

(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
25 juin 2026 (25.06.2026)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2026/132724 A1

(51) Classification internationale des brevets :

C08J 5/04 (2006.01) B29C 70/20 (2006.01)
B29B 15/12 (2006.01) D06M 15/19 (2006.01)

NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO,
RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH,
TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UY, UZ, VC, VN,
WS, ZA, ZM, ZW.

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR2025/051176

(22) Date de dépôt international :

15 décembre 2025 (15.12.2025)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

FR2414473 18 décembre 2024 (18.12.2024) FR

(71) Déposants : **COMPAGNIE GENERALE DES ETABLISSEMENTS MICHELIN** [FR/FR] ; 23 place des Carmes-Déchaux, 63000 CLERMONT FERRAND (FR). **TECHNICAL UNIVERSITY OF MUNICH** [DE/DE] ; Arcisstraße 21, 80333 MUNICH (DE).

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MU, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée:

— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

(72) Inventeurs : **DELEPIERRE, Gwendoline** ; MANUFACTURE FRANCAISE DES PNEUMATIQUES MICHELIN Service juridique- Propriété Intellectuelle DCJ/PI- Site de LADOUX - F35 23 place des Carmes Déchaux, 63040 CLERMONT-FERRAND CEDEX 09 (FR). **RIBEZZO, Marco** ; MANUFACTURE FRANCAISE DES PNEUMATIQUES MICHELIN Service juridique- Propriété Intellectuelle DCJ/PI- Site de LADOUX - F35 23 place des Carmes Déchaux, 63040 CLERMONT-FERRAND CEDEX 09 (FR). **MANISEKARAN, Ahilan** ; Eklandagatan 96B, 41261 GÖTEBORG (SE). **SANCHEZ-FERRER, Antoni** ; Grasserstrasse 12, 80339 MUNICH (DE).

(74) Mandataire : **LECOEUR, Jean-Baptiste** et al. ; CASALONGA, 31 rue de Fleurus, 75006 PARIS (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA,

(54) Title: METHOD FOR MANUFACTURING A FILAMENT-RESIN COMPOSITE MONOSTRAND COMPRISING FILAMENTS EMBEDDED IN A CROSSLINKED RESIN USING A MAGNOLOL-BASED RESIN COMPOSITION

(54) Titre : PROCÉDÉ DE FABRICATION D'UN MONOBRIN EN COMPOSITE FILAMENT-RÉSINE COMPRENANT DES FILAMENTS NOYÉS DANS UNE RÉSINE RÉTICULÉE METTANT EN ŒUVRE UNE COMPOSITION DE RÉSINE À BASE DE MAGNOLOL

(57) Abstract: The present invention relates to a method for manufacturing at least one filament-resin composite monostrand comprising filaments embedded in a crosslinked resin, using a magnolol-based resin composition. The present invention also relates to a composite based on at least one reinforcing element and said resin composition.

(57) Abrégé : La présente invention concerne un procédé de fabrication d'au moins un monobrin en composite filament-résine comprenant des filaments noyés dans une résine réticulée, mettent en œuvre une composition de résine à base de magnolol. La présente invention concerne également un composite à base d'au moins un élément de renfort et de ladite composition de résine.



WO 2026/132724 A1

DESCRIPTION

TITRE : Procédé de fabrication d'un monobrin en composite filament-résine comprenant des filaments noyés dans une résine réticulée mettant en œuvre une composition de résine à base de magnolol

5

Domaine technique

La présente invention est relative au domaine des compositions de résine et aux composites, tels que des monobrins en composite filament-résine.

10 Les renforts composites à base de monobrins en composite filament-résine sont connus de l'homme de métier. Un exemple d'un tel renfort, décrit par exemple dans le brevet EP 1 167 080 (ou US 7 032 637), est celui de monobrins en composite verre-résine (« CVR » en abrégé) qui présente de hautes propriétés mécaniques. Les monobrins comportent des fibres de verre continues, unidirectionnelles, imprégnées dans une résine réticulée de type vinylester.

15 Le document FR 3 031 757 décrit pour sa part un renfort multi-composite à base de monobrins CVR présentant des propriétés mécaniques améliorées. Ce document décrit l'utilisation d'une composition de résine époxyvinylester, comprenant également un photoinitiateur de type phosphine et un agent réticulant, le tris(2-hydroxy éthyl)isocyanate triacrylate.

20 Ces monobrins trouvent des applications notamment en lien avec le renforcement de produits semi-finis ou d'articles finis en caoutchouc tels que des bandages pour véhicules, du type pneumatiques ou non pneumatiques.

Grâce aux propriétés ci-dessus, il a été montré, dans le brevet EP 1 167 080, qu'il était avantageusement possible de substituer de tels monobrins en CVR à des
25 câbles d'acier, comme nouveaux éléments de renforcement de ceintures de bandage pneumatiques, permettant d'alléger ainsi notablement la structure des pneumatiques.

La demande de brevet EP 1 174 250 (équivalents US 6 926 853 ou US 7 484 949) a quant à elle proposé un procédé de fabrication en continu de tels monobrins en CVR, comportant les étapes essentielles suivantes :

- 30 - réaliser un arrangement rectiligne de fibres de verre et entraîner cet arrangement dans une direction d'avancement ;
- dans une chambre à vide, dégazer l'arrangement de fibres par l'action du vide ;
- en sortie de la chambre à vide, après dégazage, traverser une chambre d'imprégnation sous vide de manière à imprégner ledit arrangement de fibres par la résine à l'état
35 liquide pour obtenir un imprégné contenant les fibres et la résine ;

- faire passer ledit imprégné au travers d'une filière de calibrage ayant une section de surface et de forme prédéfinies, pour lui imposer une forme de monobrin ;
- en aval de la filière, dans une chambre d'irradiation UV, stabiliser, solidifier le monobrin par photopolymérisation de la résine sous l'action des UV ;
- 5 - puis enrouler pour stockage le monobrin ainsi obtenu.

Néanmoins, dans ces renforts composites, les compositions de résine utilisées comprennent classiquement une résine photoréticulable, un photoinitiateur et un agent réticulant.

10 Les résines photoréticulables généralement utilisées sont des résines vinylester qui se présentent sous la forme de solides ou de liquides très visqueux à température ambiante, rendant ainsi leur utilisation à une échelle industrielle peu aisée. Afin de diminuer leur viscosité, ces résines photoréticulables sont généralement vendues dans le commerce avec un diluant réactif, qui est souvent du styrène, à une teneur pouvant aller jusqu'à environ 50% en poids de la résine photoréticulable.

15 Néanmoins, malgré leur présence, la viscosité de ces résines reste élevée, de telle sorte que la mise en œuvre de procédés impliquant de telles compositions de résine est souvent difficile.

A l'heure actuelle où le styrène est perçu de plus en plus négativement, il serait souhaitable de réduire le taux de diluant réactif présent dans les résines photoréticulables.

20

De plus, l'agent réticulant est ajouté à ces résines afin d'augmenter la température de transition vitreuse de la composition de résine réticulée. Ces compositions de résine ont ainsi généralement un coût élevé de fabrication.

25 **Exposé de l'invention**

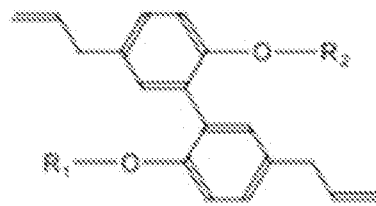
La Demanderesse a découvert de façon inattendue que la présence d'une résine comprenant au moins une unité monomère spécifique dans une composition de résine permettait de faciliter la mise en œuvre de procédés de fabrication de monobrin incorporant ladite résine. De plus, la Demanderesse a découvert qu'une telle résine

30 permettait d'améliorer les propriétés thermiques et d'augmenter la température de transition vitreuse de ces compositions de résine, sans dégradation des propriétés mécaniques, telles que le module d'Young.

