

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
27 avril 2006 (27.04.2006)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2006/043009 A1

(51) Classification internationale des brevets :
G03F 7/038 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2005/050876

(22) Date de dépôt international :
20 octobre 2005 (20.10.2005)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
0452413 22 octobre 2004 (22.10.2004) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : EADS
SPACE TRANSPORTATION SAS [FR/FR]; 37 Boule-
vard de Montmorency, F-75116 PARIS (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : DE-
FOORT, Brigitte [FR/FR]; 4, rue César Franck, F-33160
SAINT MEDARD EN JALLES (FR). COQUERET,
Xavier [FR/FR]; 1, rue Mermoz, F-59133 PHALEMPIN
(FR). LACOUR, Dominique [FR/FR]; 8, allée de Pi-
toret, F-33370 TRESSSES (FR).

(74) Mandataire : POULIN, Gérard; BREVALEX, 3, rue du
Docteur Lancereaux, F-75008 PARIS (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de
protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO,
CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB,
GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG,
KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA,
MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ,
OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC,
VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre
de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),
européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT,
RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

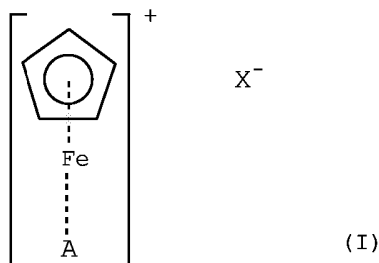
Publiée :

— avec rapport de recherche internationale
— avant l'expiration du délai prévu pour la modification des
revendications, sera republiée si des modifications sont re-
çues

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrégia-
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de
la Gazette du PCT.

(54) Title: RIGIDIFICATION OF STRUCTURES TO BE DEPLOYED BY INFLATING, PARTICULARLY FOR USE IN SPACE

(54) Titre : RIGIDIFICATION DE STRUCTURES A DEPLOIEMENT PAR GONFLAGE, EN PARTICULIER A USAGE SPA-
TIAL



(57) Abstract: The invention relates to the rigidification of structures to be
deployed by inflating, particularly for use in space. More specifically, the
invention relates to a flexible membrane for structures to be deployed by in-
flating, which comprises a layer of a composite and at least one polymer film,
which is permeable to visible light and covers one of the faces of this layer,
said composite being formed from a fibrous material impregnated with a com-
position including an epoxy resin or epoxy acrylate resin and a photoinitiator,
and is characterized in that the photoinitiator is an iron-arene complex salt of
formula (I) or A is an arene group, whereas X is a non-nucleophilic anion. The
applications of the invention consist of: the manufacture of radar-type devices,
solar panels, reflectors, sun shades, antennas, solar mirrors or sails, designed
for outfitting orbital vehicles or space or planetary exploration vehicles.

(57) Abrégé : L'invention concerne la rigidification de structures à déploiement par gonflage, en particulier à usage spatial. Plus
spécifiquement, l'invention concerne une membrane souple pour structures à déploiement par gonflage, qui comprend une couche
d'un composite et au moins un film polymère perméable à la lumière visible recouvrant l'une des faces de cette couche, ledit composite
étant formé d'un matériau fibreux imprégné d'une composition renfermant une résine époxyde ou époxy-acrylate et un photoinitia-
teur, et qui est caractérisée en ce que le photoinitiateur est un sel de complexe fer-arène de formule générale (I) où A est un groupe
arène, tandis que X est un anion non nucléophile. Applications : fabrication de dispositifs de type radars, panneaux solaires, réflec-
teurs, pares-soleil, antennes, miroirs ou voiles solaires, destinés à équiper des engins orbitaux ou d'exploration spatiale ou planétaire.

WO 2006/043009 A1

**RIGIDIFICATION DE STRUCTURES A DEPLOIEMENT PAR
GONFLAGE, EN PARTICULIER A USAGE SPATIAL**

DESCRIPTION

5 DOMAINE TECHNIQUE

L'invention concerne la rigidification de structures à déploiement par gonflage, en particulier à usage spatial.

10 Plus spécifiquement, l'invention se rapporte à une membrane souple pour des structures à déploiement par gonflage, à un procédé permettant de rigidifier cette membrane, ainsi qu'aux utilisations de cette membrane et de ce procédé.

15 L'invention trouve notamment application dans la fabrication de dispositifs de type radars, panneaux solaires, réflecteurs, paires-soleil, antennes, miroirs ou voiles solaires, destinés à équiper des engins orbitaux tels que des satellites, des télescopes ou des stations orbitales, ou des engins d'exploration
20 spatiale ou planétaire tels que des sondes ou des robots.

ÉTAT DE LA TECHNIQUE ANTÉRIEURE

La réalisation de dispositifs compacts et ultralégers, aptes à se déployer par gonflage après
25 placement en orbite, a été envisagée dès le début de l'ère spatiale.

Elle a donné lieu au dépôt d'un certain nombre de brevets parmi lesquels on peut citer, à titre d'exemples, les brevets américains n° 5,044,579 [1] et
30 n° 5,660,644 [2].

Ces dispositifs comprennent un ensemble de structures creuses, généralement tubulaires, qui sont constituées de membranes fines pliées de sorte à former un soufflet et dont le déploiement résulte de leur remplissage par un gaz sous pression comme l'azote, qui est stocké dans un réservoir attenant. Ces structures sont aussi connues sous le nom de "structures Gossamer".

L'une des difficultés posées par la réalisation de structures Gossamer est liée à l'agressivité de l'environnement spatial. En effet, l'espace est chargé de micrométéorites susceptibles de percer toute membrane étanche et par là de provoquer des fuites et un dégonflage faisant perdre leur forme aux structures déployées. Il est donc nécessaire de les rigidifier après leur déploiement.

A ce jour, trois grands types de techniques de rigidification ont été proposés : des techniques mécaniques, des techniques physiques et des techniques chimiques.

Les techniques mécaniques consistent à utiliser la pression du gaz de remplissage pour appliquer à une feuille de métal, par exemple d'aluminium, incluse dans la structure une contrainte supérieure à la résistance au formage de ce métal en sorte que, une fois la pression supprimée, la feuille de métal donne à la structure une forme et une rigidité.

Les techniques physiques sont, elles, basées sur une transition de phase (par exemple, le refroidissement d'un matériau à une température

inférieure à sa température de transition vitreuse), sur l'utilisation de matériaux à mémoire de forme ou encore sur l'évaporation d'un solvant ou d'un plastifiant présent dans la structure.

5 Quant aux techniques chimiques, elles visent à induire, par la température ou les ultraviolets, la polymérisation d'une résine, cette polymérisation pouvant être accélérée par des catalyseurs véhiculés par le gaz de remplissage.

10 Dans le cadre d'une évaluation de ces différentes techniques, fondée sur les données de la littérature, les Inventeurs sont arrivés à la conclusion que la polymérisation d'une résine induite par les ultraviolets serait l'une des voies de
15 rigidification les plus intéressantes des structures Gossamer, tant en ce qui concerne la fiabilité de cette technique de rigidification, les coûts des matériaux utilisés et de leur mise en œuvre, que les propriétés mécaniques des structures rigidifiées (données non
20 publiées).

La figure 1 jointe en annexe illustre, sous une forme schématique, le type de construction actuellement retenu pour une structure Gossamer destinée à être rigidifiée par polymérisation d'une
25 résine induite par les ultraviolets. Sur cette figure, n'a été volontairement représentée qu'une portion de la structure et à l'état déployé, de manière à rendre visibles les éléments qui la constituent.

