

12

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 15.06.22.

30 Priorité :

43 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 22.12.23 Bulletin 23/51.

56 Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

60 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

○ Demande(s) d'extension :

71 Demandeur(s) : COMPAGNIE GENERALE DES ETA-
BLISSEMENTS MICHELIN Société en commandite par
actions — FR.

72 Inventeur(s) : ROOS KEVIN, PLOUZENNEC
PIERRE et DELEPIERRE GWENDOLINE.

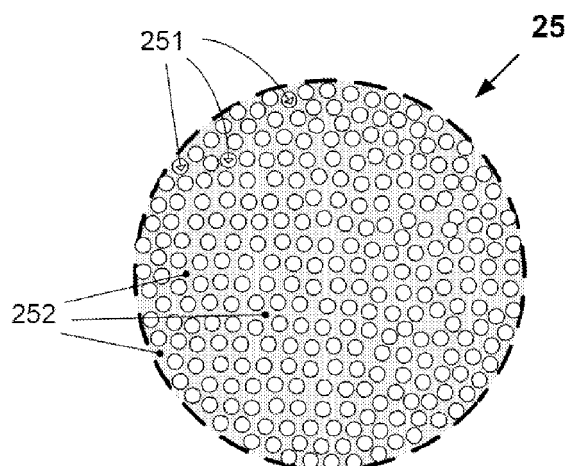
73 Titulaire(s) : COMPAGNIE GENERALE DES ETA-
BLISSEMENTS MICHELIN Société en commandite par
actions.

74 Mandataire(s) : MANUFACTURE FRANCAISE DES
PNEUMATIQUES MICHELIN.

54 UTILISATION DE FIBRES EN COMPOSITE VERRE-RESINE POUR LE RENFORCEMENT DU BETON.

57 L'invention concerne un procédé de fabrication de mo-
nobrins en composite verre-résine comportant des filaments
de verre alcali-résistant comprenant de 5% à 30% en masse
de ZrO₂ noyés dans une résine réticulée, aux monobrins
obtenus par ce procédé, à un ballotin comprenant une plu-
ralité de ces monobrins, ainsi qu'à leurs utilisations pour
renforcer du béton, réduire le poids du béton, réduire ou em-
pêcher la fissuration du béton. L'invention se rapporte éga-
lement au béton comprenant ces monobrins.

Figure pour l'abrégé : Figure 2



Description

Titre de l'invention : UTILISATION DE FIBRES EN COMPOSITE VERRE-RESINE POUR LE RENFORCEMENT DU BETON

- [0001] La présente invention est relative à des fibres en composite verre-résine pour le renforcement du béton ainsi qu'à leurs procédés d'obtention.
- [0002] Le béton est vraisemblablement le matériau de construction le plus utilisé à l'heure actuelle en raison de sa grande résistance à la compression, sa durabilité, sa longévité et sa résilience. Ses propriétés en font un matériau de choix notamment dans les domaines du bâtiment, de la voirie et des ouvrages d'art.
- [0003] Le béton est principalement composé de granulats maintenus par un liant, le plus souvent du ciment Portland. Pour améliorer les propriétés du béton, il est connu d'utiliser les additifs tels que des particules ultrafines (fumée de silice par exemple), des superplastifiants également appelés réducteurs d'eau ou des fibres métalliques, synthétiques ou minérales.
- [0004] Bien que très résistant à la compression, le béton présente une faible résistance à la traction, s'accompagnant souvent d'apparition de fissures. Pour lutter contre ce problème, il est connu d'utiliser des fibres de renforcement. En raison de leurs propriétés mécaniques, les fibres métalliques sont particulièrement intéressantes pour renforcer le béton. Elles sont ainsi très largement utilisées pour rendre le béton plus ductile et améliorer sa résistance à la fissuration.
- [0005] Toutefois, les fibres mécaniques présentent l'inconvénient d'être sensibles à la corrosion, ce qui peut être préjudiciable pour la longévité de béton comprenant de telles fibres. Par ailleurs, elles présentent des densités souvent supérieures à 7,7 et ne sont par conséquent pas réparties de manière homogène dans le béton présentant une densité plus faible (les fibres métalliques ont tendance à couler sous l'effet de la gravité, voire même sous l'effet de vibrations lorsque le béton est vibré pour évacuer les bulles d'air ayant pu être entraînées lors du coulage).
- [0006] Pour résoudre ce problème il a été proposé de remplacer les fibres métalliques par des fibres synthétiques. Cependant, la résistance mécanique (Module Elastique (d'Young), résistance à la traction par exemple) de ces fibres n'est pas aussi bonne que celle des fibres métalliques. Par ailleurs, leur température d'utilisation (entre 100°C et 160°C généralement) est bien inférieure à celle des fibres métalliques (entre 600°C et 900°C environ), ce qui peut limiter leur utilisation pour certaines applications.
- [0007] Ainsi, il demeure intéressant de disposer de fibres qui soient à la fois résistantes à la corrosion, pour améliorer la durée de vie du béton, et qui présentent des propriétés mécaniques améliorées par rapport aux fibres non-métalliques actuelles, pour améliorer la

résistance à la fissuration.

[0008] Poursuivant ses recherches, la Demanderesse a découvert de façon inattendue que l'utilisation de fibres particulières en composite verre-résine alcali-résistantes permet de résoudre le problème précité.