La présente invention a pour objet un procédé de fabrication d'au moins un monobrin en composite filament-résine comprenant des filaments noyés dans une

35 résine réticulée, comprenant les étapes suivantes :

- a) réaliser un arrangement rectiligne de filaments et entraîner cet arrangement dans une direction d'avancement ;
- b) mettre en contact ledit arrangement de filaments avec une composition de résine pour obtenir un imprégné contenant les filaments et la composition de résine ; ladite composition de résine comprenant :
- 5 - au moins une résine photoréticulable choisie dans le groupe constitué par les résines comprenant au moins une unité monomère de formule (I) suivante :



(I),

- dans laquelle :
- 10 R_1 et R_2 , identiques ou différents, représentent, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène, un groupe contenant une fonction acrylate ou un groupe contenant une fonction méthacrylate,
- et à condition que R_1 et R_2 ne représentent pas tous les deux un atome d'hydrogène ;
- et
- 15 - au moins un agent photoinitiateur ;
- c) faire passer ledit imprégné au travers d'une filière de calibrage ayant une section de surface et de forme prédéfinies, pour lui imposer une forme de monobrin ;
- d) en aval de la filière, dans une chambre de réticulation, polymériser la composition de résine sous l'action d'un rayonnement ultraviolet ou visible, la chambre réticulation
- 20 comportant un tube transparent à la lumière ultraviolette ou visible, dit tube de réticulation, à travers lequel circule le monobrin en cours de formation.

L'invention a également pour objet une composition de résine à base d'au moins une résine photoréticulable telle que définie ci-dessus, et un composite à base d'au moins un élément de renfort et d'au moins une composition de résine réticulée.

25 Dans la présente demande, sauf indication expresse différente, tous les pourcentages (%) indiqués sont des pourcentages (%) en masse.

Par l'expression "composition à base de", il faut entendre une composition comportant le mélange et/ou le produit de réaction in situ des différents constituants

30 utilisés, certains de ces constituants pouvant réagir et/ou étant destinés à réagir entre

eux, au moins partiellement, lors des différentes phases de fabrication de la composition ; la composition pouvant ainsi être à l'état totalement ou partiellement réticulé ou à l'état non-réticulé.

5 Par "noyé", on entend que l'élément de renfort est directement au contact de la composition de résine sur l'ensemble de sa surface, à l'exception éventuelle des zones de coupe du composite.

Par "composition de résine", on entend ici la résine en tant que telle ou toute composition à base de cette résine et comportant au moins un additif (c'est-à-dire un ou plusieurs additifs) avant réticulation.

10 Par résine "réticulée", on entend bien entendu que la résine est durcie (photodurcie et/ou thermodurcie), en d'autres termes sous la forme d'un réseau de liaisons tridimensionnelles, dans un état propre aux polymères dits thermodurcissables (par opposition aux polymères dits thermoplastiques).

15 Dans la présente demande, le terme « fibre » est équivalent au terme « monobrin ». Ainsi, les deux termes peuvent être employés de manière équivalente.

D'autre part, tout intervalle de valeurs désigné par l'expression "entre a et b" représente le domaine de valeurs allant de plus de a à moins de b (c'est-à-dire bornes a et b exclues) tandis que tout intervalle de valeurs désigné par l'expression "de a à b" signifie le domaine de valeurs allant de a jusqu'à b (c'est-à-dire incluant les bornes strictes a et b). Dans la présente, lorsqu'on désigne un intervalle de valeurs par l'expression "de a à b", on désigne également et préférentiellement l'intervalle représenté par l'expression "entre a et b".

Brève description des figures

25 [Fig. 1] La figure 1 représente un schéma du procédé de synthèse du monobrin selon l'invention.

[Fig. 2] La figure 2, non représentée à l'échelle pour en faciliter la compréhension, est un dessin représentant une coupe transversale du monobrin selon l'invention.

30 Description de l'invention

Comme indiqué précédemment, un monobrin en composite filament-résine comprenant des filaments noyés dans une résine réticulée, est fabriqué selon le procédé selon l'invention.

35 De manière particulièrement avantageuse, le procédé pour fabriquer ledit monobrin comporte les étapes qui suivent :

- la vitesse (V_{ir}) de passage du monobrin dans la chambre d'irradiation est supérieure à 50 m/min ;

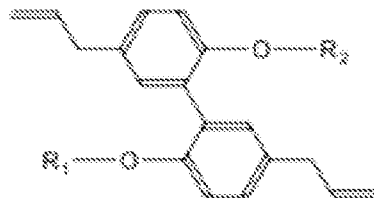
- la durée (D_{ir}) de passage du monobrin dans la chambre d'irradiation est égale ou supérieure à 1,5 s et égale ou inférieure à 10 s ;

5 - la chambre d'irradiation comporte un tube transparent aux UV (tel qu'un tube en quartz ou de préférence en verre), dit tube d'irradiation, à travers lequel circule le monobrin en cours de formation, ce tube étant parcouru par un courant de gaz inerte, de préférence de l'azote.

10 Toutes les étapes (arrangement, dégazage, imprégnation, calibrage, polymérisation, enroulage éventuel et découpage) du procédé de l'invention sont, indépendamment les unes des autres, des étapes connues de l'homme du métier, ainsi que les matières (fibres multifilamentaires) utilisées ; elles ont par exemple été décrites dans l'une et/ou l'autre des demandes EP 1 074 369 A1 et EP 1 174 250 A1.

15 Par ailleurs, comme indiqué précédemment, la composition de résine employée dans le cadre du procédé de fabrication selon l'invention comprend :

- au moins une résine photoréticulable choisie dans le groupe constitué par les résines comprenant au moins une unité monomère de formule (I) suivante :



(I),

20 dans laquelle :

R_1 et R_2 , identiques ou différents, représentent, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène, un groupe contenant une fonction acrylate ou un groupe contenant une fonction méthacrylate,

et à condition que R_1 et R_2 ne représentent pas tous les deux un atome d'hydrogène ;

25 et

- au moins un agent photoinitiateur.

Ainsi, la résine comprenant au moins une unité monomère de formule (I) est à base de magnolol.

30 La résine photoréticulable telle que définie ci-dessus est une résine capable de réticuler en présence d'un agent photoinitiateur sous l'action d'un rayonnement

lumineux, notamment ultraviolet ou visible. De préférence, la résine photoréticulable est une résine réticulable par UV.

Avantageusement, le groupe contenant une fonction acrylate peut être un groupe acrylate ou un groupe glycidyl acrylate, de préférence un groupe acrylate.

5 Avantageusement, le groupe contenant une fonction méthacrylate peut être un groupe méthacrylate ou un groupe glycidyl méthacrylate, de préférence un groupe méthacrylate.

De préférence, R_1 et R_2 représentent un groupe identique.

10 De manière particulièrement préférée, R_1 et R_2 représentent tous les deux un groupe méthacrylate. Ainsi, selon ce mode de réalisation, la résine photoréticulable comprend au moins une unité magnolol-diméthacrylate.

15 Avantageusement, la résine photoréticulable est choisie dans le groupe constitué par les résines comprenant lesdites unités monomères de formule (I) selon un taux compris dans un domaine allant de 55% à 100% en poids, de préférence de 80% à 100% en poids, plus préférentiellement 100% en poids par rapport au poids total des unités monomères.

20 Ainsi, selon un mode de réalisation particulier, la résine comprenant au moins une unité monomère de formule (I) peut comprendre en outre une ou plusieurs unités monomère de formule différente de la formule (I), selon un taux inférieur égal à 45% en poids par rapport au poids total des unités monomères.

Des exemples de tels monomères peuvent être cités, notamment les acrylates, les méthacrylates et les vinylesters.

25 La résine photoréticulable telle que définie ci-dessus peut contenir un diluant réactif, tel que du styrène à une teneur pouvant aller à environ 40% en poids de la résine photoréticulable. De manière connue de l'homme du métier, les résines photoréticulables vendues dans le commerce sont souvent commercialisées diluées.

30 Le taux de résine photoréticulable dans la composition de résine peut être compris dans un domaine allant de 82,5% à 99,5% en poids, de préférence de 90% à 99,5% en poids, plus préférentiellement de 95% à 99% en poids, encore plus préférentiellement de 97,5% à 99% en poids, mieux de 98 à 99% en poids par rapport au poids total de la composition de résine. Lorsque la résine photoréticulable comprend un diluant réactif, les taux de résine photoréticulable précités incluent ledit diluant réactif.

