

(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 2026/132725 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/FR2025/051177

(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 :

FR2414471 18 décembre 2024 (18.12.2024) FR

(71) Déposants : **COMPAGNIE GENERALE DES ÉTA-
BLISSEMENTS 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** ; MANUFAC-
TURE 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 PNEU-
MATIQUES MICHELIN Service juridique- Propriété In-
tellectuelle DCJ/PI- Site de LADOUX - F35 23 place
des Carmes Déchaux, 63040 CLERMONT-FERRAND CE-
DEX 09 (FR). **MANISEKARAN, Ahilan** ; Eklandaga-
tan 96B, 41261 GÖTEBORG (SE). **SANCHEZ-FERRER,
Antoni** ; Grasserstrasse 12, 80339 MUNICH (DE).

(74) Mandataire : **LECOEUR, Jean-baptiste** et al. ; CASA-
LONGA, 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 FILAMEN-
TS EMBEDDED IN A CROSSLINKED RESIN USING A SPECIFIC 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
SPÉCIFIQUE

(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 specific 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 com-
prenant des filaments noyés dans une résine réticulée, mettent en œuvre une composition de résine spécifique. La présente invention
concerne également un composite à base d'au moins un élément de renfort et de ladite composition de résine.



WO 2026/132725 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 spécifique

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**

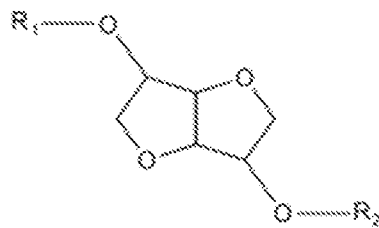
La Demanderesse a découvert de façon inattendue que la présence d'une résine comprenant au moins une unité monomère spécifique dans une composition de résine permettait de faciliter la mise en œuvre de procédés de fabrication de monobrin incorporant ladite résine. De plus, la Demanderesse a découvert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

30 permettait d'augmenter la température de transition vitreuse de ces compositions de résine, sans dégradation des propriétés mécaniques, telles que la contrainte à la rupture et l'allongement à la rupture.

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 :

- 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,
- 10 et à condition que R₁ et R₂ ne représentent pas tous les deux un atome d'hydrogène ;
- et
- au moins un agent photoinitiateur ;
- 15 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.
- 20

L'invention a également pour objet un composite à base d'au moins un élément de renfort et d'au moins une composition de résine réticulée, ledit composite étant un monobrin en composite filament-résine comportant des filaments noyés dans ladite composition de résine réticulée, ainsi qu'un article fini ou un produit semi-fini

25 comprenant au moins un monobrin.

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

30 comportant le mélange et/ou le produit de réaction in situ des différents constituants

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
10 ou plusieurs additifs) avant réticulation.

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"
20 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".

25 **Brève description des figures**

[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.

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 ;

5 - 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 ;

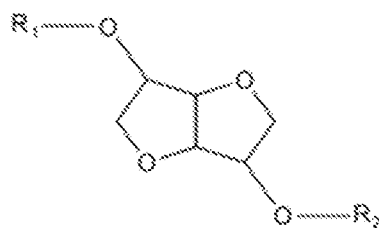
- la chambre d'irradiation comporte un tube transparent aux UV (tel qu'un tube en quartz ou de préférence en verre), dit tube d'irradiation, à travers lequel circule le monobrin en cours de formation, ce tube étant parcouru par un courant de gaz inerte,
10 de préférence de l'azote.

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
15 dans l'une et/ou l'autre des demandes EP 1 074 369 A1 et EP 1 174 250 A1.

Le procédé selon l'invention présente l'avantage de pouvoir être utilisé à des températures basses, typiquement à température ambiante (20°C), ce qui permet de réduire l'énergie utilisée.

20 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), dans laquelle :

25 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

30 - au moins un agent photoinitiateur.

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

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.

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.

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 isosorbide-diméthacrylate (ISM).

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.

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 vinylester.

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.

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 benzoïne, 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.

5 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 10 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 15 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 20 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 25 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 30 par exemple le styrène, qui sont perçus de plus en plus négativement.

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, ledit composite étant un monobrin en

composite filament-résine comportant des filaments noyés dans ladite composition de résine réticulée.

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.

5 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.

10 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.

15 Comme indiqué précédemment, le composite comprenant un élément de renfort est 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 comprenant un élément de renfort est un monobrin en CFR comportant des
20 filaments noyés dans une résine réticulée à partir de la composition de résine telle que définie ci-avant.

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.

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

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
30 « 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, « 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.

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.

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.

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 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.

5 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.

10 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

20 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 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

25 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 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

30 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.