[0009] La Demanderesse a en outre constaté de nombreux avantages procurés par les fibres selon l'invention. Leur mise en œuvre est très facile comparée aux fibres pour béton de l'art antérieur, en particulier lors de la phase de mélangeage des différents composants du béton (facilement dispersibles), mais également lors de la phase de séchage du béton : en raison de leur densité proche de celle du béton, les fibres restent réparties de manière homogène dans le béton (elles n'ont pas tendance à couler comme les fibres métalliques plus denses que le béton, ni à remonter comme les fibres synthétiques moins denses que le béton). Les fibres de l'invention présentent également une température d'usage maximale bien plus élevée que les fibres synthétiques utilisées actuellement. Par ailleurs, la couleur blanche des fibres selon l'invention permet leur utilisation dans des bétons clairs sans impacter l'esthétisme de ces bétons. Également, de manière plus générale, en raison de leur densité et de leur capacité de renforcement, l'utilisation des fibres selon l'invention permet de réduire fortement les émissions globales de CO₂ par rapport à l'utilisation d'autres fibres de l'art antérieur, à niveau de renforcement constant. Enfin, l'utilisation de filaments de verre alcali-résistants permet de résister au milieu alcalin du béton et ainsi prolonger l'efficacité de renforcement des fibres dans le temps.

[0010] Ainsi, l'invention a pour objet un procédé de fabrication de monobrins en composite verre-résine comportant des filaments de verre alcali-résistant comprenant de 5% à 30% en masse de ZrO₂ noyés dans une résine réticulée, comprenant les étapes successives suivantes :

- réaliser un arrangement rectiligne de filaments de verre alcali-résistant comprenant de 5% à 30% en masse de ZrO₂ et entraîner cet arrangement dans une direction d'avancement,
- dans une chambre à vide, dégazer l'arrangement de filaments de verre 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 filaments de verre par une composition de résine photoréticulable, à l'état liquide, dite « résine d'imprégnation », pour obtenir un imprégné contenant les filaments de verre et la composition de 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, polymériser la com-

position de résine sous l'action des UV, la chambre d'irradiation comportant un tube transparent aux UV, dit tube d'irradiation, à travers lequel circule le monobrin en cours de formation, parcouru par un courant de gaz inerte, la vitesse (notée V_{ir}) de passage du monobrin dans la chambre d'irradiation étant supérieure à 50 m/min, la durée d'irradiation (notée D_{ir}) du monobrin dans la chambre d'irradiation étant égale ou supérieure à 1,5 s,

- découper le monobrin à une longueur comprise dans un domaine allant de 5 à 85 mm.

[0011] L'invention a également pour objet un monobrin susceptible d'être obtenu par un procédé selon l'invention, un ballotin comprenant une pluralité de monobrins selon l'invention.

[0012] Elle a également pour objet l'utilisation de monobrins selon l'invention ou d'un ballotin selon l'invention, pour renforcer du béton et/ou réduire le poids du béton et/ou réduire ou empêcher la fissuration du béton, ainsi qu'un béton comprenant une pluralité de monobrins selon l'invention, le taux volumique des monobrins dans le béton étant préférentiellement compris dans un domaine allant de 0,1% à 6%.

I- DÉFINITIONS

[0013] Dans la présente, sauf indication expresse différente, tous les pourcentages (%) indiqués sont des pourcentages (%) en masse.

[0014] 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 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.

[0015] 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".

[0016] Toutes les valeurs de température de transition vitreuse « Tg » décrites dans la présente sont mesurées de manière connue par DSC (Differential Scanning Calorimetry) selon la norme ASTM D3418 (1999).

II- BREVE DESCRIPTION DES FIGURES

[0017] [Fig.1] La [Fig.1] représente un schéma du procédé de synthèse du monobrin selon l'invention avant que ce dernier ne soit découpé à une longueur déterminée.

[0018] [Fig.2] La [Fig.2], non représentée à l'échelle pour en faciliter la compréhension, est un dessin représentant une coupe transversale du monobrin selon l'invention.

III- DESCRIPTION DE L'INVENTION

[0019] L'invention concerne donc un procédé de fabrication de monobrins (ou fibres, les deux termes pouvant être employés de manière équivalente) en composite verre-résine (en abrégé « CVR ») comportant des filaments de verre alcali-résistant comprenant de 5% à 30% en masse de ZrO_2 noyés dans une résine réticulée, comprenant les étapes successives suivantes :

- réaliser un arrangement rectiligne de filaments de verre alcali-résistant comprenant de 5% à 30% en masse de ZrO_2 et entraîner cet arrangement dans une direction d'avancement,
- dans une chambre à vide, dégazer l'arrangement de filaments de verre 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 filaments de verre par une composition de résine photoréticulable, à l'état liquide, dite « résine d'imprégnation », pour obtenir un imprégné contenant les filaments de verre et la composition de 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, polymériser la composition de résine sous l'action des UV, la chambre d'irradiation comportant un tube transparent aux UV, dit tube d'irradiation, à travers lequel circule le monobrin en cours de formation, parcouru par un courant de gaz inerte, la vitesse (notée V_{ir}) de passage du monobrin dans la chambre d'irradiation étant supérieure à 50 m/min, la durée d'irradiation (notée D_{ir}) du monobrin dans la chambre d'irradiation étant égale ou supérieure à 1,5 s, cette étape aboutissant à l'obtention un monobrin en CVR,
- découper le monobrin à une longueur comprise dans un domaine allant de 5 à 85 mm.

[0020] 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 et compositions de résine) utilisées ; elles ont par exemple été décrites dans l'une et/ou l'autre des demandes EP-A-1 074 369 et EP-A-1 174 250.