De manière connue, un agent photoinitiateur est une molécule qui crée des espèces réactives tels que des radicaux libres, des cations ou des anions, lorsqu'elle est exposée à un rayonnement, ultraviolet ou visible. De manière particulière avantageuse, la résine photoréticulable est une résine réticulable par UV et l'agent photoinitiateur est un agent photoinitiateur réactif aux UV au-delà de 300 nm, de préférence entre 300 et 450 nm.

L'agent photoinitiateur est de préférence choisi dans le groupe constitué par les photoinitiateurs de type I et leurs mélanges. L'agent photoinitiateur peut également être un photoinitiateur qui n'est pas un photoinitiateur de type I, par exemple un photoinitiateur de type II ou autre, mais cela n'est pas préféré.

Les photoinitiateurs de type I sont choisis dans le groupe constitué par les éthers de benzoine, les benzil kétals, les alpha-dialkoxy-aceto-phénones, les alpha-hydroxy-alkyl-phénones, les alpha-amino-alkyl-phénones, les oxydes de phosphine et leurs mélanges.

Avantageusement, l'agent photoinitiateur est choisi dans le groupe constitué par les oxydes de phosphine et leurs mélanges, de préférence dans le groupe constitué par les oxydes de mono (acyl) phosphine, les oxydes de bis (acyl) phosphine et leurs mélanges. L'oxyde de phosphine peut être préférentiellement un oxyde de bis(acyl)phosphine.

A titre d'exemple d'agent photoinitiateur utilisable dans le cadre de la présente invention, on peut citer l'oxyde de bis-(2,4,6-triméthylbenzoyl)-phénylphosphine (« Omnirad 819 » de la société IGM ou « speedcureBPO » de la société Lambson) ou un oxyde de mono(acyl)phosphine (par exemple « Esacure TPO » de la société IGM), de tels composés phosphine pouvant être utilisés en mélange avec d'autres photoinitiateurs, par exemple des photoinitiateurs de type alpha-hydroxy-cétone tels que par exemple la diméthylhydroxy-acétophénone (e.g. « Omnirad 1173 » de IGM) ou la 1-hydroxy-cyclohexyl-phényl-cétone (e.g. « Omnirad 184 » de IGM), des benzophénones telles que la 2,4,6-triméthylbenzophénone (e.g. « Esacure TZX » de IGM) et/ou des dérivés de thioxanones comme par exemple l'isopropylthioxanthone (e.g. « Esacure Omnirad ITX » de IGM).

Le taux d'agent photoinitiateur est avantageusement compris dans un domaine allant de 0,5% à 2,5% en poids, de préférence de 0,5% à 2% en poids, plus préférentiellement de 1% à 2% en poids par rapport au poids total de la composition de résine.

La composition de résine peut comprendre en outre au moins un agent de réticulation, différent d'un photoinitiateur. Le taux de cet agent de réticulation peut être compris dans un domaine allant de 0% à 15% en poids par rapport au poids total de la composition de résine. Avantageusement, le taux de l'au moins un agent de réticulation, différent d'un photoinitiateur, est inférieur ou égal à 4% en poids, de préférence inférieur ou égal à 2% en poids, plus préférentiellement inférieur ou égal à 1% en poids par rapport au poids total de la composition de résine.

De manière particulièrement préférée, la composition de résine est exempte d'agent de réticulation, différent d'un photoinitiateur.

A titre d'exemple d'agent de réticulation différent du photoinitiateur, on peut citer les dérivés d'acrylate ou de méthacrylate multifonctionnels et les peroxydes bien connus de l'homme du métier.

L'agent de réticulation différent du photoinitiateur peut être choisi dans le groupe constitué par les (méth)acrylates multifonctionnels, et leurs mélanges, de préférence dans le groupe constitué par les tri(méth)acrylates et leurs mélanges. En particulier, l'agent de réticulation peut être choisi dans le groupe consistant en la famille des triacrylates.

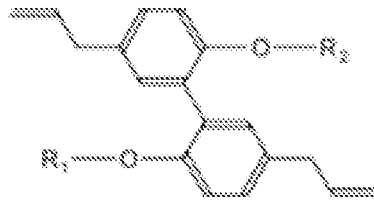
Comme indiqué précédemment, La résine photoréticulable telle que définie ci-dessus peut contenir un diluant réactif, tel que du styrène.

Avantageusement, la composition de résine est exempte de diluant réactif choisi dans le groupe constitué par le styrène, le 2-hydroxyméthacrylate, le méthacrylate de méthyle, l'acrylate de méthyle, le méthacrylate de furfuryle, et leurs mélanges, de préférence exempte de diluant réactif.

Ce mode de réalisation est particulièrement avantageux, dans le cadre de la problématique actuelle de recherche de réduction de l'utilisation des hydrocarbures, et par exemple le styrène, qui sont perçus de plus en plus négativement.

Comme indiqué précédemment, l'invention concerne également une composition de résine à base d'au moins :

- une résine photoréticulable choisie dans le groupe constitué par les résines comprenant au moins une unité monomère de formule (I) suivante :



(I), dans laquelle :

- R₁ et R₂, identiques ou différents, représentent, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène, un groupe contenant une fonction acrylate ou un groupe contenant une fonction méthacrylate,
- 5 et à condition que R₁ et R₂ ne représentent pas tous les deux un atome d'hydrogène ;
et
- un agent photoinitiateur.

Les différents modes de réalisation préférés décrits ci-avant dans le cadre du procédé de fabrication selon l'invention sont applicables pour ladite composition de résine selon l'invention.

10

Comme indiqué précédemment, l'invention concerne également un composite à base d'au moins un élément de renfort et d'au moins une composition de résine réticulée telle que définie ci-avant.

15 Par "élément de renfort", on entend un élément permettant le renforcement mécanique d'une matrice dans laquelle cet élément de renfort est destiné à être noyé. L'élément de renfort peut être un élément filaire, et en particulier peut être un filament.

L'élément filaire peut être métallique ou textile. Par "élément filaire", on entend un élément présentant une longueur au moins 10 fois plus grande que la plus grande dimension de sa section quelle que soit la forme de cette dernière : circulaire, elliptique, oblongue, polygonale, notamment rectangulaire ou carrée ou ovale.

20

Avantageusement, l'élément de renfort est une fibre renforçante, de préférence choisie dans le groupe constitué par les fibres de verre, basalte, carbone, aramide, polyester, polyéthylène, bore, céramiques et leurs combinaisons, de préférence la fibre renforçante est choisie dans le groupe constitué par les fibres de verre.

25

Le composite comprenant un élément de renfort est de préférence un monobrin en composite filament-résine (en abrégé « CFR ») comportant des filaments noyés dans ladite composition de résine, ladite composition de résine étant réticulée (c'est-à-dire une résine durcie après réticulation). En d'autres termes, le composite

30

comprenant un élément de renfort est de préférence un monobrin en CFR comportant des filaments noyés dans une résine réticulée à partir de la composition de résine telle que définie ci-avant.

5 Les filaments peuvent être choisis dans le groupe constitué par les filaments de verre, de basalte, de polyester, et leurs combinaisons, de préférence dans le groupe constitué par les filaments de verre.

Ainsi, de manière préférée, le monobrin est en composite verre-résine (en abrégé « CVR »).

10 A titre d'exemple de fibres utilisables dans le cadre de la présente invention, on peut citer les fibres de verre fibres « R25H » ou « SE1200 » de la société Owens Corning, les fibres de verre alcali-résistances « AR320S-920S », « AR640S-920S » ou « AR1200S-920S » de la société Nippon Electric Glass ou « Cem-fil » de la société Owens Corning les fibres de basalte « KVT400TEX14I-KV41 » de la société Basaltex, 15 « FilvaTM » de la société Isomatex, les fibres de carbone « HTS40 » de la société Teijin ou « ZOLTEK PX35 » de la société Zoltek. L'homme du métier sait très bien adapter l'ensimage à la surface des filaments pour améliorer la compatibilité des filaments à la résine utilisée dans le composite minéraux-résine, notamment à l'aide d'agent de compatibilisation de type silane.

20 Les filaments représentent avantageusement de 65% à 85% en poids, de préférence de 70% à 80% en poids du monobrin, et la résine réticulée représente de 15% à 35% en poids, de préférence de 20% à 30% en poids du monobrin en composite filament-résine.