35 Un autre objet de l'invention est un article fini ou un produit semi-fini comprenant au moins un monobrin tel que défini ci-avant.

Un exemple de produit semi-fini qui peut être cité est une tringle de pneumatique ou encore une bande de cisaillement de bandage non pneumatique. La tringle de pneumatique, pour véhicule terrestre ou pour aéronef, est bien connue de l'homme du métier. Elle a par exemple été décrite dans l'une et/ou l'autre des
5 demandes WO 2013/182597, WO 2013/182598, WO 2013/182599.

Le composite à base d'au moins un élément de renfort, ledit composite étant un monobrin en composite filament-résine comportant des filaments noyés dans la composition de résine réticulée, peut être fabriqué par toute méthode connue de
10 l'homme du métier en fonction de l'objet à réaliser.

La figure 1 annexée schématise très simplement un exemple d'un dispositif
10 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
15 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 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
20 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
25 préférence à paroi rigide ayant par exemple une section minimale supérieure (typiquement deux fois plus) à la section totale de fibres et une longueur très supérieure (typiquement 50 fois plus) à ladite section minimale.

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
30 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 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
35 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 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
5 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 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
10 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 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
15 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 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
20 moins une filière de calibrage 20 dont le canal (non représenté ici), par exemple de 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,
25 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 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
30 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 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
35 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 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.

5 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 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
10 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.

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

15 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 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
20 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 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
25 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 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
30 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
35 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
5 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
10 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
15 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
20 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
25 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
30 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.

Méthodes de mesure

Propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques en extension du monobrin en CVR (contrainte rupture Cr et allongement à la rupture Ar) 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 D2343, à une température de 23°C.

Les mesures ont été réalisées sur des monobrins en CVR avec des résines vinylester ou avec des résines isosorbide-diméthacrylate (ISM).

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%)).

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.

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 comprise 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 (Tg) 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.

5 Synthèse de l'isosorbide-diméthacrylate

De l'isosorbide-diméthacrylate a été synthétisé selon le protocole ci-dessous.

De l'isosorbide séché (40 g, 273,71 mmol) commercialisé par la société Sigma-Aldrich a été ajouté dans un ballon à fond rond de 500 ml à deux cols, équipé d'un condenseur sous atmosphère de diazote, en présence de 4-
10 (diméthylamino)pyridine (1,67 g, 13,69 mmol). Après 15 minutes de purge de diazote, de l'anhydride méthacrylique (108 mL, 684,27 mmol) a été ajouté en une seule fois. Le mélange a ensuite été agité à 500 tours par minute avec un barreau magnétique ovale (40 x 20 mm) à 65°C et sans perturbation pendant 18 heures. Après la réaction, le mélange résultant a été purifié consécutivement à l'aide d'acide chlorhydrique
15 aqueux (pH = 4) (2 x 160 mL), de bicarbonate de soude aqueux saturé (3 x 160 mL), d'eau désionisée (160 mL), et de saumure saturée (2 x 100 mL), et d'un séchage supplémentaire à l'aide de sulfate de magnésium. Enfin, le produit a été séché à l'évaporateur rotatif pour donner un isosorbide-diméthacrylate de couleur transparente à jaune pâle, avec un rendement supérieur à 75 % massique.

20

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
25 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 isosorbide-diméthacrylate (ISM) était présente, la résine ISM, fabriquée à partir de l'isosorbide-diméthacrylate synthétisé selon le protocole décrit ci-dessus, a été utilisée.
30

La résine vinylester comprend du styrène en tant que diluant réactif tandis que la résine ISM 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
35 composition de résine.

Les compositions C1 à C3 sont résumées dans le tableau 1 ci-dessous :

[Tableau 1]

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

5 Préparation des monobrin en CVR

Des monobrin 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 (monobrin M1 à M3). Les monobrin M1 à M3 comprennent respectivement les compositions de résine C1 à C3.

Les filaments de verre des monobrin 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 des monobrin M1 à M3 et la température de transition vitreuse des compositions de résine C1 à C3 sont présentées dans le tableau 2 ci-dessous. La contrainte à la rupture est exprimée en (MPa).

20 [Tableau 2]

Monobrin	M1 (témoin)	M2 (comparatif)	M3 (invention)
Contrainte à la rupture (MPa)	1175	1234	1139
Allongement à la rupture (%)	4,1	3,9	3,8
Viscosité à 25°C (mPa.s)	485	776	70
Température T_g (°C)	173	191	220

Les résultats présentés ci-dessus montrent que la présence d'une résine comprenant au moins une unité monomère de formule (I) permet de disposer d'une

résine présentant une température de transition vitreuse plus élevée, ce qui présente l'avantage de pouvoir être mise en œuvre à des températures plus élevées. En effet, la température de transition vitreuse de la composition C3 présente dans le monobrin M3 selon l'invention est supérieure à celles de la composition C1 présente dans le monobrin M1 témoin et de la composition C2 présente dans le monobrin M2 comparatif.