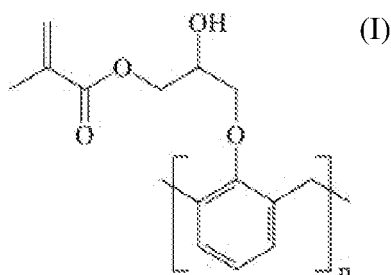
[0021] Par « filament de verre alcali-résistant », on entend un filament de verre de type AR. De tels filaments sont bien connus de l'homme du métier et se différencient des filaments de verre d'autres types, type E ou type C par exemple. Ils ont été décrits par exemple dans les documents FR2644449A1, FR2907777A1 et JP2000178879.

- [0022] Avantageusement, les filaments de verre alcali-résistants comprennent de 6% à 22%, de préférence de 10% à 20%, en masse, de ZrO_2 .
- [0023] Typiquement, les filaments de verre sont présents sous la forme d'une fibre multifilamentaire unique ou de plusieurs fibres multifilamentaires associées entre 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. Ces filaments unitaires très fins ont généralement et de préférence un diamètre moyen de l'ordre de 5 à 30 μm , plus préférentiellement de 10 à 20 μm . La section des filaments unitaires est de préférence cylindrique.
- [0024] A titre d'exemple de fibres de verre alcali-résistants utilisables dans le cadre de la présente invention, on peut citer les fibres « AR320S-920S », « AR640S-920S » ou « AR1200S-920S » de la société Nippon Electric Glass, les fibres « Cem-fil » de la société Owens Corning, ou encore les fibres « HEJ 16.7% » de la société Huierjie. 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 verre-résine.
- [0025] La résine utilisée est par définition une résine réticulable (*i.e.*, durcissable) susceptible d'être réticulée, durcie par toute méthode connue, en particulier et préférentiellement par un rayonnement UV (ou UV-visible), de préférence émettant dans un spectre allant au moins de 300 nm à 450 nm.
- [0026] Par « résine » ou « 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. 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).
- [0027] Avantageusement, la résine d'imprégnation est à base d'au moins :
- une résine réticulable choisie dans le groupe constitué par les résines vinylester (de préférence les résines vinylester uréthane), époxy, polyester et leurs mélanges,
 - un système de réticulation comprenant de préférence un agent photoinitiateur réactif aux UV supérieurs à 300 nm.
- [0028] A titre de résine réticulable, on utilise de préférence une résine polyester ou vinylester, plus préférentiellement une résine vinylester. Par résine "polyester", on entend de manière connue une résine du type polyester insaturé. Les résines vinylester sont quant à elles bien connues dans le domaine des matériaux composites.
- [0029] Sans que cette définition soit limitative, la résine vinylester est préférentiellement du

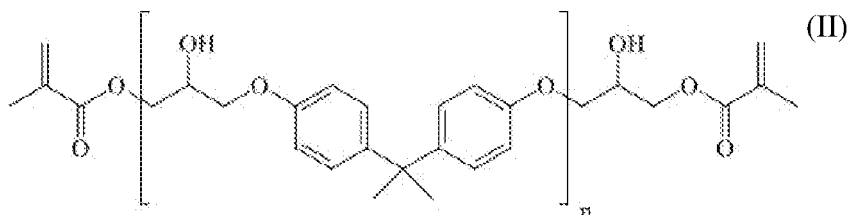
type époxyvinylester. On utilise plus préférentiellement une résine vinylester, notamment du type époxyde, qui au moins pour partie est à base (c'est-à-dire greffée sur une structure du type) novolaque (encore appelée phénoplaste) et/ou bisphénolique, soit préférentiellement une résine vinylester à base novolaque, bisphénolique, ou novolaque et bisphénolique.

[0030] De préférence, le module initial en extension de la résine, mesuré à 23°C, est supérieur à 3,0 GPa, plus préférentiellement supérieur à 3,5 GPa.

[0031] Une résine époxyvinylester à base novolaque (partie entre crochets dans la formule I ci-dessous) répond par exemple, de manière connue, à la formule (I) qui suit :



[0032] Une résine époxyvinylester à base bisphénolique A (partie entre crochets de la formule (II) ci-dessous) répond par exemple à la formule (le "A" rappelant que le produit est fabriqué à l'aide d'acétone) :



[0033] Une résine époxyvinylester de type novolaque et bisphénolique a montré d'excellents résultats. A titre d'exemple d'une telle résine, on peut citer notamment les résines vinylester « ATLAC 590 » et « ATLAC E-Nova FW 2045 » de la société AOC (diluées avec environ 40% de styrène) décrites dans les demandes EP-A-1 074 369 et EP-A-1 174 250 précitées. Des résines époxyvinylester sont disponibles auprès d'autres fabricants tels que par exemple AOC (USA - résines « VIPEL »).

[0034] De préférence, le système de réticulation de la résine (composition de résine) d'imprégnation comprend un photo-initiateur sensible (réactif) aux UV au-delà de 300 nm, de préférence entre 300 et 450 nm. Ce photo-initiateur est utilisé à un taux préférentiel de 0,5 à 3%, plus préférentiellement de 1 à 2,5%. De préférence, le système de réticulation de la résine comporte également un agent de réticulation, par exemple à un taux compris entre 5% et 15% (% en poids de composition d'imprégnation), l'agent de réticulation étant tel que défini ci-dessus.

[0035] De préférence, ce photo-initiateur est de la famille des composés phosphine, plus préférentiellement un oxyde de bis(acyl)phosphine comme par exemple 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 photo-initiateurs, par exemple des photo-initiateurs 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 thioxanthonnes comme par exemple l'isopropylthioxanthone (e.g. « Esacure Omnirad ITX » de IGM).