25 Le taux pondéral des filaments est calculé en faisant le rapport du titre de la fibre initiale sur le titre du monobrin final. Le titre (ou densité linéique) est déterminé sur au moins trois échantillons, chacun correspondant à une longueur de 50 m, par pesée de cette longueur ; le titre est donné en tex (poids en grammes de 1000 m de produit – pour rappel, 0,111 tex équivaut à 1 denier). Le pourcentage en poids de résine réticulée peut être obtenu en calculant la différence entre le titre du monobrin final et le titre de la fibre initiale.

30 Typiquement, les filaments sont présents sous la forme d'une fibre multifilamentaire unique ou de plusieurs fibres multifilamentaires associées entres elles. Dans ce dernier cas, les fibres multifilamentaires sont de préférence essentiellement unidirectionnelles. Chacune des fibres multifilamentaires peut comporter plusieurs dizaines, centaines voire milliers de filaments de verre unitaires.

Avantageusement, les filaments présentent chacun un diamètre moyen allant de 5 à 30 μm , plus préférentiellement de 10 à 20 μm .

Le diamètre moyen d'un filament peut être déterminé par toute méthode connue de la personne du métier, et avantageusement par la méthode telle que décrite ci-dessous pour la détermination du diamètre moyen DM du monobrin, à la différence près que les mesures sont réalisées de préférence grâce à un microscope électronique à balayage.

Le monobrin présente avantageusement un diamètre moyen DM allant de 0,2 à 1,3 mm, de préférence de 0,25 à 1,25 mm, plus préférentiellement de 0,3 à 1,2 mm.

Le diamètre moyen DM couvre aussi bien des monobrins de forme essentiellement cylindrique (à section droite circulaire) que des monobrins de forme différente, par exemple des monobrins oblongs (de forme plus ou moins aplatie) ou de section droite, carrée ou rectangulaire.

Le diamètre moyen DM est avantageusement défini de la manière suivante : $DM = \sqrt[3]{(S/\pi)}$, où S est la surface de la section du monobrin en composite filament-résine, en particulier en verre résine. Pour déterminer le diamètre moyen DM, on réalise avantageusement au moins 5 mesures à différents endroits du monobrin. Les mesures peuvent être réalisées grâce à un microscope optique, tel que le Keyence VHX7000 ou autre microscope optique. Des coupes du monobrin peuvent être réalisées de manière à obtenir sa section transversale. L'échantillon peut ensuite être analysé au microscope et sa section peut être alors déterminée par analyse d'image.

Dans le cas d'une section non circulaire et sauf indication spécifique différente, le diamètre moyen est par convention le diamètre dit d'encombrement, c'est-à-dire le diamètre du cylindre de révolution imaginaire enveloppant le monobrin, en d'autres termes le diamètre du cercle circonscrit entourant sa section droite. Le diamètre du cercle circonscrit peut être déterminé par microscopie, comme cela est décrit ci-dessus.

La température de transition vitreuse (T_g) de la résine réticulée est de préférence supérieure à 175°C, de préférence supérieure 180°C, en particulier supérieure à 185°C. Elle peut être mesurée de manière connue par DSC (« Differential Scanning Calorimetry »), au second passage, par exemple et sauf indications différentes spécifiées dans la présente demande, selon la norme ASTM D3418 de 1999 (appareil DSC "822-2" de Mettler Toledo ; atmosphère azote ; échantillons préalablement portés de la température ambiante (23°C) à 250°C (10°C/min), puis refroidis rapidement jusqu'à 23°C, avant enregistrement final de la courbe de DSC de

23°C à 250°C, selon une rampe de 10°C/min). Elle peut également être mesurée par TMA (analyse thermomécanique ; « thermomechanical analysis » en anglais), (appareil TMA 40 contrôlé par un contrôleur TC15 TA de Mettler Toledo). Par exemple, des échantillons cylindriques (par exemple 2 mm de diamètre) de 10 mg
5 peuvent être photo-durcis sous une lampe (par exemple une lampe Omnicure) avec une longueur d'onde donnée (par exemple de 365 nm). L'échantillon peut être placé entre des disques plats circulaires en Inconel et monté au centre entre la platine en verre et la sonde. L'expérience peut démarrer à 25°C et l'échantillon peut être maintenu pendant 5 min sous une charge statique (par exemple de 0,28 N), puis chauffé par exemple
10 jusqu'à 250°C, à une vitesse de chauffage pouvant être de 10°C/min (éventuellement sous atmosphère de diazote). Le déplacement de l'échantillon peut être enregistré en continu par rapport à la température. Toutes les mesures peuvent être effectuées trois fois pour garantir la précision. Le logiciel d'évaluation STARe peut être utilisé pour déterminer la température de transition vitreuse comme point d'inflexion de la courbe.

15

Le composite à base d'au moins un élément de renfort peut être fabriqué par toute méthode connue de l'homme du métier en fonction de l'objet à réaliser.

La figure 1 annexée schématise très simplement un exemple d'un dispositif
20 permettant la production de monobrins en CVR.

On y voit une bobine 11a contenant, dans l'exemple illustré, des fibres de verre 11b (sous forme de multifilaments). La bobine est déroulée en continu par entraînement, de manière à réaliser un arrangement rectiligne 12 de ces fibres 11b. En général, les fibres de renforcement sont livrées en "rovings", c'est-à-dire déjà en
25 groupes de fibres enroulées en parallèle sur une bobine ; par exemple, on utilise des fibres commercialisées par Owens Corning sous la désignation de fibre "Advantex", de titre égal à 1200 tex (pour rappel, 1 tex = 1 g/1000 m de fibre). C'est par exemple la traction exercée par la réception tournante 26 qui va permettre l'avancement des fibres en parallèle et du monobrin en CVR tout le long de l'installation 1.

Cet arrangement 12 traverse ensuite une chambre à vide 13 (reliée à une pompe à vide non représentée), disposée entre une tubulure d'entrée 13a et une tubulure de sortie 13b débouchant sur une chambre d'imprégnation 14, les deux tubulures de préférence à paroi rigide ayant par exemple une section minimale supérieure
30 (typiquement deux fois plus) à la section totale de fibres et une longueur très supérieure (typiquement 50 fois plus) à ladite section minimale.

35

Comme déjà enseigné par la demande EP 1174250 A1, l'utilisation de tubulures à paroi rigide, aussi bien pour l'orifice d'entrée dans la chambre à vide que pour l'orifice de sortie de la chambre à vide et le transfert depuis la chambre à vide jusqu'à la chambre d'imprégnation, s'avère compatible à la fois avec des cadences
5 élevées de passage des fibres au travers des orifices sans rompre les fibres, mais aussi permet d'assurer une étanchéité suffisante. Il suffit, au besoin expérimentalement, de rechercher la plus grande section de passage, compte tenu de la section totale des fibres à traiter, permettant encore d'offrir une étanchéité suffisante, compte tenu de la vitesse d'avancement des fibres et de la longueur des tubulures. Typiquement, le vide à
10 l'intérieur de la chambre 13 est par exemple de l'ordre de 0,1 bar, la longueur de la chambre à vide est d'environ 1 mètre.

En sortie de la chambre à vide 13 et de la tubulure de sortie 13b, l'arrangement 12 de fibres 11b traverse une chambre d'imprégnation 14 comportant un réservoir d'alimentation 15 (relié à une pompe doseuse non représentée) et un réservoir
15 d'imprégnation 16 étanche totalement rempli de composition d'imprégnation 17 à base d'une résine durcissable comprenant au moins une unité monomère de formule (I) telle que définie ci-avant. A titre d'exemple, la composition 17 comporte en outre (à un taux pondéral de 1% à 2%) un agent photoinitiateur approprié pour le rayonnement UV et/ou UV-visible par lequel la composition sera ultérieurement traitée, par exemple
20 l'oxyde de bis-(2,4,6-triméthylbenzoyl)-phénylphosphine ("Omnirad 819" de la société IGM). Bien entendu, la composition d'imprégnation 17 est à l'état liquide.

Préférentiellement, la longueur de la chambre d'imprégnation est de plusieurs mètres, par exemple comprise entre 2 et 10 m, en particulier entre 3 et 5 m.