Par ailleurs, l'augmentation de la température de transition vitreuse de la composition de résine est réalisée sans trop pénaliser les propriétés mécaniques du monobrin M3, et ce malgré l'absence d'un agent réticulant autre que le photoinitiateur.

Le fait que le monobrin M3 présente des propriétés mécaniques proches à celles du monobrin M2 représente un avantage extrêmement intéressant, lié au coût industriel final.

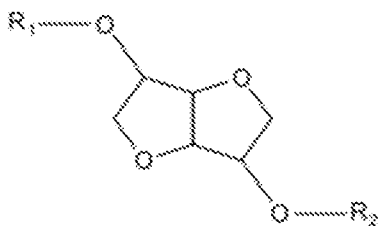
Un autre avantage extrêmement intéressant est lié à l'absence de diluant réactif dans la composition C3 présente au sein du monobrin M3, au contraire des compositions C1 et C2, d'un point de vue environnemental.

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 ;
- 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. 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, caractérisé en ce qu'il est un monobrin en composite filament-résine comportant des filaments noyés dans ladite composition de résine réticulée.

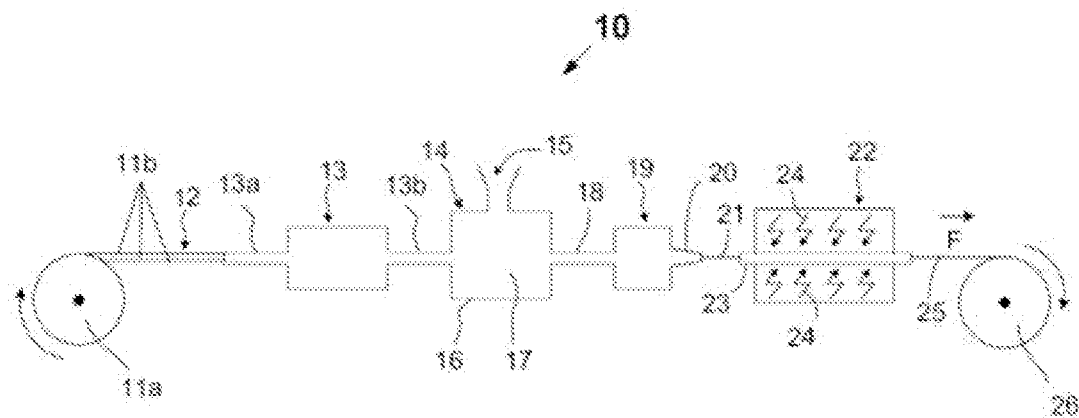
11. Composite selon la revendication 10, caractérisé en ce que l'élément de renfort est une fibre renforçante, de préférence choisie dans le groupe constitué par les fibres de verre, basalte, carbone, aramide, polyester, polyéthylène, bore, céramiques et leurs combinaisons, de préférence la fibre renforçante est choisie dans le groupe constitué par les fibres de verre.

12. Composite selon la revendication 10 ou 11, 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.

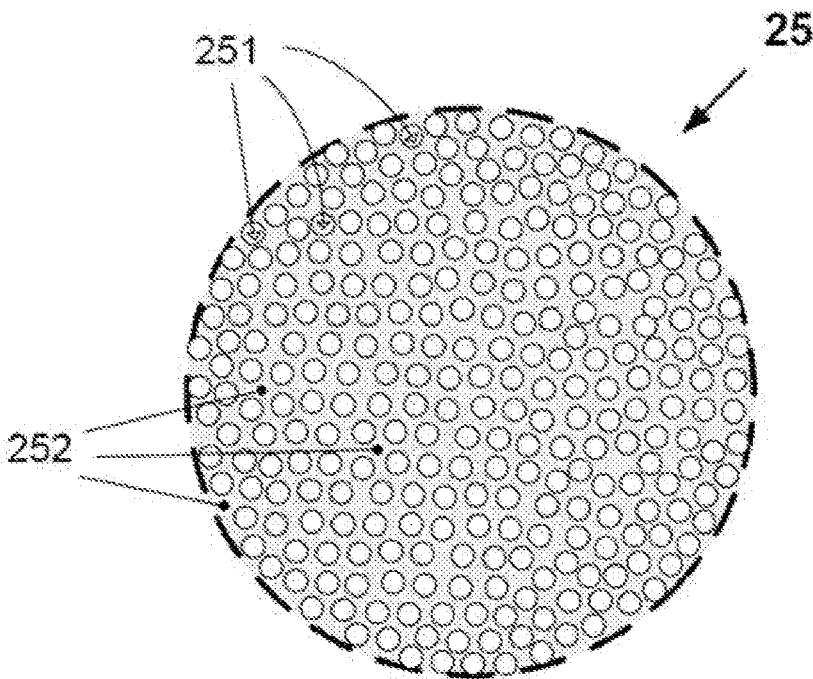
13. Composite selon l'une quelconque des revendications 10 à 12, caractérisé en ce que les filaments présentent chacun un diamètre moyen allant de 5 à 30 μm , plus préférentiellement de 10 à 20 μm .

