce que l'on extrait mécaniquement les fils de l'enroulement obtenu précédemment, on les bobine sur un support en rotation et on les soumet sur ledit support pendant l'opération de bobinage à un traitement par rayonnement U.V., par faisceau électronique ou à un traitement thermique en présence éventuellement d'un durcisseur thermique.

11. Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que l'on soumet les fils à l'action d'un rayonnement infrarouge sur au moins une partie du trajet parcouru par les fils entre l'enroulement et le support.

12. Procédé selon l'une des revendications 10 à 11, caractérisé en ce que l'irradiation sous rayonnement U.V. se fait pendant toute la durée de l'enroulement, chaque couche étant exposée directement au rayonnement sur une durée inférieure en moyenne à la seconde.

13. Application du procédé tel que défini dans l'une quelconque des revendications 10 à 12 à la réalisation de composites.

14. Application du procédé tel que défini dans l'une quelconque des revendications 10 à 12 à la réalisation de composites, lesdits composites étant polymérisés sur des épaisseurs dépassant 4 mm sous rayonnement U.V.



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE
établi en vertu de l'article 21 § 1 et 2
de la loi belge sur les brevets d'invention
du 28 mars 1984

Numero de la demande
nationale

BO 4897
BE 9400004

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.5)
Y	US-A-4 892 764 (K.F. DRAIN ET AL.) * revendications 1-4,9,13,15 * * colonne 6, ligne 52 - colonne 7, ligne 13 * * colonne 8, ligne 13 - colonne 8, ligne 17 * * colonne 13, ligne 4 - colonne 14, ligne 7 * ---	1,4-14	C08J5/24 C08J3/24
Y	EP-A-0 393 407 (NATIONAL STARCH AND CHEMICAL INVESTMENT HOLDING CORPORATION)	1,4-14	
Y	* revendications 1-6,8-14 * * page 4, ligne 37 - page 5, ligne 26 * * page 5, ligne 56 - page 6, ligne 50 * * page 7, ligne 21 - page 7, ligne 26 * ---	1-6	
Y	FR-A-2 341 613 (CIBA-GEIGY AG.) * revendications 1,3-5,7,8,11,13-16 * * exemple 3 * -----	1-6	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.5)
			C08J
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
30 Mai 1994		Hallemesch, A	
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET BELGE NO.**

BO 4897
BE 9400004

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche visé ci-dessus.

Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

30-05-1994

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US-A-4892764	09-01-90	AU-A- 2909789	23-05-89
		EP-A- 0380591	08-08-90
		JP-T- 3500665	14-02-91
		WO-A- 8903761	05-05-89
		US-A- 5305601	26-04-94
		DE-A- 3682398	12-12-91
		EP-A, B 0245559	19-11-87
		JP-A- 62215624	22-09-87
		US-A- 5057348	15-10-91
		DE-A- 3785039	29-04-93
		DE-T- 3785039	07-10-93
		EP-A, B 0313574	03-05-89
		JP-T- 1500865	23-03-89
		WO-A- 8800135	14-01-88
EP-A-0393407	24-10-90	JP-A- 4261489	17-09-92
FR-A-2341613	16-09-77	GB-A- 1570991	09-07-80
		CA-A- 1082126	22-07-80
		CH-A- 628362	26-02-82
		DE-A, C 2706549	25-08-77
		JP-C- 1413847	10-12-87
		JP-A- 52100574	23-08-77
		JP-B- 62019455	28-04-87
		NL-A- 7701708	23-08-77
		SE-B- 424082	28-06-82
		SE-A- 7701829	20-08-77
		US-A- 4092443	30-05-78
		CA-A- 1085342	09-09-80
		DE-A, C 2706638	25-08-77
		FR-A, B 2341611	16-09-77
		JP-C- 1366412	26-02-87
		JP-A- 52107067	08-09-77
		JP-B- 61032336	26-07-86
		US-A- 4252593	24-02-81