- [0036] L'agent de réticulation est préférentiellement choisi dans le groupe consistant en la famille des triacrylates.
- [0037] Selon l'invention, on rappelle notamment qu'avant toute imprégnation des fibres, doit être conduite une étape essentielle de dégazage de l'arrangement de fibres par l'action du vide, afin notamment de renforcer l'efficacité de l'imprégnation ultérieure et surtout de garantir l'absence de bulles à l'intérieur du monobrin composite final.
- [0038] Après la traversée de la chambre à vide, les filaments de verre entrent dans une chambre d'imprégnation qui est totalement pleine de résine d'imprégnation, donc dépourvue d'air : c'est en ce sens qu'on peut qualifier cette étape d'imprégnation « d'imprégnation sous vide ».
- [0039] La filière dite "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 de verre tout en imposant à l'imprégné la forme et l'épaisseur visées pour le monobrin.
- [0040] Avantagusement, le monobrin à la sortie de la filière de calibrage présente un diamètre allant de 0,2 à 1,3 mm, de préférence de 0,25 à 1,25 mm, de préférence de 0,3 à 1,2 mm, de manière à ce que les monobrins découpés obtenus à l'issue du procédé selon l'invention présentent ces diamètres.
- [0041] La chambre de polymérisation ou d'irradiation UV a ensuite pour fonction de polymériser, réticuler la résine sous l'action des UV.
- [0042] La chambre d'irradiation UV comporte un ou plusieurs irradiateurs d'irradiateurs (ou radiateurs) UV. Avantagusement, 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 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.

- [0043] 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.
- [0044] Des radiateurs UV convenant au procédé de l'invention sont bien connus de l'homme du métier, par exemple ceux commercialisés par la société Dr. Höhle 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.
- [0045] 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.
- [0046] Entre la filière de calibrage et le support de réception finale, on préfère maintenir les tensions subies par les fibres de verre 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.
- [0047] Le monobrin en CVR final ainsi formé à travers la chambre d'irradiation UV, dans lequel la résine est maintenant à l'état solide, est ensuite récolté par exemple sur une bobine de réception sur laquelle il peut être enroulé sur une très grande longueur. Le procédé peut ainsi comprendre une étape d'enroulement pour stockage du monobrin après son passage dans la chambre d'irradiation UV et avant d'être découpé.
- [0048] Avantagement, le monobrin issu de la chambre d'irradiation, éventuellement après stockage, est découpé de manière à obtenir des monobrins d'une longueur comprise dans un domaine allant de 10 à 80 mm, par exemple de 15 à 60 mm.
- [0049] Les monobrins obtenus par le procédé selon l'invention présentent avantagement un rapport longueur/diamètre allant de 10 à 110, de préférence de 20 à 90, de préférence encore de 25 à moins de 80.
- [0050] De manière particulièrement avantageuse, le procédé pour fabriquer le monobrin en CVR de l'invention comporte les étapes essentielles 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 ;
 - 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.

- [0051] Ces étapes combinées, permettent d'atteindre les propriétés améliorées préférées du monobrin en CVR de l'invention, à savoir notamment de **Tg**, d'allongement **Ar** et de modules (**E** et **E'**).
- [0052] En particulier, en l'absence de balayage de gaz neutre tel que de l'azote dans le tube d'irradiation, on a constaté que les propriétés ci-dessus du monobrin en CVR étaient dégradées assez rapidement en cours de fabrication et donc que la performance industrielle n'était plus garantie.
- [0053] Par ailleurs, si la durée d'irradiation **D_{ir}** du monobrin dans la chambre d'irradiation est trop courte (inférieure à 1,5 s), de nombreux essais ont révélé que la résine n'est pas assez réticulée ce qui engendre une dégradation des propriétés mécanique, dont la contrainte rupture et la résistance à la flexion. Par ailleurs, si la durée d'irradiation **D_{ir}** du monobrin dans la chambre d'irradiation est trop longue (supérieur à 10 s par exemple), cela fait augmenter le risque de monter la résine à ébullition et donc de créer davantage de porosité et de dégrader les propriétés mécaniques, dont la contrainte rupture.
- [0054] Ainsi, on comprend que c'est grâce à la combinaison des étapes du procédé selon l'invention, notamment grâce aux étapes de dégazage de l'arrangement de filaments de verre par l'action du vide, dans la chambre à vide, et de polymérisation dans le tube d'irradiation parcouru par un courant de gaz inerte, à la vitesse **V_{ir}** et pendant la durée d'irradiation **D_{ir}** précitées, que l'on obtient des monobrins en CRV présentant un taux de porosité inférieur à 2% et une contrainte rupture supérieure à 1 050 MPa.

[0055] [Tableaux1]

D_{ir} (s)	T_g (°C)	Ar (%)
Essai 1		
1.2	186.1	3.4
1.3	188.8	3.8
1.45	189.1	3.9
1.7	194.8	4.3
2.0	195.7	4.5
Essai 2		
1.5	190.0	4.0
1.65	192.7	4.1
1.8	195.0	4.1
2.0	199.2	4.3
Essai 3		
2.0	192.8	4.3
2.4	193.7	4.5
3.0	196.9	4.6
4.0	195.0	4.7
Essai 4		
1.0	184.7	4.3
1.2	187.3	4.2
1.6	190.5	4.2
2.0	200.5	4.3

- [0056] On a constaté en outre qu'une vitesse d'irradiation **V_{ir}** élevée (supérieure à 50 m/min, de préférence comprise entre 50 et 150 m/min) était favorable d'une part à un excellent taux d'alignement des filaments de verre à l'intérieur du monobrin en CVR, d'autre part à un meilleur maintien du vide dans la chambre à vide avec un risque nettement réduit de voir remonter une certaine fraction de résine d'imprégnation de la chambre d'imprégnation vers la chambre à vide, et donc à une meilleure qualité d'imprégnation.
- [0057] Préférentiellement, la vitesse **V_{ir}** est comprise entre 50 et 150 m/min, plus préférentiellement dans un domaine de 60 à 120 m/min.
- [0058] Préférentiellement, la durée d'irradiation **D_{ir}** est comprise entre 1,5 et 10 s, plus pré-

férentiellement dans un domaine de 2 à 5 s.