Ainsi, ressort de la chambre d'imprégnation 14, dans une tubulure de sortie
25 18 étanche (toujours sous vide primaire), un imprégné qui comporte par exemple (% en poids) de 65% à 75% de fibres solides 11b, le reste (25% à 35%) étant constitué par la matrice liquide d'imprégnation 17.

L'imprégné passe ensuite à travers des moyens de calibrage 19 comportant au moins une filière de calibrage 20 dont le canal (non représenté ici), par exemple de
30 forme circulaire, rectangulaire ou encore conique, est adapté aux conditions particulières de réalisation. La filière de calibrage permet, grâce à une section droite de dimensions déterminées, généralement et de préférence circulaire ou rectangulaire, d'ajuster la proportion de résine par rapport aux fibres, tout en imposant à l'imprégné la forme et l'épaisseur visées pour le monobrin. A titre d'exemple, ce canal a une
35 section droite minimale de forme circulaire dont l'orifice aval a un diamètre légèrement

supérieur à celui du monobrin visé. Ladite filière a une longueur qui est typiquement supérieure d'au moins 100 fois à la dimension minimale de la section minimale. Elle a pour fonction d'assurer une grande précision dimensionnelle au produit fini, elle peut également jouer un rôle de dosage du taux de fibre par rapport à la résine. Selon une
5 variante de réalisation possible, la filière 20 peut être directement intégrée à la chambre d'imprégnation 14, ce qui évite par exemple l'emploi de la tubulure de sortie 18.

Préférentiellement, la longueur de la zone de calibrage est de plusieurs centimètres, par exemple comprise entre 5 et 50 cm, en particulier entre 5 et 20 cm.

Grâce aux moyens de calibrage (19, 20) est obtenu à ce stade un monobrin
10 composite "liquide" 21 (liquide au sens que sa résine d'imprégnation est toujours liquide) dont la forme de la section droite est préférentiellement essentiellement circulaire.

En sortie des moyens de calibrage (19, 20), le monobrin composite liquide 21 ainsi obtenu est ensuite polymérisé par passage à travers une chambre d'irradiation UV
15 22 comportant un tube en verre étanche 23 à travers lequel circule le monobrin composite ; ledit tube, dont le diamètre est typiquement de quelques cm (par exemple 2 à 3 cm), est irradié par une pluralité (ici, par exemple 4) d'irradiateurs UV (24) en ligne (lampes "UVAprint" de la société Dr. Hönle, de longueur d'onde 200 à 600 nm) disposés à courte distance (quelques cm) du tube en verre.

20 La chambre de polymérisation ou d'irradiation UV a ensuite pour fonction de polymériser, réticuler la résine sous l'action des UV.

La chambre d'irradiation UV peut comporter un ou plusieurs irradiateurs (ou radiateurs) UV. Avantageusement, la chambre d'irradiation comporte une pluralité UV, c'est-à-dire au moins deux (deux ou plus de deux) qui sont disposés en ligne
25 autour du tube d'irradiation. Chaque irradiateur UV comporte typiquement une (au moins une) lampe UV (émettant de préférence dans un spectre de 200 à 600 nm) et un réflecteur parabolique au foyer duquel se trouve le centre du tube d'irradiation ; il délivre une puissance linéique préférentiellement comprise entre 2 000 et 14 000 watts par mètre. Plus préférentiellement encore, la chambre d'irradiation comporte au moins
30 trois, en particulier au moins quatre irradiateurs UV en ligne.

Encore plus préférentiellement, la puissance linéique délivrée par chaque irradiateur UV est comprise entre 2 500 et 12 000 watts par mètre, en particulier comprise dans un domaine de 3 000 à 10 000 watts par mètre.

Des radiateurs UV convenant au procédé sont bien connus de l'homme du
35 métier, par exemple ceux commercialisés par la société Dr. Hönle AG (Allemagne)

sous la référence « 1055 LCP AM UK », équipés de lampes « UVAPRINT » (lampes au mercure haute pression dopé au fer). La puissance nominale (maximale) de chaque radiateur de ce type est égale à environ 13 000 Watts, la puissance délivrée effectivement pouvant être réglée avec un potentiomètre entre 30% et 100% de la puissance nominale.

Le diamètre du tube d'irradiation (de préférence en verre) est préférentiellement compris entre 10 et 80 mm, plus préférentiellement entre 20 et 60 mm.

Préférentiellement, la longueur de la chambre d'irradiation est de plusieurs mètres, par exemple comprise entre 2 et 15 m, en particulier entre 3 et 10 m.

Le tube d'irradiation 23 est dans cet exemple parcouru par un courant d'azote.

Les conditions d'irradiation sont préférentiellement ajustées de telle manière que, en sortie de la chambre d'imprégnation, la température du monobrin en CVR, mesurée en surface de ce dernier (par exemple à l'aide d'un thermocouple), soit supérieure à la Tg de la résine réticulée (en d'autres termes supérieure à 175°C), et plus préférentiellement inférieure à 270°C.

Une fois la résine polymérisée (durcie), le monobrin en CVR 25, cette fois à l'état solide, entraîné dans le sens de la flèche F, arrive ensuite sur sa bobine de réception finale 26.

Entre la filière de calibrage et le support de réception finale, on préfère maintenir les tensions subies par les fibres minérales à un niveau modéré, de préférence compris entre 0,2 et 2,0 cN/tex, plus préférentiellement entre 0,3 et 1,5 cN/tex ; pour contrôler cela, on pourra par exemple mesurer ces tensions directement en sortie de la chambre d'irradiation, à l'aide de tensiomètres appropriés bien connus de l'homme du métier.

On obtient finalement un bloc composite terminé de fabrication tel que schématisé très simplement à la figure 2, sous la forme d'un monobrin en CVR continu 25, de très grande longueur, dont les filaments de verre unitaires 251 sont répartis de manière homogène dans tout le volume de résine durcie 252. Son diamètre est par exemple égal à environ 1 mm.

Le monobrin en CVR continu 25 peut être ensuite découpé à une longueur déterminée (non représenté sur la Figure 1), en fonction des besoins, par tout moyen connu de l'homme du métier, par exemple à l'aide d'une guillotine hydraulique, telle que la « SH-5214 » de la société Baileigh. Cette étape peut être réalisée directement à la sortie de la chambre d'irradiation 23. Elle peut également être réalisée après avoir

été conditionnée sur une bobine de réception finale 26. Dans ce cas, on préfère dérouler le monobrin de la bobine depuis l'extrémité du monobrin qui se situe le plus axialement extérieure de la bobine, afin d'éviter de déformer hélicoïdalement le monobrin. En effet, si l'on déroule le monobrin de la bobine depuis l'extrémité du monobrin qui se situe le plus axialement intérieure de la bobine, cela déforme hélicoïdalement le monobrin ce qui peut être préjudiciable pour la contrainte rupture.

Exemples

Méthodes de mesure

10 *Propriétés mécaniques*

Les propriétés mécaniques en extension du monobrin en CVR (module d'Young) ont été mesurées à l'aide d'une machine de traction « INSTRON » 68TM50 (logiciel BLUEHILL® UNIVERSAL fourni avec la machine de traction), selon la norme ASTM D4848-98 (2012), à une température de 23°C.

15 Les mesures ont été réalisées sur des monobrins en CVR avec des résines vinylester ou avec des résines magnolol-diméthacrylate.

Avant mesure, ces monobrins ont été soumis à un conditionnement préalable (stockage des monobrins pendant au moins 24 heures dans une atmosphère standard selon la norme européenne DIN EN 20139 (température de 23°C ± 2°C ; hygrométrie de 50% ± 5%)).

20 Les échantillons de monobrin de 240 mm ont été disposés tendus entre les mors (distance entre les mors : 130 mm) et ont subi une traction à une vitesse nominale de 50 m/min. Tous les résultats donnés sont une moyenne de 10 mesures.

25 *Analyse thermogravimétrique*

Les analyses thermogravimétriques ont été effectuées sur un appareil de Mettler Toledo sous atmosphère de diazote. Les échantillons (10 à 15 mg) ont été déposés dans un creuset en aluminium, puis insérés à 25°C et ont été chauffés jusqu'à 900°C avec une rampe de température de 10°C/min. La température (Td5%) est la température à laquelle est observée une perte de 5% en poids de l'échantillon par rapport au poids total de l'échantillon. La température de dégradation maximale est déterminée par le pic le plus bas sur le thermogramme obtenu.