Cette structure se présente sous la forme
30 d'un tube 1 dont la paroi est formée par une membrane souple qui comprend une ou plusieurs épaisseurs d'un

tissu 2 préimprégné d'une composition à base d'une résine photopolymérisable, prises en sandwich entre deux films minces polymères, respectivement 3 et 4. Ces films ont pour fonction d'assurer l'étanchéité
5 nécessaire au gonflage de la structure et d'éviter que les épaisseurs de tissu imprégné ne se collent entre elles lorsque la membrane est pliée dans la structure avant déploiement, ce qui empêcherait, en effet, le déploiement de la structure.

10 Une couverture thermique multicouche 5 complète éventuellement ce sandwich.

La structure comporte, par ailleurs, une lampe à ultraviolets 6 qui est disposée à l'intérieur du tube 1.

15 La composition à base de résine photopolymérisable doit comprendre, outre un oligomère réactif correspondant à la molécule de base de la résine, au moins un photoinitiateur sensible aux ultraviolets, c'est-à-dire un composé qui se décompose
20 lorsqu'il est exposé aux ultraviolets pour produire des espèces chimiques dont le rôle est d'initier la polymérisation de la résine.

Dans le cas d'une structure Gossamer, les polymères constituant les films minces 3 et 4 doivent
25 répondre à des spécifications propres au domaine spatial. En particulier, ces films doivent être capables de supporter des températures extrêmes et présenter des propriétés de résistance mécanique particulièrement élevées. De ce fait, un nombre
30 restreint de polymères est susceptible d'être utilisé. En pratique, il s'agit de polyimides aromatiques, de

poly(arylène éther benzimidazole) et de poly-(benzoxazole), les polyimides aromatiques étant actuellement préférés.

Or, dans le cadre de leurs travaux, les
5 Inventeurs ont constaté que ces polymères absorbent fortement la lumière à des longueurs d'onde inférieures à 400 nm, en sorte que leur utilisation est incompatible avec la rigidification d'une structure Gossamer par polymérisation d'une résine induite par
10 des ultraviolets (données non publiées).

Les Inventeurs se sont donc fixés pour but de fournir une membrane souple qui soit apte à entrer dans la constitution de structures à déploiement par gonflage, et à être rigidifiée en réponse à une
15 irradiation autre qu'ultraviolette.

Les Inventeurs se sont aussi fixés pour but que cette polymérisation puisse être initiée par un photoinitiateur ne nécessitant pas d'être associé à un photosensibilisateur, et que la polymérisation soit de
20 nature ionique plutôt que radicalaire de sorte qu'il soit possible de contrôler indépendamment l'initiation de la polymérisation et la polymérisation elle-même, et que la polymérisation, une fois initiée, puisse se poursuivre en l'absence d'irradiation.

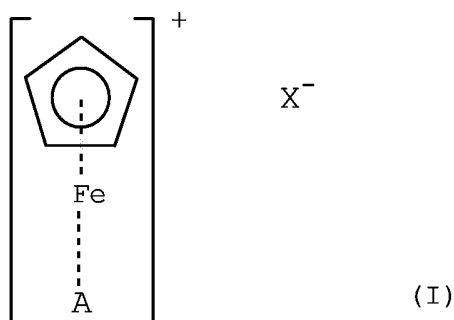
Les Inventeurs se sont de plus fixés pour
25 but que cette polymérisation puisse être initiée dans des conditions analogues à celles qui règnent dans un environnement spatial (c'est-à-dire, sous vide ou sous une très faible pesanteur et à des températures allant
30 de -150°C à $+200^{\circ}\text{C}$), en utilisant un système d'irradiation le plus léger et le petit possible, et

avec la même efficacité quel que soit le laps de temps s'étant écoulé depuis la fabrication de la membrane, de sorte à ce que cette membrane convienne parfaitement à des structures à déploiement par gonflage à usage spatial.

Les Inventeurs se sont encore fixés pour but que la polymérisation de la résine s'accompagne d'un phénomène de blanchiment (ou "bleaching" en langue anglaise) du photoinitiateur après photolyse, de sorte à garantir une polymérisation de la résine sur la totalité de l'épaisseur qu'elle occupe dans la membrane, et, par voie de conséquence, une optimisation des propriétés mécaniques de la membrane, une fois cette polymérisation achevée.

15 **EXPOSÉ DE L'INVENTION**

Ces buts, et d'autres encore, sont atteints par l'invention qui a, en premier lieu, pour objet une membrane souple pour structure à déploiement par gonflage, laquelle membrane comprend au moins une couche d'un composite et au moins un film polymère perméable à la lumière visible qui recouvre l'une des faces de cette couche, ledit composite étant formé d'un matériau fibreux imprégné d'une composition renfermant une résine époxyde ou époxy-acrylate et un photoinitiateur, et est caractérisée en ce que le photoinitiateur est choisi parmi les sels de complexes fer-arène de formule générale (I) ci-après :



dans laquelle A représente un groupe arène, tandis que X représente un anion non nucléophile.

5 L'utilisation de sels de complexes fer-arène pour initier la polymérisation d'une résine époxyde ou époxy-acrylate n'est pas nouvelle en soi. Elle a notamment été proposée dans le brevet américain n° 5,047,376 [3] pour la réalisation de matériaux de revêtement, de peintures et d'adhésifs, ainsi que pour l'encapsulation de composants électroniques.

Ce qui, par contre, est totalement nouveau et inattendu, est le fait que, d'une part, ces sels soient capables d'initier la polymérisation d'une résine de type époxyde ou époxy-acrylate en réponse à une lumière visible qui ne leur est pas appliquée directement mais à travers un film polymère intercalé entre la composition dans laquelle ils se trouvent et la source émettrice de cette lumière visible, et que, d'autre part, leur utilisation en tant que photoinitiateurs soit parfaitement adaptée à la rigidification d'une membrane destinée à entrer dans la constitution d'une structure Gossamer.

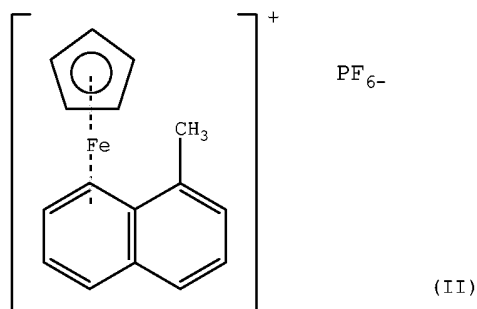
Dans la formule générale (I) ci-avant, le groupe arène peut être tout groupe hydrocarboné aromatique mono- ou polycyclique comportant de 6 à 32

atomes de carbone et, de préférence, de 6 à 12 atomes de carbone, dans le noyau aromatique, ce groupe hydrocarboné pouvant porter un ou plusieurs substituants identiques ou différents, choisis parmi
 5 les atomes d'halogène et les groupes alkyle, alcoyle, halogénoalkyle, nitroalkyle, cyanoalkyle et alcoxycarbone, linéaires ou ramifiés.

A titre d'exemples d'un tel groupe arène, on peut citer le benzène, le cumène, le naphthalène, le
 10 méthyl-naphthalène, le phénanthrène, le fluorène, le coronène et l'ovalène.

L'anion non nucléophile peut être, lui, un anion halogéné ou chloré d'un élément choisi parmi le bore, le phosphore, l'arsenic, l'antimoine, le fer et
 15 le bismuth comme, par exemple, BF_4^- , PF_6^- , AsF_6^- , SbF_6^- , SbCl_6^- , FeCl_4^- , BiCl_6^- , ou bien un anion d'un acide sulfonique fluoroaliphatique ou perfluoroaromatique comme, par exemple, CF_3SO_3^- , $\text{C}_3\text{F}_7\text{SO}_3^-$, $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3^-$, $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{SO}_3^-$ ou encore $\text{C}_6\text{F}_5\text{SO}_3^-$.