14. Article fini ou produit semi-fini comprenant au moins un monobrin tel que défini à l'une quelconque des revendications 10 à 13.

[Fig. 1]



[Fig. 2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/FR2025/051177

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; B29C; D06Q; B29B; 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, 15	1-14
A	EP 2808361 A1 (ALLNEX BELGIUM SA [BE]) 03 December 2014 (2014-12-03) paragraphs [0128]-[0134] table 2 claims 1-11, 14, 15	1-14
A	KR 20130129630 A (KOREA IND TECH INST [KR]) 29 November 2013 (2013-11-29) abstract examples 3, 5 claims 1-4, 10, 11, 14	1-14



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/FR2025/051177

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	SHIN SEUNGHAN ET AL. "A biobased photocurable binder for composites with transparency and thermal stability from biomass-derived isosorbide" , GB, Vol. 4, No. 12, 20 December 2013 (2013-12-20), pages 6226-6231, RSC ADVANCES, Retrieved from the Internet: https://pubs.rsc.org/en/content/articlepdf/2014/ra/c3ra47287f DOI: 10.1039/c3ra47287f ISSN: 2046-2069, XP093292334 the whole document	1-14
A	WO 2024012720 A1 (ALLNEX BELGIUM SA [BE]) 18 January 2024 (2024-01-18) examples 1-4 and 10 claims 1, 14, 15	1-14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/FR2025/051177

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
EP	2808361	A1	03 December 2014	EP	2808361	A1	03 December 2014
				TW	201502150	A	16 January 2015
				WO	2014191308	A1	04 December 2014
KR	20130129630	A	29 November 2013	NONE			
WO	2024012720	A1	18 January 2024	AU	2023307196	A1	12 December 2024
				CA	3253685	A1	18 January 2024
				CN	119487108	A	18 February 2025
				EP	4555006	A1	21 May 2025
				JP	2025523033	A	17 July 2025
				KR	20250037414	A	17 March 2025
				US	20260035489	A1	05 February 2026
				WO	2024012720	A1	18 January 2024

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 B29C D06Q B29B 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, 15 -----	1 - 14
A	EP 2 808 361 A1 (ALLNEX BELGIUM SA [BE]) 3 décembre 2014 (2014-12-03) alinéas [0128] - [0134] tableau 2 revendications 1-11, 14, 15 -----	1 - 14
A	KR 2013 0129630 A (KOREA IND TECH INST [KR]) 29 novembre 2013 (2013-11-29) abrégé exemples 3, 5 revendications 1-4, 10, 11, 14 ----- - / - -	1 - 14
☒ 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	SHIN SEUNGHAN ET AL: "A biobased photocurable binder for composites with transparency and thermal stability from biomass-derived isosorbide", RSC ADVANCES , vol. 4, no. 12 20 décembre 2013 (2013-12-20), pages 6226-6231, XP093292334, GB ISSN: 2046-2069, DOI: 10.1039/c3ra47287f Extrait de l'Internet: URL:https://pubs.rsc.org/en/content/articlepdf/2014/ra/c3ra47287f le document en entier -----	1 - 14
A	WO 2024/012720 A1 (ALLNEX BELGIUM SA [BE]) 18 janvier 2024 (2024-01-18) exemples 1-4, 10 revendications 1, 14, 15 -----	1 - 14

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2025/051177

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

EP 2808361	A1	03-12-2014	EP 2808361 A1	03-12-2014
			TW 201502150 A	16-01-2015
			WO 2014191308 A1	04-12-2014

KR 20130129630	A	29-11-2013	AUCUN	

WO 2024012720	A1	18-01-2024	AU 2023307196 A1	12-12-2024
			CA 3253685 A1	18-01-2024
			CN 119487108 A	18-02-2025
			EP 4555006 A1	21-05-2025
			JP 2025523033 A	17-07-2025
			KR 20250037414 A	17-03-2025
			US 20260035489 A1	05-02-2026
			WO 2024012720 A1	18-01-2024