[0059] Un autre objet de l'invention est un monobrin en CVR susceptible d'être obtenu par un procédé selon l'invention, de préférence selon lequel :

- 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 ;
- 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,
- le monobrin en CVR présentant de préférence un diamètre allant de 0,2 à 1,3 mm.

[0060] Le monobrin en CVR susceptible d'être obtenu par un procédé selon l'invention comporte donc des filaments de verre alcali-résistants noyés dans une résine réticulée et présente une longueur comprise dans un domaine allant de 5 à 85 mm. En outre, compte tenu des étapes spécifiques du procédé selon l'invention, le monobrin présente avantageusement un taux de porosité inférieur à 2% et une contrainte rupture supérieure à 1 050 MPa.

[0061] Selon l'invention, le monobrin en CVR présente avantageusement un taux de porosité inférieure à 1%, de préférence inférieure à 0,5%. Avantageusement, le taux de porosité du monobrin CVR est compris entre 0% et 2%, de préférence entre 0,01% et 1%, de préférence entre 0,05% et 0,5%.

[0062] Le taux de porosité peut être mesuré par microscopie, par exemple par microscopie électronique à balayage, de préférence en utilisant un logiciel de calcul des surfaces, tel que Programme FIJI. Pour effectuer la mesure, on réalise de préférence le protocole suivant :

- on prend un monobrin en CVR réticulé,
- on l'enrobe avec une résine d'enrobage à froid, de type époxy par exemple, par exemple dans un appareil d'enrobage sous vide (CitoVac de la société Stuers par exemple),
- on coupe le monobrin en CVR enrobé, par exemple à l'aide d'une guillotine hydraulique, telle que la « SH-5214 » de la société Baileigh,
- on polit la section du monobrin CVR, par exemple à l'aide d'une polisseuse mécanique, de la société Mecapol par exemple, de préférence jusqu'à un grain final de 0,25µm,
- on effectue un dépôt de 1 à 4 nm d'or, par exemple à l'aide d'un métalliseur à or, tel que Cerssington de la série 108 ou 208 de la société Eloïse,
- on observe la section du monobrin en CVR au microscope électronique à balayage,

de préférence sous vide (15kV), et

- à l'aide d'un programme de traitement d'image, FIJI par exemple, on calcule le pourcentage surfacique de la porosité. On entend par « porosité » du monobrin en CVR, tout gaz (notamment de l'air) ou du vide présent au sein du monobrin CVR.

[0063] Selon l'invention, le monobrin en CVR présente avantageusement une contrainte rupture **Cr** supérieure à 1 050 MPa, de préférence supérieure ou égale à 1 100 MPa, plus préférentiellement supérieure ou égale à 1 200 MPa. De préférence, le monobrin présente une contrainte rupture comprise entre 1 050 et 1 700 MPa, de préférence de 1 100 à 1 600 MPa, plus préférentiellement de 1 200 à 1 500 MPa.

[0064] Avantageusement également, le monobrin en CVR présente un module initial en extension (noté **E₂₃**), également appelé Module d'Young, mesuré à 23°C, supérieur à 35 GPa, de préférence supérieur ou égal à 40 GPa. En particulier, le monobrin présente préférentiellement un **E₂₃** comprise entre 35 et 50 GPa, de préférence entre 40 et 49 GPa.

[0065] Les propriétés mécaniques en extension du monobrin en CVR (module **E₂₃**, contrainte rupture **Cr** et allongement à la rupture **Ar**) peuvent être mesurées de manière connue selon le protocole décrit au paragraphe IV-1 ci-après.

[0066] Par ailleurs, le monobrin CVR conforme à l'invention présente avantageusement les propriétés suivantes :

- la température de transition vitreuse (notée **Tg**) de la résine réticulée est égale ou supérieure à 190°C ;

- l'allongement à la rupture (noté **Ar**) du monobrin, mesuré à 23°C, est égal ou supérieur à 3,0%, de préférence supérieur à 4,0% ;

- le module initial en extension (noté **E₂₃**) du monobrin, mesuré à 23°C, est supérieur à 35 GPa, de préférence supérieur à 40 GPa ; et

la partie réelle du module complexe (noté **E'₁₉₀**) du monobrin, mesurée à 190°C par la méthode DTMA, est supérieure à 30 GPa.

[0067] La température de transition vitreuse notée **Tg** de la résine réticulée est de préférence supérieure à 195°C, en particulier supérieure à 200°C. Elle est 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).

[0068] L'allongement à la rupture noté **Ar** du monobrin en CVR, mesuré à 23°C, est de préférence supérieur à 4,0%, plus préférentiellement supérieur à 4,2%, en particulier supérieur à 4,4%.