20 Parmi les sels de complexes de fer-arène de formule générale (I), on préfère notamment l'hexa-fluorophosphate de cyclopentadiényl 1-méthyl-naphthalène ferrocénium qui répond à la formule particulière (II) ci-après :



ce composé s'étant, en effet révélé, présenter des propriétés particulièrement intéressantes, en particulier en termes de sensibilité à la lumière visible, même lorsque celle-ci lui est appliquée à travers un film polymère, et de stabilité à la chaleur.

Les sels de complexes de fer-arène de formule générale (I) peuvent notamment être obtenus par substitution d'un anion cyclopentadiényle du ferrocène par le groupe arène, en présence d'une poudre d'aluminium et de chlorure d'aluminium, comme décrit par Nesmeyanov et al., *Dokl. Akad. Nauk.*, SSSR 1965, 166, 607 [4].

Conformément à l'invention, le photo-initiateur représente, de préférence, de 0,1% à 10% en masse de la masse de la résine, et mieux encore de 0,2 à 5% en masse de la masse de la résine.

Le matériau fibreux entrant dans la constitution du composite peut être tout matériau constitué de fibres classiquement utilisées comme fibres de renfort comme, par exemple, un matériau en fibres de verre, en fibres de silice, en fibres de quartz, en fibres de carbone, en fibres métalliques comme des fibres d'acier, des fibres d'aluminium ou des fibres de bore, en fibres organiques comme les fibres aramides, les fibres de polyéthylène, les fibres de polyester ou les fibres de polybenzoxazole (BPO), en fibres de carbure de silicium, ou encore un matériau constitué d'un mélange de telles fibres.

Ce matériau fibreux peut se présenter, selon la nature des fibres qui le constituent, sous la forme de fils coupés, de fibres broyées, de mats à

filaments continus, de mats à filaments coupés, de stratifils (ou "rovings" en langue anglaise), de tissus, de tricots, de feutres, etc, ou encore sous la forme de complexes réalisés par association de
5 différents types de matériaux plans.

Le matériau fibreux est, de préférence, constitué de fibres de carbone, de fibres de verre (par exemple, un taffetas de verre E, de 125 g/m², tel que commercialisé par la société PORCHER INDUSTRIES sous la
10 référence 3365-1270-977C1) ou d'un mélange de ces fibres.

Quant à la résine qui imprègne ce matériau fibreux, elle est, de préférence, une résine dérivée du bisphénol A, et notamment une résine diglycidyl éther
15 de bisphénol A (ou résine DGEBA) comme celles commercialisées par la société DOW PLASTICS sous les références DER[®] 330 et DER[®] 332, ou un dérivé acrylique multifonctionnel d'une telle résine.

En variante, cette résine peut également
20 être choisie parmi les résines époxycycloaliphatiques, les résines époxynovolaques et les résines issues de mélanges de ces résines entre elles ou de ces résines avec une résine DGEBA.

Conformément à l'invention, le film
25 polymère perméable à la lumière visible peut former la face interne de la membrane, tandis que l'autre face de la couche de composite est recouverte d'une couverture thermique qui forme la face externe de cette membrane.

En variante, la couche de composite peut
30 être intercalée entre deux films polymères perméables à la lumière visible, identiques ou différents, auquel

cas l'un de ces films polymères forme la face interne de la membrane, tandis que l'autre de ces films est recouvert d'une couverture thermique qui forme la face externe de cette membrane.

5 Dans tous les cas, le ou les films polymères perméables à la lumière visible sont, de préférence, un ou des films d'un polyimide aromatique, d'un poly(arylène éther benzimidazole) ou d'un poly(benzoxazole), les films en polyimide aromatique
10 comme ceux commercialisés par la société DUPONT sous la marque Kapton[®] et par la société UBE INDUSTRIES sous la marque Upilex[®], étant particulièrement préférés. Ce ou ces films polymères ont, par exemple, une épaisseur de 25 à 150 microns.

15 La couverture thermique a pour fonction de protéger la membrane contre les températures extrêmes régnant dans un environnement spatial et à maintenir sa température interne dans une gamme relativement limitée, typiquement entre -50 et +110°C.

20 Selon l'usage auquel est destinée la membrane, cette couverture thermique peut être plus ou moins complexe. Ainsi, elle peut notamment être constituée d'une couche ou d'une série de couches d'un matériau présentant à la fois des propriétés barrières
25 aux radiations et une faible émissivité infrarouge (polyester Mylar[®], polyimide aromatique Kapton[®], ...), ces couches pouvant être revêtues sur l'une ou leurs deux faces d'un métal (aluminium, argent, or, oxyde d'étain et d'indium, ...) et être séparées les unes des
30 autres par une ou plusieurs couches d'un matériau à

faible conductivité thermique comme du tulle de Dacron®.

La membrane souple selon l'invention est remarquable notamment en ce qu'elle est susceptible
5 d'être rigidifiée par un mécanisme de polymérisation cationique de la résine qu'elle renferme et en ce que cette polymérisation peut être initiée sous l'effet de l'application d'une lumière visible et être activée par la chaleur, cette activation pouvant être réalisée
10 conjointement avec l'initiation ou de manière différée. Il est ainsi possible de contrôler si on le souhaite l'initiation de la polymérisation de la résine indépendamment de la polymérisation proprement dite.

En outre, cette polymérisation s'étend sur
15 toute l'épaisseur occupée par la résine dans la membrane du fait que les sels de complexes fer-arène de formule (I) blanchissent après photolyse.

Aussi, l'invention a-t-elle également pour objet un procédé de rigidification d'une membrane
20 souple telle que précédemment définie, ce procédé étant caractérisé en ce qu'il comprend :

a) l'irradiation de la membrane par une lumière visible au travers dudit au moins un film polymère perméable à la lumière visible pour initier la
25 polymérisation de la résine présente dans cette membrane, et

b) le chauffage de la membrane pour activer la polymérisation de ladite résine,
et en ce que le chauffage de la membrane peut être
30 effectué simultanément ou postérieurement à son irradiation.

Conformément à l'invention, la membrane souple peut être irradiée aussi bien avec une lumière monochromatique que polychromatique pour autant que le rayonnement incident se situe dans une partie du domaine d'absorption de l'initiateur correspondant à des longueurs d'onde non filtrées par les constituants de la membrane qu'il traverse.

Dans tous les cas, la durée de l'irradiation est choisie en fonction notamment des dimensions de la membrane devant être rigidifiée et du nombre et de la puissance des sources lumineuses utilisées, sachant que cette durée peut aller de plusieurs dizaines de minutes à plusieurs dizaines d'heures, voire davantage.

De manière similaire, la durée du chauffage peut également aller de plusieurs dizaines de minutes à plusieurs dizaines d'heures ou plus selon les dimensions de la membrane à rigidifier, du système de chauffage utilisé et, surtout, de la température de chauffage choisie, sachant que la membrane est, de préférence, chauffée à une température au moins égale à 50°C mais ne dépassant pas 120°C.

Selon un mode de mise en œuvre préféré du procédé selon l'invention, le chauffage de la membrane est effectué postérieurement à l'irradiation de cette membrane, auquel cas la membrane peut aussi bien être chauffée immédiatement après la fin de l'irradiation que de manière différée.

La membrane souple selon l'invention est particulièrement bien adaptée à entrer dans la constitution de structures à déploiement par gonflage à

usage spatial, et notamment de structures du type de celle illustrée sur la figure 1 jointe en annexe, à ceci près que la lampe à ultraviolets 6 montrée sur cette figure devra être remplacée par une ou plusieurs
5 sources émettrices d'une lumière visible, mono- ou polychromatique.