Viscosité

Les mesures de viscosité ont été effectuées à l'aide du viscosimètre rotatoire ViscoQC 300 de la société Anton-Paar à une température de 25°C et à pression atmosphérique. Les géométries utilisées sont B-SC4-18 et B-SC4-27 avec une pente de cisaillement compris entre 30% et 100%. Les huiles étalons munis d'un certificat d'analyse et préconisées par Anton-Paar proviennent de la société VWR. Les mesures suivent le standard ISO 3219 (2021).

Température de transition vitreuse

La température de transition vitreuse (T_g) des compositions de résine a été mesurée par TMA (analyse thermomécanique ; « thermomechanical analysis » en anglais), (appareil TMA 40 contrôlé par un contrôleur TC15 TA de Mettler Toledo). Les échantillons cylindriques (2 mm de diamètre) de 10 mg ont été photo-durcis pendant 5 secondes sous une lampe Omnicure avec une longueur d'onde de 365 nm. L'échantillon a été placé entre des disques plats circulaires en Inconel et monté au centre entre la platine en verre et la sonde. L'expérience a commencé à 25°C et l'échantillon a été maintenu pendant 5 min sous une charge statique de 0,28 N, puis chauffé jusqu'à 250°C, à une vitesse de chauffage de 10°C/min (taux sous une charge de 0,28 N, sous atmosphère de diazote). Le déplacement de l'échantillon a été enregistré en continu par rapport à la température. Toutes les mesures ont été effectuées trois fois pour garantir la précision. Le logiciel d'évaluation STARE a été utilisé pour déterminer la température de transition vitreuse comme point d'inflexion de la courbe.

Synthèse du magnolol-diméthacrylate

Du magnolol séché (250 g, 919,9 mmol) commercialisé par la société BLDPharm a été placé dans un ballon à sulfuration de 1,5 L équipé d'un condenseur, d'un bulleur (ou barboteur ou « bubbler » en anglais), d'un thermomètre et d'une entrée à azote. L'anhydride méthacrylique 94% (347 g, 2,116 mmol) a été ajouté en une seule fois suivi du butylhydroxytoluène (BHT) (0,74 g, 2000 ppm sur le produit attendu). Le mélange obtenu a été agité à température ambiante sous azote durant 10 minutes. De la diméthylaminopyridine (11,24 g, 10% mol sur magnolol) a alors été ajouté. Le mélange réactionnel a été agité à température ambiante pendant 5 minutes en purgeant bien tout le système avec de l'azote avant d'être chauffé à 68°C durant 16 heures. Le mélange réactionnel a été laissé revenir à température ambiante avant d'être transféré dans un erlenmeyer de 3L. Environ 200 mL de dichlorométhane (DCM) ont été utilisés afin de bien rincer tout l'appareillage. 1L de NaHCO₃ saturé ont été ajoutés

sous agitation à l'aide d'une ampoule à addition et sous forme d'un fin filet afin d'éviter un fort dégagement de CO₂ avec de la mousse. En fin d'ajout, le mélange a été agité 30 minutes à température ambiante avant de le transvaser dans une ampoule à séparation. Une microémulsion peut se produire et pour faciliter la séparation des deux phases, il peut être utile de verser 100 à 200 mL de NaCl saturé ainsi que du DCM. La phase organique ainsi séparée a été lavée avec 2x1L de NaHCO₃, 3x1L de HCl à pH 3 et finalement 3x1L d'eau. La phase organique a été séchée sur sulfate de sodium, puis a été filtrée et le solvant a été évaporé à l'évaporateur rotatif. Un liquide jaune visqueux a été obtenu et a été purifié par chromatographie sur gel de silice en utilisant un mélange de solvant Heptane et acétate d'éthyle. Le rendement est > 80% massique.

Le magnolol (98%) provient de la société « BLD Pharmatech GmbH ». L'anhydride méthacrylique (94%), la 4-(diméthylamino)pyridine (99%), le butylhydroxytolène, le sulfate de sodium, l'acide chlorhydrique 1M, le chlorure de sodium sont de la société « Sigma-Aldrich ». Le dichlorométhane anhydre (99,8%, maximum 0,001% d'eau) provient de la société Macherey-Nagel, le bicarbonate de sodium de la société Fisher Chemical. L'eau désionisée (< 30 µs/cm à 24°C) provient du laboratoire.

Préparation des compositions de résine

Trois compositions de résine ont été préparées (C1 à C3).

Pour chacune des compositions, le photoinitiateur (« Omnirad 819 » de la société IGM) a été utilisé. Le taux de photoinitiateur était de 1,5% en poids par rapport au poids total de la composition de résine.

Lorsqu'une résine vinylester était présente, la résine vinylester (« ATLAC E-NOVA FW2045 » de la société AOC) a été utilisée. Lorsqu'une résine magnolol-diméthacrylate était présente, la résine magnolol-diméthacrylate, fabriquée à partir du magnolol-diméthacrylate synthétisé selon le protocole décrit ci-dessus, a été utilisée.

La résine vinylester comprend du styrène en tant que diluant réactif tandis que la résine magnolol-diméthacrylate ne comprend pas de diluant réactif.

Lorsqu'un agent réticulant était présent (durcisseur triacrylate (« SR 368 » de la société Sartomer)), le taux était de 15% en poids par rapport au poids total de la composition de résine.

Les compositions C1, C2 et C3 sont résumées dans le tableau 1 ci-dessous :

[Tableau 1]

Compositions	C1 (témoin)	C2 (comparative)	C3 (invention)
Résine vinylester (% en poids)	98,5	83,5	-
Résine magnolol-diméthacrylate (% en poids)	-	-	98,5
Photoinitiateur (% en poids)	1,5	1,5	1,5
Durcisseur triacrylate (% en poids)	-	15	-

Préparation des monobrins en CVR

Des monobrins en CVR ont été fabriqués selon le procédé décrit précédemment avec une vitesse V_{ir} de passage du monobrin dans la chambre d'irradiation de 110 m/min, une durée d'irradiation D_{ir} du monobrin dans la chambre d'irradiation de 2,2 s, la longueur de la chambre d'irradiation étant de 4 m (monobrins M1, M2 et M3). Les monobrins M1, M2 et M3 comprennent respectivement les compositions de résine C1, C2 et C3.

Les filaments de verre des monobrins M1 à M3 étaient des filaments « R25H » de la société Owens Corning. Leur diamètre était de 0,54 mm, le tex des fibres de verre de 300 g/km et le ratio massique des fibres de verre sur la résine réticulée de 70/30.

Les propriétés mécaniques et thermiques des monobrins M1 à M3, et la température de transition vitreuse des compositions de résine C1 à C3 sont présentées dans le tableau 2 ci-dessous. Le module d'Young est exprimé en (GPa).

[Tableau 2]

Monobrins	M1 (témoin)	M2 (comparatif)	M3 (invention)
Module d'Young (GPa)	32,1	31,9	32,7
Température de dégradation Td5% (°C)	373	383	447
Température de dégradation maximale (°C)	410	415	464
Viscosité (mPa.s)	485	776	162
Température T_g (°C)	170	190	232

Les résultats présentés ci-dessus montrent que la présence d'une résine comprenant au moins une unité monomère de formule (I) permet d'améliorer la température de transition vitreuse de la composition de résine. En effet, la température de transition vitreuse de la composition C3 présente dans le monobrin M3 selon l'invention est supérieure non seulement à celle de la composition C2 présente dans le monobrin M2 comparatif mais aussi à celle de la composition C1 présente dans le monobrin M1 témoin.

Les résultats présentés ci-dessus montrent également que la présence d'une résine comprenant au moins une unité monomère de formule (I) permet d'obtenir des propriétés mécaniques et thermiques avantageuses.

En effet, le module d'Young du monobrin M3 est similaire, voire amélioré, à celui du monobrin M2 mais aussi à celui du monobrin M1. En d'autres termes, il n'y a pas de dégradation significative de cette propriété mécanique et ce malgré l'absence d'un agent réticulant.