- [0069] Le module E'_{190} est de préférence supérieur à 33 GPa, plus préférentiellement supérieur à 36 GPa.
- [0070] Pour un compromis optimisé de propriétés thermiques et mécaniques du monobrin en CVR de l'invention, le rapport $E'_{(Tg' - 25)} / E'_{23}$ est avantageusement supérieur à 0,85, de préférence supérieur à 0,90, E'_{23} et $E'_{(Tg' - 25)}$ étant la partie réelle du module complexe du monobrin mesurée par DMTA, respectivement à 23°C et à une température exprimée en °C égale à $(Tg' - 25)$, expression dans laquelle Tg' représente la température de transition vitreuse mesurée cette fois par DMTA.
- [0071] Avantageusement encore, le rapport $E'_{(Tg' - 10)} / E'_{23}$ est supérieur à 0,80, de préférence supérieur à 0,85, $E'_{(Tg' - 10)}$ étant la partie réelle du module complexe du monobrin mesuré par DMTA à une température exprimée en °C égale à $(Tg' - 10)$.
- [0072] Les mesures de E' et Tg' sont effectuées de manière connue par DMTA (« *Dynamical Mechanical Thermal Analysis* »), avec un viscoanalyseur « DMA+ 450 » de ACOEM (France), utilisant le logiciel « Dynatest 6.83 / 2010 » pilotant des essais de flexion, traction ou torsion.
- [0073] Selon ce dispositif, le test de flexion trois points ne permettant pas de manière connue de rentrer les données géométriques initiales pour un monobrin de section circulaire, on peut seulement introduire la géométrie d'une section rectangulaire (ou carrée). Afin d'obtenir une mesure précise du module E' pour un monobrin de diamètre D , on introduit donc par convention dans le logiciel une section carrée de côté « a » ayant le même moment d'inertie de surface, ceci afin de travailler à même raideur R des éprouvettes.
- [0074] Les relations bien connues qui suivent doivent s'appliquer (E étant le module du matériau, I_s le moment d'inertie de surface du corps considéré, et $*$ le symbole de multiplication) :
- $$R = E_{\text{composite}} * I_{\text{section circulaire}} = E_{\text{composite}} * I_{\text{section carrée}}$$
- avec : $I_{\text{section circulaire}} = \pi * D^4 / 64$ et $I_{\text{section carrée}} = a^4 / 12$
- [0075] On en déduit aisément la valeur du côté « a » du carré équivalent de même inertie de surface que celle de la section (circulaire) du monobrin de diamètre D , selon l'équation :
- $$a = D * (\pi/6)^{0,25}$$
- [0076] Dans le cas où la section droite de l'échantillon testé n'est pas circulaire (ni rectangulaire), quelle que soit sa forme particulière, le même mode de calcul s'appliquera en déterminant préalablement le moment d'inertie de surface I_s sur une coupe droite de l'échantillon testé.
- [0077] L'éprouvette à tester, généralement de section circulaire et de diamètre D , a une longueur de 35 mm. Elle est disposée horizontalement sur deux appuis distants de 24 mm. Une sollicitation répétée en flexion est appliquée perpendiculairement au centre

de l'éprouvette, à mi-distance des deux appuis, sous la forme d'un déplacement vertical d'amplitude égale à 0,1 mm (déformation donc asymétrique, l'intérieur de l'éprouvette étant uniquement sollicité en compression et pas en extension), à une fréquence de 10 Hz.

- [0078] Le programme suivant est ensuite appliqué : sous cette sollicitation dynamique, l'éprouvette est progressivement chauffée de 25°C à 260°C avec une rampe de 2°C/min. A la fin du test on obtient les mesures du module élastique E' , du module visqueux E'' et de l'angle de perte (δ) en fonction de la température (où E' est la partie réelle et E'' la partie imaginaire du module complexe) ; T_g est la température de transition vitreuse correspondant au maximum (pic) de $\tan(\delta)$.
- [0079] Avantagusement, la déformation élastique en compression sous flexion est supérieure à 3,0%, plus préférentiellement supérieure à 3,5%, en particulier supérieure à 4,0%. Selon un autre mode de réalisation préférentiel, la contrainte de rupture en compression sous flexion est supérieure à 1 050 MPa, plus préférentiellement supérieure à 1 200 MPa, en particulier supérieure à 1 400 MPa.
- [0080] Les propriétés ci-dessus en compression sous flexion sont mesurées sur le monobrin en CVR comme décrit dans la demande EP 1 167 080, par la méthode dite du test de boucle (D. Inclair, J. App. Phys. 21, 380, 1950). Dans le cas présent, on réalise une boucle que l'on amène progressivement au point de rupture. La nature de la rupture, facilement observable en raison de la grande taille de la section, permet immédiatement de se rendre compte que le monobrin en CVR de l'invention, sollicité en flexion jusqu'à rupture, se rompt du côté où la matière est en extension, ce que l'on identifie par simple observation. Etant donné que dans ce cas les dimensions de la boucle sont importantes, il est possible à tout instant de lire le rayon du cercle inscrit dans la boucle. Le rayon du cercle inscrit juste avant le point de rupture correspond au rayon de courbure critique, désigné par R_c .
- [0081] La formule suivante permet ensuite de déterminer par le calcul la déformation élastique critique notée E_c (où r correspond au rayon du monobrin, c'est-à-dire $D/2$) :
- $$E_c = r / (R_c + r)$$
- [0082] La contrainte de rupture en compression sous flexion notée σ_c est obtenue par le calcul par la formule suivante (où E est le module initial en extension) :
- $$\sigma_c = E_c * E$$
- [0083] Puisque, dans le cas du monobrin en CVR selon l'invention, la rupture de la boucle apparaît dans la partie en extension, on conclut que, en flexion, la contrainte de rupture en compression est supérieure à la contrainte de rupture en extension.
- [0084] On peut également procéder à la rupture en flexion d'un barreau rectangulaire selon la méthode dite des trois points (ASTM D 790). Cette méthode permet également de vérifier, visuellement, que la nature de la rupture est bien en extension.