Ainsi, par exemple, dans la mesure où, dans le cadre d'une application spatiale, il est souhaitable d'utiliser des sources de lumière à la fois très
10 légères et de faible puissance, la ou les sources de lumière visible pourront être des diodes électroluminescentes (ou "Light-Emitting Diodes" en langue anglaise).

Le chauffage de la membrane souple pourra
15 être, lui, assuré soit par un dispositif de chauffage intégré dans la structure et activable sur commande, soit par la température susceptible d'exister naturellement dans la structure lorsque celle-ci se trouvera exposée au soleil, notamment s'il s'agit d'une
20 structure déployable faisant partie d'un dispositif orbital.

L'invention a donc encore pour objet l'utilisation d'une membrane souple telle que précédemment définie dans une structure à déploiement
25 par gonflage, ainsi que l'application du procédé de rigidification de cette membrane tel que précédemment défini à la rigidification d'une structure à déploiement par gonflage.

L'invention sera mieux comprise à la
30 lumière du complément de description qui suit, qui se rapporte à des exemples illustrant les caractéristiques

physico-chimiques de deux sels de complexes fer-arène de formule (I) ci-avant ainsi que l'intérêt d'utiliser ces sels comme photoinitiateurs dans la rigidification d'une structure Gossamer par polymérisation d'une
5 résine époxyde.

Bien entendu, ce complément est donné à titre d'illustration de l'invention et n'en constitue en aucune manière une limitation.

BRÈVE DESCRIPTION DES DESSINS

10 La figure 1, déjà commentée, illustre schématiquement le type de construction actuellement retenu pour une structure tubulaire à déploiement par gonflage, destinée à être rigidifiée par polymérisation induite par les ultraviolets.

15 La figure 2 représente les spectres d'absorption UV-visible d'un premier photoinitiateur de formule générale (I) à une concentration de 0,2% m/v dans l'acétonitrile et dans le tétrahydrofurane (courbe A), ainsi que dans le dichlorométhane (courbe B).

20 La figure 3 représente les spectres d'absorption UV-visible d'un deuxième photoinitiateur de formule générale (I) à des concentrations de 0,06% m/v (courbe A), de 0,1% m/v (courbe B) et de 0,2% m/v (courbe C) dans l'acétonitrile.

25 La figure 4 illustre l'évolution du spectre d'absorption UV-visible d'un film mince d'une résine époxyde additionnée du premier photoinitiateur de formule (I) à une concentration de 2% m/m lorsqu'on applique à ce film des irradiations visibles de durée
30 croissante sans intercaler de film polymère entre ce film et la source de lumière visible.

La figure 5 illustre l'évolution du spectre d'absorption UV-visible d'un film mince d'une résine époxyde additionnée du premier photoinitiateur de formule (I) à une concentration de 2% m/m lorsqu'on applique à ce film des irradiations visibles de durée croissante à travers un film polymère.

La figure 6 illustre l'évolution du spectre d'absorption UV-visible d'un film mince d'une résine époxyde additionnée du deuxième photoinitiateur de formule (I) à une concentration de 2% m/m lorsqu'on applique à ce film des irradiations visibles de durée croissante sans intercaler de film polymère entre ce film et la source de lumière visible.

La figure 7 illustre l'évolution du spectre d'absorption UV-visible d'un film mince d'une résine époxyde additionnée du deuxième photoinitiateur de formule (I) à une concentration de 2% m/m lorsqu'on applique à ce film des irradiations visibles de durée croissante à travers un film polymère.

EXPOSÉ DÉTAILLÉ DE MODES DE RÉALISATION PARTICULIERS

Les exemples qui suivent ont été réalisés en utilisant deux sels de complexe fer-arène différents comme photoinitiateurs, à savoir :

* d'une part, l'hexafluorophosphate de cyclopentadiényl cumène ferrocénium, ci-après dénommé "photoinitiateur 1" et qui répond à la formule générale (I) dans laquelle A est un groupe cumène et X représente PF_6 ; et

* d'autre part, l'hexafluorophosphate de cyclopentadiényl 1-méthylnaphtalène ferrocénium, ci-

après dénommé "photoinitiateur **2**" et qui répond à la formule particulière (II).

Le photoinitiateur **1** a été obtenu auprès de la société CIBA-GEIGY (référence commerciale : Irgacure
5 261), tandis que le photoinitiateur **2** a été synthétisé par substitution d'un anion cyclopentadiényle du ferrocène par un groupe 1-méthylnaphtalène en présence d'une poudre d'aluminium et de chlorure d'aluminium selon le mode opératoire suivant.

10 On prépare dans un ballon à fond rond, muni d'une tubulure latérale, d'une ampoule à coulée et d'un barreau aimanté, un mélange composé de 3,75 g de ferrocène (ALDRICH PRODUCT, référence F408), de 0,75 g d'une poudre d'aluminium (ALDRICH PRODUCT, référence
15 21,475-2) et de chlorure d'aluminium. On purge trois fois avec de l'argon, puis on ajoute au mélange, sous agitation, 80 mL de 1-méthylnaphtalène saturé d'argon et 0,36 mL d'eau saturée d'argon et le tout est mis au reflux pendant 2 heures sous argon.

20 On ajoute le mélange résultant à 150 mL d'un mélange de glace et d'eau, toujours sous agitation. On transfère la plus grande quantité possible de solide obtenu dans un erlenmeyer, que l'on concasse avec une baguette en verre et on transfère le
25 mélange résultant dans une ampoule à décanter. On sépare la phase aqueuse de la phase organique. On ajoute à la phase aqueuse 0,39 g d'acide ascorbique pour réduire les ions ferricinium $[\text{Fe}(\text{Cp})_2]^+$ en ferrocène, puis on l'extrait par 3 x 75 mL d'hexane
30 pour éliminer le ferrocène et on la filtre sous aspiration pour éliminer l'aluminium résiduel.

On prépare une solution de 3 g de NH_4PF_6 dans 15 mL d'eau que l'on ajoute au filtrat sous agitation pour obtenir un précipité correspondant au sel brut. On maintient l'agitation pendant 3 minutes.

5 Si la liqueur mère reste fortement colorée, brun foncé, on rajoute du NH_4PF_6 et on maintient l'agitation pendant encore 10 minutes au terme desquelles on filtre le sel brut sous aspiration. On purifie ce dernier en le passant, après l'avoir dissous dans du dichlorométhane,

10 sur une colonne d'alumine entourée de papier aluminium pour limiter l'exposition à la lumière. On réduit le volume de la solution éluée à 3 mL et on fait précipiter le sel purifié avec 10 mL d'éther diéthylique. Après séchage du précipité sous vide, on

15 obtient le photoinitiateur **2** sous la forme d'une poudre rouge orangé (Rdt : 30-50% selon les lots synthétisés).

EXEMPLE 1 : Caractéristiques physico-chimiques des photoinitiateurs 1 et 2

20 a) Formules chimiques et masses moléculaires :

Les formules chimiques brutes et les masses moléculaires des photoinitiateurs **1** et **2** sont les suivantes :

photoinitiateur **1** : $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{FePF}_6$, soit une masse

25 moléculaire de 385,85

photoinitiateur **2** : $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{FePF}_6$, soit une masse moléculaire de 407,85

b) Spectres d'absorption UV-visible :

30 Les spectres d'absorption UV-visible des photoinitiateurs **1** et **2** ont été enregistrés à partir de

solutions de ces composés dans trois solvants différents (dichlorométhane, tétrahydrofurane et acétonitrile), en utilisant une cuve en quartz Suprasil[®] d'un trajet optique de 1 cm dans un spectromètre VARIAN Cary 50 Scan.

Pour chaque solvant, trois concentrations différentes en photoinitiateur (0,06% m/v, 0,1 m/v et 0,2 m/v) ont été testées.