Par ailleurs, les analyses thermogravimétriques révèlent une amélioration significative des températures de dégradation (Td5% et température de dégradation maximale) de la composition C3 selon l'invention par rapport à la composition C2 comparative et à la composition C1 témoin. La stabilité thermique est ainsi améliorée.

Le fait que le monobrin M3 présente des propriétés mécaniques similaires, voire améliorées, à celles des monobrins M2 et M1 représente un avantage extrêmement intéressant, lié au coût industriel final.

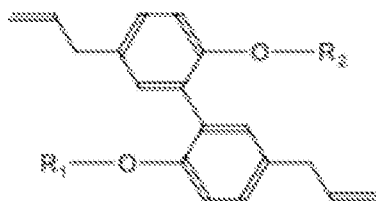
Un autre avantage extrêmement intéressant est lié à l'absence de diluant réactif dans la composition C3 présente au sein du monobrin M3, au contraire des compositions C2 et C1, d'un point de vue environnemental.

Enfin, grâce à la présence de la résine comprenant au moins une unité monomère de formule (I), présentant une viscosité plus faible, la mise en œuvre du procédé de fabrication d'un monobrin est plus facile.

REVENDICATIONS

1. Procédé de fabrication d'au moins un monobrin en composite filament-résine comprenant des filaments noyés dans une résine réticulée, comprenant les étapes suivantes :

- a) réaliser un arrangement rectiligne de filaments et entraîner cet arrangement dans une direction d'avancement ;
- b) mettre en contact ledit arrangement de filaments avec une composition de résine pour obtenir un imprégné contenant les filaments et la composition de résine ; ladite composition de résine comprenant :
 - au moins une résine photoréticulable choisie dans le groupe constitué par les résines comprenant au moins une unité monomère de formule (I) suivante :



(I), dans laquelle :

- R₁ et R₂, identiques ou différents, représentent, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène, un groupe contenant une fonction acrylate ou un groupe contenant une fonction méthacrylate, et à condition que R₁ et R₂ ne représentent pas tous les deux un atome d'hydrogène ;
- et
- au moins un agent photoinitiateur ;
- c) faire passer ledit imprégné au travers d'une filière de calibrage ayant une section de surface et de forme prédéfinies, pour lui imposer une forme de monobrin ;
- d) en aval de la filière, dans une chambre de réticulation, polymériser la composition de résine sous l'action d'un rayonnement ultraviolet ou visible, la chambre réticulation comportant un tube transparent à la lumière ultraviolette ou visible, dit tube de réticulation, à travers lequel circule le monobrin en cours de formation.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que R₁ et R₂ représentent un groupe identique.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que R_1 et R_2 représentent tous les deux un groupe méthacrylate.

5 4. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la résine photoréticulable est choisie dans le groupe constitué par les résines comprenant lesdites unités monomères de formule (I) selon un taux compris dans un domaine allant de 55% à 100% en poids, de préférence de 80% à 100% en poids, plus préférentiellement 100% en poids par rapport au poids total des unités monomères.

10

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le taux de résine photoréticulable dans la composition de résine est compris dans un domaine allant de 82,5% à 99,5% en poids, de préférence de 90% à 99,5% en poids, plus préférentiellement de 95% à 99% en poids par rapport au poids total de la composition de résine.

15

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le photoinitiateur est choisi dans le groupe constitué par les oxydes de phosphine et leurs mélanges, de préférence dans le groupe constitué par les oxydes de mono (acyl) phosphine, les oxydes de bis (acyl) phosphine et leurs mélanges.

20

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le taux de photoinitiateur est compris dans un domaine allant de 0,5% à 2,5% en poids, de préférence de 0,5% à 2% en poids, plus préférentiellement de 1% à 2% en poids par rapport au poids total de la composition de résine.

25

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la composition de résine est exempte d'agent de réticulation, différent d'un photoinitiateur.

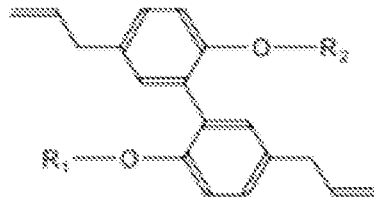
30

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la composition de résine est exempte de diluant réactif choisi dans le groupe constitué par le styrène, le 2-hydroxyméthacrylate, le méthacrylate de méthyle, l'acrylate de méthyle, le méthacrylate de furfuryle, et leurs mélanges, de préférence exempte de diluant réactif.

35

10. Composition de résine à base d'au moins:

- une résine photoréticulable choisie dans le groupe constitué par les résines comprenant au moins une unité monomère de formule (I) suivante :



(I),

dans laquelle :

R₁ et R₂, identiques ou différents, représentent, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène, un groupe contenant une fonction acrylate ou un groupe contenant une fonction méthacrylate,

et à condition que R₁ et R₂ ne représentent pas tous les deux un atome d'hydrogène ;
et

- un agent photoinitiateur.

11. Composite à base d'au moins un élément de renfort et d'au moins une composition de résine réticulée telle que définie dans l'une quelconque des revendications précédentes.

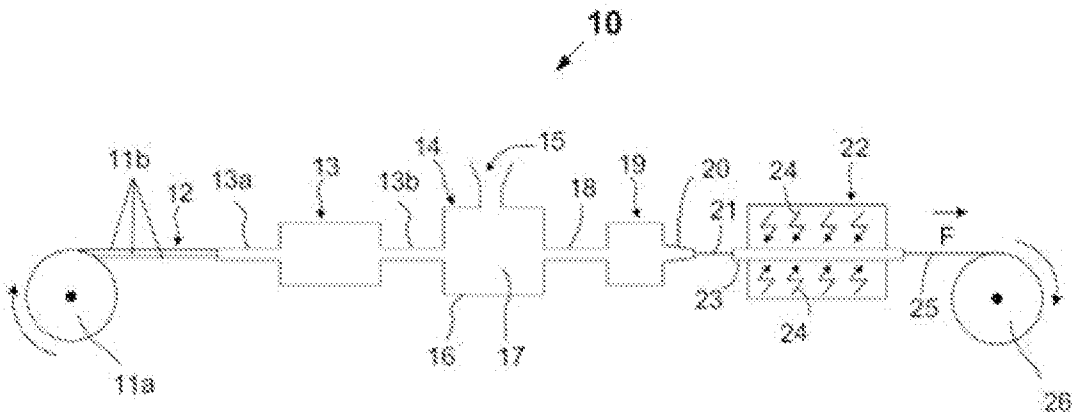
12. Composite selon la revendication 11, caractérisé en ce que l'élément de renfort est une fibre renforçante, de préférence choisie dans le groupe constitué par les fibres de verre, basalte, carbone, aramide, polyester, polyéthylène, bore, céramiques et leurs combinaisons, de préférence la fibre renforçante est choisie dans le groupe constitué par les fibres de verre.

13. Composite selon la revendication 11 ou 12, caractérisé en ce qu'il est un monobrin en composite filament-résine comportant des filaments noyés dans ladite composition de résine réticulée.

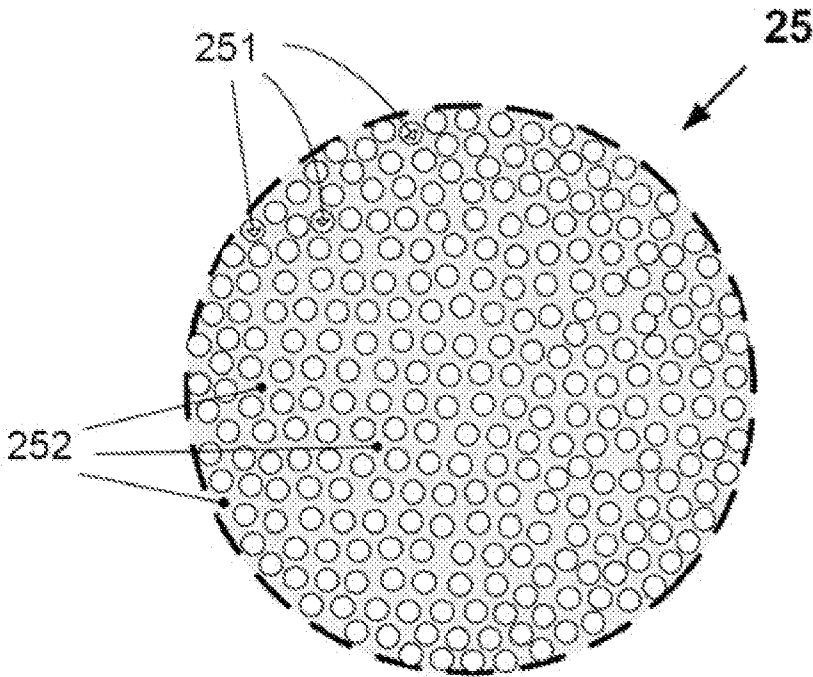
14. Composite selon la revendication 13, caractérisé en ce que les filaments représentent de 65% à 85% en poids, de préférence de 70% à 80% en poids du monobrin, et la résine réticulée représente de 15% à 35% en poids, de préférence de 20% à 30% en poids du monobrin.