- [0085] Avantageusement, la contrainte de rupture en compression pure est supérieure à 700 MPa, plus préférentiellement supérieure à 900 MPa, en particulier supérieure à 1 100 MPa. Pour éviter le flambage du monobrin en CVR sous compression, cette grandeur est mesurée selon la méthode décrite dans la publication « *Critical compressive stress for continuous fiber unidirectional composites* » de Thompson et al, Journal of Composite Materials, 46(26), 3231-3245.
- [0086] Préférentiellement, dans le monobrin en CVR de l'invention, le taux d'alignement des filaments de verre est tel que plus de 85% (% en nombre) des filaments ont une inclinaison par rapport à l'axe du monobrin qui est inférieure à 2,0 degrés, plus préférentiellement inférieure à 1,5 degrés, cette inclinaison (ou défaut d'alignement) étant mesurée comme décrit dans la publication ci-dessus de Thompson et al. Préférentiellement également, le monobrin en CVR selon l'invention n'est pas déformé hélicoïdalement, c'est-à-dire qu'il n'est pas vrillé. En tout état de cause, le monobrin en CVR présente un nombre de spire par mètre inférieur à 5, de préférence inférieur à 2, de préférence inférieur à 0,5 de préférence de 0 à 0,5.
- [0087] Préférentiellement, le taux pondéral de fibres (c'est-à-dire filaments) de verre dans le monobrin en CVR est compris dans un domaine allant de 65% à 85%, de préférence de 70% à 80%.
- [0088] Le taux pondéral est calculé en faisant le rapport du titre de la fibre de verre initiale sur le titre du monobrin en CVR 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).
- [0089] Par ailleurs, la fraction volumique de fibre de verre, dans le monobrin en CVR est avantageusement comprise dans un domaine allant de 40% à 60%, de préférence de 45% à 55%.
- [0090] La fraction volumique de fibre minérale dans le monobrin en CVR final correspond à la fraction surfacique de fibre de verre d'une coupe transversale du monobrin en CVR par rapport à la surface totale de sa section. La fraction surfacique de fibre de verre peut être déterminée de la même manière que décrit ci-après pour la mesure du taux de porosité.
- [0091] Par ailleurs, la résine réticulée représente de 15% à 35%, de préférence de 20% à 30%, en poids, du monobrin en CVR de l'invention. Par ailleurs, la fraction volumique de résine dans le monobrin en CVR est avantageusement comprise dans un domaine allant de 40% à 60%, de préférence de 45% à 55%. Le pourcentage en poids et la fraction volumique de résine réticulée peuvent être obtenus selon une méthode similaire à la méthode d'obtention du taux pondéral et de la fraction volumique de la fibre de verre décrite ci-dessus.

- [0092] De préférence, la densité (ou masse volumique en g/cm³) du monobrin en CVR est comprise entre 1,8 et 2,1. Elle est mesurée (à 23°C) à l'aide d'une balance spécialisée de la société Mettler Toledo de type « PG503 DeltaRange » ; les échantillons, de quelques cm, sont successivement pesés dans l'air et plongés dans de l'éthanol ; le logiciel de l'appareil détermine ensuite la densité moyenne sur trois mesures.
- [0093] Le diamètre **D** du monobrin en CVR de l'invention est de préférence compris dans un domaine allant de 0,2 à 1,3 mm, de préférence de 0,25 et 1,25 mm, plus préférentiellement entre 0,3 et 1,2 mm, en particulier entre 0,4 et 1,1 mm.
- [0094] Cette définition 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 rectangulaire. Dans le cas d'une section non circulaire et sauf indication spécifique différente, **D** 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.
- [0095] Par ailleurs, la longueur **L** du monobrin en CVR de l'invention est de préférence comprise dans un domaine allant de 10 à 80 mm, par exemple de 15 à 60 mm.
- [0096] Avantageusement, le rapport longueur/diamètre **L/D** des monobrins en CVR de l'invention est compris dans un domaine allant de 10 à 110, de préférence de 20 à 90, de préférence encore de 25 à moins de 80.
- [0097] L'invention a également pour objet un ballotin comprenant une pluralité de monobrins en CVR selon l'invention et au moins un élément de maintien des monobrins entre eux. De préférence, cet élément de maintien est un film sécable, par exemple déchirable, dispersible, hydrosoluble. De préférence, l'au moins un élément de maintien est un fil hydrosoluble.
- [0098] Avantageusement, l'élément de maintien est un film hydrosoluble, préférentiellement en matériau choisi dans le groupe constitué par les alcools polyvinyliques (PVA) ou tout polymère hydrosoluble ou bioplastique, tels que les bioplastiques issus de la caséine du lait. De préférence, l'au moins un film hydrosoluble est en matériau choisi dans le groupe constitué par les alcools polyvinyliques.
- [0099] Le ballotin selon l'invention comprend avantageusement un nombre de monobrins compris dans un domaine allant de 300 à 20 000.
- [0100] Les monobrins composant le ballotin peuvent être de dimensions identiques ou différentes. Par exemple, un ballotin peut comprendre des monobrins de longueur, de diamètre et/ou de rapport longueur sur diamètres différents. Avantageusement, le ballotin comprend des monobrins selon l'invention ayant des longueurs et diamètres ne présentant pas plus de 10%, de préférence pas plus de 3%, d'écart les uns par rapport aux autres.