La figure 2 représente les spectres tels qu'obtenus pour le photoinitiateur **1** en solution à la même concentration (0,2% m/v) dans les trois solvants testés, la courbe A correspondant aux solutions dans l'acétonitrile et dans le tétrahydrofurane, et la courbe B correspondant à la solution dans le dichlorométhane, tandis que la figure 3 représente les spectres obtenus pour le photoinitiateur **2** en solution dans le même solvant (l'acétonitrile) aux trois concentrations testées. Sur cette figure, la courbe A correspond à la concentration de 0,06% m/v, la courbe B correspond à la concentration de 0,1% m/v et la courbe C correspond à la concentration de 0,2% m/v.

La figure 2 montre que les spectres d'absorption UV-visible du photoinitiateur **1** sont quasiment identiques dans les trois solvants testés. Ces spectres se caractérisent par l'existence de deux bandes dans le spectre visible avec deux maxima d'absorption qui sont situés respectivement à 388 nm et 455 nm et une absorption qui s'étend jusqu'à 550 nm.

La figure 3 montre, elle, que si les spectres d'absorption UV-visible du photoinitiateur **2** diffèrent d'une concentration en photoinitiateur à

l'autre par les valeurs d'absorbance obtenues, ces spectres montrent dans tous les cas une seule bande d'absorption dans le visible avec un maximum d'absorption à 480 nm.

5 Le spectre d'absorption du photoinitiateur **2** est donc décalé vers le rouge par rapport à celui du photoinitiateur **1**.

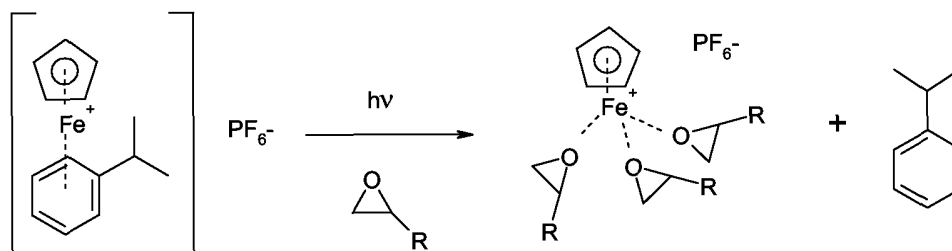
Le coefficient d'absorption molaire du photoinitiateur **1** à 455 nm ($\epsilon_{455 \text{ nm}}$) dans l'acétonitrile
 10 est égal à 54 L.mol⁻¹.cm⁻¹, tandis que celui du photoinitiateur **2** à 480 nm ($\epsilon_{480 \text{ nm}}$) dans ce même solvant est égal à 198 L.mol⁻¹.cm⁻¹.

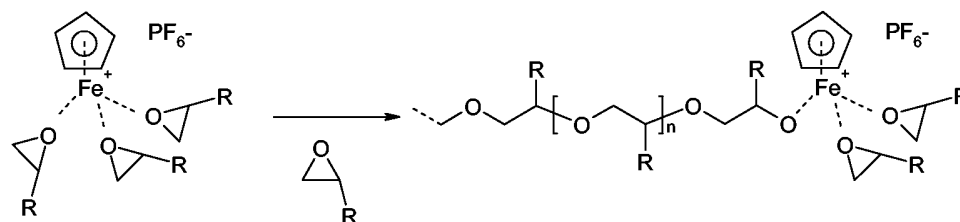
EXEMPLE 2 : Photolyse sous irradiation visible des
 15 **photoinitiateurs 1 et 2 dans des résines époxydes :**

En présence de fonctions époxydes, la photolyse des sels de complexe fer-arène se traduit par une substitution du groupe arène de ces sels par trois molécules d'époxyde conduisant à la formation d'une
 20 espèce active qui induit la polymérisation cationique des molécules d'époxyde.

Le schéma réactionnel ci-dessous illustre ce mécanisme en prenant le photoinitiateur **1** comme exemple de sel de complexe fer-arène.

25





L'espèce active, qui n'est plus liée qu'à
 5 un seul noyau aromatique, à savoir le groupe
 cyclopentadiényle, n'absorbe plus dans le domaine
 visible.

Il en résulte un phénomène de blanchiment
 du sel de complexe fer-arène après photolyse.

10 La photolyse sous irradiation visible des
 photoinitiateurs **1** et **2** dans les résines époxydes a été
 étudiée en soumettant des films minces d'une résine
 époxyde (résine DER[®] 332 de DOW PLASTICS), additionnée
 de 2% m/m de l'un de ces photoinitiateurs, à des
 15 irradiations visibles de durée croissante et en suivant
 l'évolution des spectres d'absorption UV-visible de ces
 films en fonction de la durée de ces irradiations.

Les films minces de résine ont été réalisés
 en dissolvant les photoinitiateurs **1** et **2** dans la
 20 résine époxyde et en déposant une partie aliquote des
 solutions ainsi obtenues entre deux lamelles de verre
 de 150 μm d'épaisseur que l'on a ensuite assemblées
 entre elles par un adhésif double face.

Les irradiations visibles ont été
 25 appliquées aux échantillons ainsi préparés en utilisant
 un rétroprojecteur LIESELANG équipé d'une ampoule
 Xenophot de 250 W. Les échantillons ont été déposés

soit directement sur le plan en verre du rétroprojecteur, soit sur un film d'un polyimide aromatique (Kapton[®] 100 HN de DUPONT) de 50 µm d'épaisseur recouvrant le plan en verre afin
5 d'apprécier l'influence de ce film sur la photolyse des photoinitiateurs **1** et **2**.

Les spectres d'absorption UV-visible des films ont été enregistrés au moyen d'un spectromètre VARIAN Cary 50 Scan.

10 Les figures 4 et 5 illustrent l'évolution des spectres d'absorption UV-visible de deux films minces de résine époxyde additionnée du photoinitiateur **1**, la figure 4 correspondant aux spectres obtenus après les irradiations sans film de polyimide et la figure 5
15 correspondant aux spectres obtenus après les irradiations effectuées au travers du film de polyimide.

De manière similaire, les figures 6 et 7 illustrent l'évolution des spectres d'absorption UV-
20 visible de deux films minces de résine époxyde additionnée du photoinitiateur **2**, la figure 6 correspondant aux spectres obtenus après les irradiations sans film de polyimide, et la figure 7 correspondant aux spectres obtenus après les
25 irradiations effectuées au travers du film de polyimide.

Sur ces figures, les spectres présentant les valeurs d'absorbance les plus élevées sont ceux obtenus avant que les films ne soient soumis à une
30 irradiation (courbe A), tandis que ceux présentant les valeurs d'absorbance les plus faibles sont ceux obtenus

après l'irradiation la plus longue (courbe B), à savoir une irradiation de 2640 secondes pour la figure 4, 5040 secondes pour la figure 5, 930 secondes pour la figure 6 et 1530 secondes pour la figure 7.

5 Ces figures montrent :

- que la photolyse des photoinitiateurs **1** et **2** conduit bien à une diminution de leur absorption dans le domaine visible et donc à un phénomène de blanchiment de ces photoinitiateurs ;

10 - qu'une photolyse quasi-complète du photoinitiateur **2** est obtenue après moins de 1000 secondes d'irradiation directe alors que celle du photoinitiateur **1** nécessite une irradiation directe plus longue, de 2640 secondes ;

15 - que la présence d'un film de polyimide aromatique entre les films de résine contenant les photoinitiateurs **1** et **2** et la source émettrice de lumière visible allonge le temps d'irradiation nécessaire pour obtenir le même degré de photolyse de
20 ces photoinitiateurs que celui obtenu en l'absence d'un tel film ; mais

- que la présence de ce film est moins pénalisante dans le cas du photoinitiateur **2** que dans celui du photoinitiateur **1**.