15. Composite selon la revendication 13 ou 14, caractérisé en ce que les filaments présentent chacun un diamètre moyen allant de 5 à 30 μm , plus préférentiellement de 10 à 20 μm .

[Fig. 1]



[Fig. 2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/FR2025/051176

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*C08J 5/04*(2006.01)i; *B29B 15/12*(2006.01)i; *B29C 70/20*(2006.01)i; *D06M 15/19*(2006.01)i

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)

C08J; B29B; B29C; D06Q; D06M

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 practicable, search terms used)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	FR 3009226 A1 (MICHELIN & CIE [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]) 06 February 2015 (2015-02-06) page 6, lines 5-6 figures 1-3 claims 1, 13, 16	1-15
A	CN 104502431 A (UNIV GUANGXI SCI & TECHNOLOGY) 08 April 2015 (2015-04-08) abstract Claim 1	1-15
A	CN 114957000 A (UNIV SHAANXI SCIENCE & TECH) 30 August 2022 (2022-08-30) abstract examples 1-3 claims 1, 2, 9, 10	1-15

☒ 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 application or patent 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

16 March 2026

Date of mailing of the international search report

27 March 2026

Name and mailing address of the ISA/EP

European Patent Office
p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk
Netherlands (Kingdom of the)

Telephone No. (+31-70)340-2040

Facsimile No. (+31-70)340-3016

Authorized officer

Vandoolaeghe, P

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/FR2025/051176

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JIAMING GUO ET AL. "CaO-catalyzed simplified synthesis of fully bio-based self-cross-linkable MB-polyether ether ketone toward waterborne carbon fiber sizing agent to enhance the interfacial properties and solvent-resistance of carbon fiber/polyether ether ketone composites" <i>POLYMER COMPOSITES, SOCIETY OF PLASTICS ENGINEERS, INC, US</i> , Vol. 45, No. 16, 20 July 2024 (2024-07-20), pages 14982-14992 DOI: 10.1002/PC.28815 ISSN: 0272-8397, XP072728083 the whole document	1-15
A	QI YU ET AL. "Magnolol-based bio-epoxy resin with acceptable glass transition temperature, processability and flame retardancy" <i>CHEMICAL ENGINEERING JOURNAL, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL</i> , Vol. 387, 13 January 2020 (2020-01-13), [retrieved on 2020-01-13] DOI: 10.1016/J.CEJ.2020.124115 ISSN: 1385-8947, XP086130177 the whole document	1-15
A	WACKER KEVIN T. ET AL. "Harnessing the Chemical Diversity of the Natural Product Magnolol for the Synthesis of Renewable, Degradable Neolignan Thermosets with Tunable Thermomechanical Characteristics and Antioxidant Activity" , US, Vol. 20, No. 1, 04 September 2018 (2018-09-04), pages 109-117, BIOMACROMOLECULES, Retrieved from the Internet: https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/acs.biomac.8b00771 DOI: 10.1021/acs.biomac.8b00771 ISSN: 1525-7797, XP055793265 the whole document	1-15
A	ZHANG XIN ET AL. "Synthesis and performance of intrinsically flame-retardant, low-smoke biobased vinyl ester resin" <i>REACTIVE AND FUNCTIONAL POLYMERS, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL</i> , Vol. 171, 04 January 2022 (2022-01-04), [retrieved on 2022-01-04] DOI: 10.1016/J.REACTFUNCTPOLYM.2021.105158 ISSN: 1381-5148, XP086945017 the whole document	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/FR2025/051176

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
FR	3009226	A1	06 February 2015	EP	3027395	A1	08 June 2016
				FR	3009226	A1	06 February 2015
				JP	6612750	B2	27 November 2019
				JP	2016527360	A	08 September 2016
				US	2016185051	A1	30 June 2016
				WO	2015014579	A1	05 February 2015
CN	104502431	A	08 April 2015	NONE			
CN	114957000	A	30 August 2022	NONE			

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2025/051176

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

INV. C08J5/04 B29B15/12 B29C70/20 D06M15/19
ADD.

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)

C08J B29B B29C D06Q D06M

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

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	FR 3 009 226 A1 (MICHELIN & CIE [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]) 6 février 2015 (2015-02-06) page 6, lignes 5-6 figures 1-3 revendications 1, 13, 16 -----	1 - 15
A	CN 104 502 431 A (UNIV GUANGXI SCI & TECHNOLOGY) 8 avril 2015 (2015-04-08) abrégé revendication 1 -----	1 - 15
A	CN 114 957 000 A (UNIV SHAANXI SCIENCE & TECH) 30 août 2022 (2022-08-30) abrégé exemples 1-3 revendications 1, 2, 9, 10 ----- - / - -	1 - 15



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

16 mars 2026

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

27/03/2026

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,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Vandoolaeghe, P

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	JIAMING GUO ET AL: "CaO-catalyzed simplified synthesis of fully bio-based self-cross-linkable MB-polyether ether ketone toward waterborne carbon fiber sizing agent to enhance the interfacial properties and solvent-resistance of carbon fiber/polyether ether ketone composites", POLYMER COMPOSITES, SOCIETY OF PLASTICS ENGINEERS, INC, US, vol. 45, no. 16, 20 juillet 2024 (2024-07-20), pages 14982-14992, XP072728083, ISSN: 0272-8397, DOI: 10.1002/PC.28815 le document en entier -----	1 - 15
A	QI YU ET AL: "Magnolol-based bio-epoxy resin with acceptable glass transition temperature, processability and flame retardancy", CHEMICAL ENGINEERING JOURNAL, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, vol. 387, 13 janvier 2020 (2020-01-13), XP086130177, ISSN: 1385-8947, DOI: 10.1016/J.CEJ.2020.124115 [extrait le 2020-01-13] le document en entier -----	1 - 15
A	WACKER KEVIN T. ET AL: "Harnessing the Chemical Diversity of the Natural Product Magnolol for the Synthesis of Renewable, Degradable Neolignan Thermosets with Tunable Thermomechanical Characteristics and Antioxidant Activity", BIOMACROMOLECULES , vol. 20, no. 1 4 septembre 2018 (2018-09-04), pages 109-117, XP055793265, US ISSN: 1525-7797, DOI: 10.1021/acs.biomac.8b00771 Extrait de l'Internet: URL:https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/acs.biomac.8b00771 le document en entier ----- -/-	1 - 15

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	ZHANG XIN ET AL: "Synthesis and performance of intrinsically flame-retardant, low-smoke biobased vinyl ester resin", REACTIVE AND FUNCTIONAL POLYMERS, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, vol. 171, 4 janvier 2022 (2022-01-04), XP086945017, ISSN: 1381-5148, DOI: 10.1016/J.REACTFUNCTPOLYM.2021.105158 [extrait le 2022-01-04] le document en entier -----	1 - 15

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2025/051176

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 3009226	A1	06-02-2015	EP 3027395 A1	08-06-2016
			FR 3009226 A1	06-02-2015
			JP 6612750 B2	27-11-2019
			JP 2016527360 A	08-09-2016
			US 2016185051 A1	30-06-2016
			WO 2015014579 A1	05-02-2015

CN 104502431	A	08-04-2015	AUCUN	

CN 114957000	A	30-08-2022	AUCUN	