25

EXEMPLE 3 : Induction et activation de la polymérisation de résines époxydes comprenant le photoinitiateur 2 :

30 L'induction et l'activation de la polymérisation de résines époxydes comprenant le

photoinitiateur **2** ont été étudiées par les deux séries de tests suivantes :

* une première série consistant à soumettre des films minces d'une résine époxyde (DER[®] 330 de DOW CHEMICALS), additionnée de 2% m/m de photoinitiateur **2**, à une irradiation visible de 15 ou 30 minutes sans intercaler de film de polyimide aromatique entre ces films et la source de lumière visible, à maintenir ensuite les films à 22°C, 50°C, 70°C, 90°C ou 110°C pendant 10 ou 40 minutes, et à déterminer le taux de conversion π des fonctions époxydes de la résine respectivement au terme de l'irradiation et au terme du traitement thermique ; et

* une deuxième série consistant à soumettre des films de cette même résine, additionnée de 0,5%, 1%, 2% et 4% m/m de photoinitiateur **2**, à une irradiation visible de 30 minutes à travers un film de polyimide aromatique, à les maintenir ensuite à 70°C pendant 10 ou 40 minutes, et à déterminer le taux de conversion π des fonctions époxydes de la résine respectivement au terme de l'irradiation et au terme du traitement thermique.

Les films minces de résine ont été réalisés en dissolvant le photoinitiateur **2** dans la résine et en déposant une partie aliquote des solutions obtenues entre deux films de polyéthylène de 40 μm d'épaisseur chacun, de sorte à isoler la résine du milieu ambiant dans une géométrie bien contrôlée et sans risque de contamination, ni d'inhibition, compte tenu du caractère inerte et hydrophobe du polyéthylène.

Les irradiations visibles ont été appliquées aux échantillons ainsi obtenus soit à température ambiante en utilisant une ampoule Xenophot de 250 W, soit à une température d'environ 40°C en utilisant une platine thermorégulée LINKAM LTS350E. Ces deux modes d'irradiation sont respectivement désignés dans ce qui suit "OPH1" et "OPH2".

Pour les irradiations à travers le film de polyimide aromatique, un film de Kapton® 100 HN de 50 µm d'épaisseur a été préalablement intercalé entre la source de lumière visible et les échantillons.

La conversion des fonctions époxydes a été appréciée par spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier en utilisant un spectromètre PERKIN ELMER IRTF 2000 et en exploitant les spectres infrarouges obtenus comme décrit par Degrand et al., *Radiation Physics and Chemistry*, 2003, 68, iss. 5, 885-891(7) [5].

Les tableaux 1 et 2 ci-après présentent les taux de conversion π obtenus dans respectivement la première et la deuxième série de tests. Dans chacun de ces tableaux, sont indiqués dans la colonne " π après irradiation", entre parenthèses, le rétroprojecteur utilisé et la durée de l'irradiation visible appliquée.

TABLEAU 1

T(°C) du traitement thermique	π après irradiation	π après traitement thermique de 10 min	π après traitement thermique de 40 min
22	0,13 (OHP1-30 min)	0,08	0,08
50	0,22 (OHP2-15 min)	0,32	0,44
70	0,28 (OHP2-30 min)	0,41	0,50
90	0,26 (OHP2-30 min)	0,52	0,58
110	0,13 (OHP1-30 min)	0,60	0,67

TABLEAU 2

5

Concentration en photo-initiateur 2 (% m/m)	π après irradiation	π après traitement thermique de 10 min	π après traitement thermique de 40 min
0,5	0,13 (OHP1-30 min)	0,25	0,29
1	0,17 (OHP1-30 min)	0,43	0,47
2	0,11 (OHP1-30 min)	0,45	0,52
4	0,10 (OHP1-30 min)	0,37	0,56

Ces tableaux montrent :

- que la lumière visible seule, dont on sait qu'elle induit une photolyse des photoinitiateurs **1** et **2**, n'induit pratiquement pas de polymérisation de la résine époxyde et ce, qu'un film de polyimide soit intercalé ou non entre cette résine et la source de lumière visible ;
- que, par contre, la chaleur a un effet favorable sur la conversion des fonctions époxydes, cette conversion dépassant 65% dans le cas d'un traitement thermique à 110°C de 40 minutes ;
- que la durée de l'exposition à la lumière visible influence non seulement la vitesse initiale de polymérisation de la résine, mais également le niveau final de cette polymérisation ; ainsi, la température apparaît n'être pas le seul facteur contrôlant la conversion des fonctions époxydes si le degré d'avancement de la photolyse n'est pas porté à son maximum ;
- que la chaleur, si elle est appliquée conjointement à l'exposition à la lumière visible, induit un démarrage de la polymérisation dès l'étape de photolyse des photoinitiateurs ;
- qu'une augmentation de la concentration de la résine en photoinitiateur apparaît avoir peu d'influence sur le taux de conversion des fonctions époxydes dans le cas où l'irradiation visible est appliquée sans chaleur conjointe, mais que, par contre, elle influence de manière importante la vitesse et le niveau final de la polymérisation de la résine lorsque

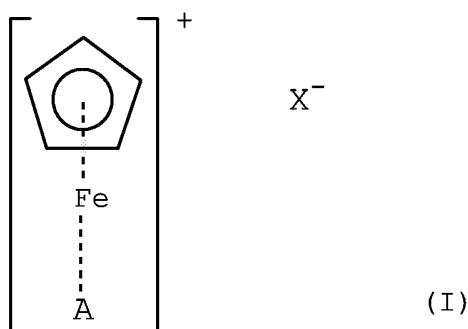
l'irradiation est suivie d'un traitement thermique à 70°C.

REFERENCES CITEES

- [1] US-A-5,044,579
- 5 [2] US-A-5,660,644
- [3] US-A-5,047,376
- [4] Nesmeyanov et al., *Dokl. Akad. Nauk.*, SSSR 1965, 166, 607
- [5] Degrand et al., *Radiation Physics and Chemistry*,
10 2003, 68, iss. 5, 885-891(7)

REVENDICATIONS

1. Membrane souple pour structure à
 déploiement par gonflage, qui comprend au moins une
 5 couche d'un composite et au moins un film polymère
 perméable à la lumière visible qui recouvre l'une des
 faces de cette couche, ledit composite étant formé d'un
 matériau fibreux imprégné d'une composition renfermant
 une résine époxyde ou époxy-acrylate et un
 10 photoinitiateur, caractérisée en ce que le
 photoinitiateur est choisi parmi les sels de complexes
 fer-arène de formule générale (I) ci-après :



15

dans laquelle A représente un groupe arène, tandis que
 X représente un anion non nucléophile.

2. Membrane selon la revendication 1,
 20 caractérisée en ce que le photoinitiateur est choisi
 parmi les sels de complexes de fer-arène de formule
 générale (I) dans laquelle le groupe arène est un
 groupe aromatique mono- ou polycyclique comportant de 6
 à 32 atomes de carbone, et de préférence de 6 à 12
 25 atomes de carbone, dans le noyau aromatique, ce groupe
 étant éventuellement substitué par un ou plusieurs

groupes choisis, indépendamment les uns des autres, parmi les atomes d'halogène et les groupes alkyle, alcoxyle, halogénoalkyle, nitroalkyle, cyanoalkyle et alcoxycarbone, linéaires ou ramifiés.

5

3. Membrane selon la revendication 2, caractérisée en ce que le photoinitiateur est choisi parmi les sels de complexes de fer-arène de formule générale (I) dans laquelle le groupe arène est choisi
10 parmi les groupes benzène, cumène, naphthalène, méthyl-naphthalène, phénanthrène, fluorène, coronène et ovalène.

4. Membrane selon l'une quelconque des
15 revendications précédentes, caractérisée en ce que le photoinitiateur est choisi parmi les sels de complexes de fer-arène de formule générale (I) dans laquelle l'anion non nucléophile est un anion halogéné ou chloré d'un élément choisi parmi le bore, le phosphore,
20 l'arsenic, l'antimoine, le fer et le bismuth, ou un anion d'un acide sulfonique fluoroaliphatique ou perfluoroaromatique.

5. Membrane selon l'une quelconque des
25 revendications précédentes, caractérisée en ce que le photoinitiateur est l'hexafluorophosphate de cyclopentadiényl 1-méthyl-naphthalène ferrocénium.

6. Membrane selon l'une quelconque des
30 revendications précédentes, caractérisée en ce que le

photoinitiateur représente de 0,1% à 10% en masse de la masse de la résine.

7. Membrane selon la revendication 6,
5 caractérisée en ce que le photoinitiateur représente de 0,2 à 5% en masse de la masse de la résine.

8. Membrane selon l'une quelconque des
10 revendications précédentes, caractérisée en ce que le matériau fibreux est un matériau constitué de fibres de carbone, de fibres de verre ou d'un mélange de ces fibres.

9. Membrane selon l'une quelconque des
15 revendications précédentes, caractérisée en ce la résine est une résine diglycidyl éther de bisphénol A (DGEBA) ou un dérivé acrylé multifonctionnel d'une telle résine.

20 10. Membrane selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le film polymère perméable à la lumière visible forme la face interne de la membrane, tandis que l'autre face de la couche de composite est recouverte d'une couverture
25 thermique qui forme la face externe de cette membrane.

11. Membrane selon l'une quelconque des
revendications 1 à 9, caractérisée en ce que la couche de composite est intercalée entre deux films polymères
30 perméables à la lumière visible, identiques ou différents.

12. Membrane selon la revendication 11, caractérisée en ce que l'un des films polymères forme la face interne de la membrane, tandis que l'autre de ces films est recouvert d'une couverture thermique qui forme la face externe de cette membrane.

13. Membrane selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le ou les films polymères perméables à la lumière visible sont un ou des films d'un polyimide aromatique, d'un poly(arylène éther benzimidazole) ou d'un polybenzoxazole.

14. Membrane selon la revendication 13, caractérisée en ce que le ou les films polymères perméables à la lumière visible sont un ou des films de polyimide aromatique.

15. Procédé de rigidification d'une membrane souple telle que définie dans l'une quelconque des revendications 1 à 14, caractérisé en ce en ce qu'il comprend :

a) l'irradiation de la membrane par une lumière visible au travers dudit au moins un film polymère perméable à la lumière visible pour initier la polymérisation de la résine présente dans cette membrane, et

b) le chauffage de la membrane pour activer la polymérisation de ladite résine,

et en ce que le chauffage de la membrane peut être effectué simultanément ou postérieurement à son irradiation.

5 16. Procédé selon la revendication 15, caractérisé en ce que le chauffage de la membrane est effectué postérieurement à son irradiation.

10 17. Utilisation d'une membrane souple telle que définie dans l'une quelconque des revendications 1 à 14 dans une structure à déploiement par gonflage.

15 18. Application d'un procédé selon la revendication 15 ou la revendication 16 à la rigidification d'une structure à déploiement par gonflage.

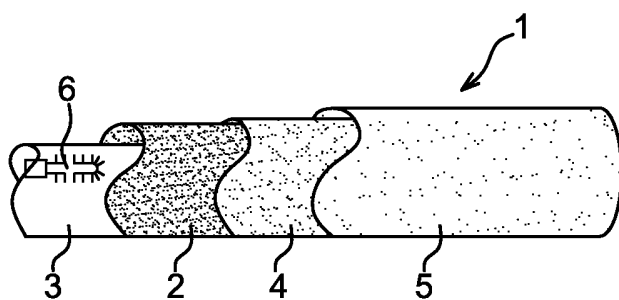


FIG. 1

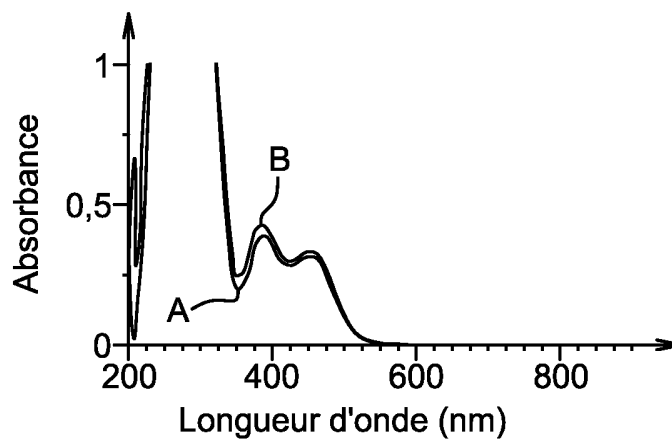


FIG. 2

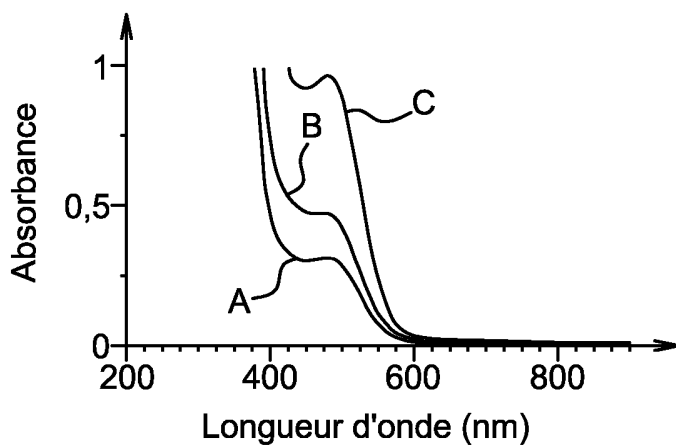


FIG. 3

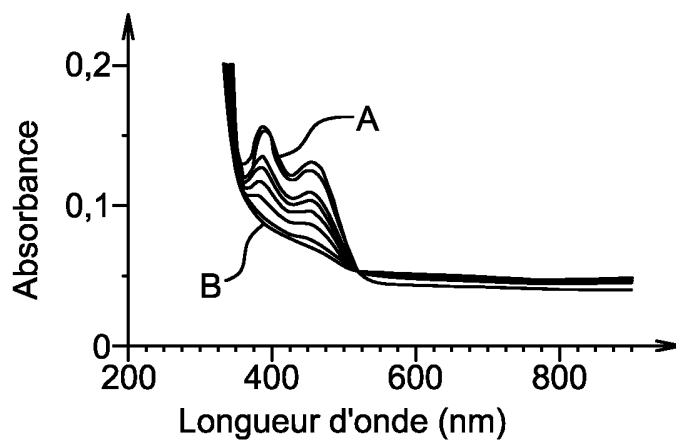


FIG. 4

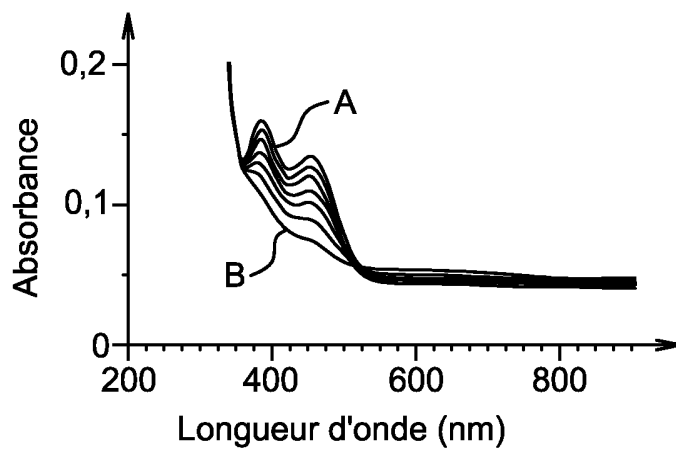


FIG. 5

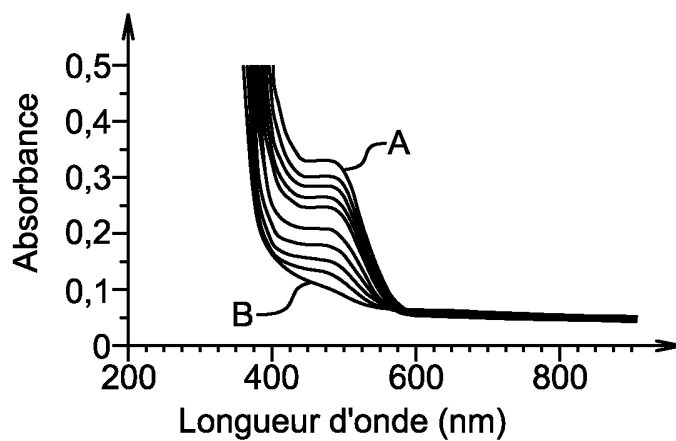


FIG. 6

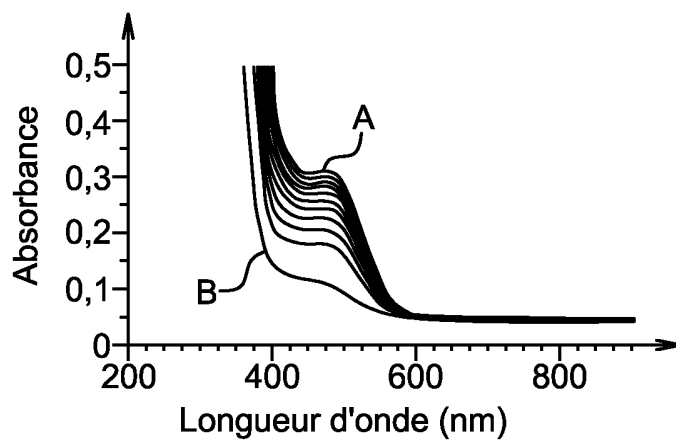


FIG. 7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/FR2005/050876

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
G03F7/038

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C08G G03F

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

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

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	<p>EDWARD J SIMBURGER ET AL: "New - Development, Design, And Testing Of Powersphere Multifunctional Ultraviolet-Rigidizable Inflatable Structures" AIAA-2003-1897, September 2003 (2003-09), pages 1-11, XP002323823 page 5, left-hand column, paragraph 2 page 7, right-hand column, paragraph 1 - page 9, right-hand column, paragraph 3 ----- -/--</p>	1-18

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

9 March 2006

Date of mailing of the international search report

17/03/2006

Name and mailing address of the ISA/

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

Authorized officer

Deraedt, G

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/FR2005/050876

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CADOGAN D P ET AL: "Rigidizable materials for use in gossamer space inflatable structures" 16 April 2001 (2001-04-16), AIAA/ASME/ASCE/AHS/ASC STRUCTURES, STRUCTURAL DYNAMICS AND MATERIALS CONFERENCE AND EXHIBIT AND AIAA/ASME/AHS ADAPTIVE STRUCTURES FORUM, PAGE(S) 1-18 , XP002323822 page 8, paragraph 2	1-18
Y	WO 88/02879 A (LOCTITE CORPORATION) 21 April 1988 (1988-04-21) page 5, paragraph 3; claims; example 10	1-18
Y	AT 384 025 B (CIBA-GEIGY AG) 25 September 1987 (1987-09-25) claims	1-18
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1996, no. 04, 30 April 1996 (1996-04-30) & JP 07 316262 A (NIPPON KAYAKU CO LTD), 5 December 1995 (1995-12-05) abstract	1-18
A	US 2004/148901 A1 (CADOGAN DAVID P ET AL) 5 August 2004 (2004-08-05) column 2	1
A	EP 0 182 744 A (CIBA-GEIGY AG) 28 May 1986 (1986-05-28) claims	1
A	US 5 354 784 A (TIMMONS ET AL) 11 October 1994 (1994-10-11) claims	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2005/050876

Patent document cited in search report	Publication date	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 8802879	A	21-04-1988	AU 8155887 A	06-05-1988
AT 384025	B	25-09-1987	AT 374983 A	15-02-1987
JP 07316262	A	05-12-1995	NONE	
US 2004148901	A1	05-08-2004	EP 1597447 A2 WO 2004072413 A2	23-11-2005 26-08-2004
EP 0182744	A	28-05-1986	CA 1277070 C DE 3586485 D1 JP 61120827 A	27-11-1990 17-09-1992 07-06-1986
US 5354784	A	11-10-1994	NONE	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2005/050876

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
G03F7/038

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

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
C08G G03F

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

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)
EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	<p>EDWARD J SIMBURGER ET AL: "New - Development, Design, And Testing Of Powersphere Multifunctional Ultraviolet-Rigidizable Inflatable Structures" AIAA-2003-1897, septembre 2003 (2003-09), pages 1-11, XP002323823 page 5, colonne de gauche, alinéa 2 page 7, colonne de droite, alinéa 1 - page 9, colonne de droite, alinéa 3</p> <p style="text-align: center;">----- -/--</p>	1-18

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

Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

9 mars 2006

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

17/03/2006

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

Fonctionnaire autorisé

Deraedt, G

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2005/050876

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	CADOGAN D P ET AL: "Rigidizable materials for use in gossamer space inflatable structures" 16 avril 2001 (2001-04-16), AIAA/ASME/ASCE/AHS/ASC STRUCTURES, STRUCTURAL DYNAMICS AND MATERIALS CONFERENCE AND EXHIBIT AND AIAA/ASME/AHS ADAPTIVE STRUCTURES FORUM, PAGE(S) 1-18 , XP002323822 page 8, alinéa 2 -----	1-18
Y	WO 88/02879 A (LOCTITE CORPORATION) 21 avril 1988 (1988-04-21) page 5, alinéa 3; revendications; exemple 10 -----	1-18
Y	AT 384 025 B (CIBA-GEIGY AG) 25 septembre 1987 (1987-09-25) revendications -----	1-18
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1996, no. 04, 30 avril 1996 (1996-04-30) & JP 07 316262 A (NIPPON KAYAKU CO LTD), 5 décembre 1995 (1995-12-05) abrégé -----	1-18
A	US 2004/148901 A1 (CADOGAN DAVID P ET AL) 5 août 2004 (2004-08-05) colonne 2 -----	1
A	EP 0 182 744 A (CIBA-GEIGY AG) 28 mai 1986 (1986-05-28) revendications -----	1
A	US 5 354 784 A (TIMMONS ET AL) 11 octobre 1994 (1994-10-11) revendications -----	1

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2005/050876

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 8802879	A	21-04-1988	AU 8155887 A	06-05-1988
AT 384025	B	25-09-1987	AT 374983 A	15-02-1987
JP 07316262	A	05-12-1995	AUCUN	
US 2004148901	A1	05-08-2004	EP 1597447 A2 WO 2004072413 A2	23-11-2005 26-08-2004
EP 0182744	A	28-05-1986	CA 1277070 C DE 3586485 D1 JP 61120827 A	27-11-1990 17-09-1992 07-06-1986
US 5354784	A	11-10-1994	AUCUN	