- [0101] Comme indiqué précédemment, les monobrins selon l'invention sont particulièrement utiles en tant qu'additif pour béton. Ainsi, l'invention a également pour objet l'utilisation de monobrins en CVR selon l'invention ou d'un ballotin selon l'invention, pour renforcer du béton et/ou réduire le poids du béton et/ou réduire ou empêcher la fissuration du béton.
- [0102] La présente invention a également pour objet un béton comprenant une pluralité de monobrins en CVR selon l'invention. Le béton peut être préparé selon toute technique bien connue de l'homme du métier.
- [0103] Avantageusement, le taux volumique des monobrins selon l'invention dans le béton selon l'invention est compris dans un domaine allant de 0,1% à 6%, par exemple de 0,1% à 1,5% pour les bétons dit « classiques », par exemple de type BPS C40/50 XA3, ou de 1,5% à 6% pour les bétons fibrés à ultra hautes performances (BFUHP).
- [0104] On décrit ci-après des exemples de fabrication de monobrins en CVR selon l'invention et leur utilisation pour renforcer un béton.
- [0105] La [Fig.1] annexée schématise très simplement un exemple d'un dispositif 10 permettant la production de monobrins en CVR conformes à l'invention.
- [0106] 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 groupes de fibres enroulées en parallèle sur une bobine ; par exemple, on utilise des fibres de verre alcali-résistantes commercialisées par Nippon Electric Glass sous la désignation de fibre "AR1200S-920S", 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.
- [0107] 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 (typiquement deux fois plus) à la section totale de fibres et une longueur très supérieure (typiquement 50 fois plus) à ladite section minimale.
- [0108] Comme déjà enseigné par la demande EP-A-1 174 250 précitée, 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 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 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.

- [0109] 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 d'imprégnation 16 étanche totalement rempli de composition d'imprégnation 17 à base d'une résine durcissable du type vinylester (e.g., "ALTAC® E-Nova FW 2045" de AOC). A titre d'exemple, la composition 17 comporte en outre (à un taux pondéral de 1 à 2%) un agent photo-initiateur 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). Elle peut également comporter (par exemple environ 5% à 15 %) d'un agent réticulant tel que par exemple le tris(2-hydroxy éthyl)isocyanurate triacrylate (« SR 368 » de la société Sartomer). Bien entendu, la composition d'imprégnation 17 est à l'état liquide.
- [0110] 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.
- [0111] 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.
- [0112] 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 forme circulaire, rectangulaire ou encore conique, est adapté aux conditions particulières de réalisation. A titre d'exemple, ce canal a une section droite minimale de forme circulaire dont l'orifice aval présente 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 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.
- [0113] 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.
- [0114] 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.

- [0115] 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 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.
- [0116] 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.
- [0117] Le tube d'irradiation (23) est dans cet exemple parcouru par un courant d'azote.
- [0118] Les conditions d'irradiation sont préférentiellement ajustées de telle manière que, dans la chambre d'irradiation, 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 190°C), et plus préférentiellement inférieure à 270°C.
- [0119] 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).
- [0120] On obtient finalement un bloc composite terminé de fabrication tel que schématisé très simplement à la [Fig.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.
- [0121] Grâce aux conditions opératoires décrites ci-dessus, le procédé de l'invention peut être mis en œuvre à haute vitesse, supérieure à 50 m/min, de préférence entre 50 et 150 m/min, plus préférentiellement dans un domaine de 60 à 120 m/min.
- [0122] Le monobrin en CVR continu (25) peut être découpé à une longueur déterminée (non représenté sur la [Fig.1]), par exemple 45 mm 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 la chambre d'irradiation (23). Elle peut également être réalisée après que le monobrin ait été conditionné 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.

IV- EXEMPLES

IV-1 Mesures et tests utilisés

- [0123] Le taux de porosité a été mesuré selon le protocole :
- on a pris un monobrin en CVR réticulé,
 - on l'a enrobé avec une résine d'enrobage à froid, de type époxy dans un appareil d'enrobage sous vide (CitoVac de la société Stuers),
 - on a coupé le monobrin en CVR encollé à l'aide d'une guillotine hydraulique (SH-5214 de la société Baileigh)
 - on a poli la section du monobrin en CVR à l'aide d'une polisseuse mécanique, de la société Mecapol jusqu'à un grain final de 0,25µm,
 - on a effectué un dépôt de 1 à 4 nm d'or à l'aide d'un métalliseur à or (Cerssington de la série 108 ou 208 de la société Eloïse),
 - on a observé la section du monobrin en CVR au microscope électronique à balayage sous vide (15kV), et
 - à l'aide d'un programme de traitement d'image, FIJI par exemple, on a calculé le pourcentage surfacique de la porosité ($\% \text{porosité} = \text{aire de porosité} / (\text{aire de porosité} + \text{aire des fibres} + \text{aire de la résine réticulée})$).
- [0124] Les propriétés mécaniques en extension du monobrin en CVR (module E_{23} , contrainte rupture C_r et allongement à la rupture A_r) ont été mesurées à l'aide d'une machine de traction « INSTRON » du type 5944 (logiciel BLUEHILL® UNIVERSAL fourni avec la machine de traction), selon la norme ASTM D2343, à une température de 23°C, sur des monobrins en CVR encollés (c'est-à-dire prêts à l'emploi). 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 $23 \pm 2^\circ\text{C}$; hygrométrie de $50 \pm 5 \%$)). Pour éviter l'endommagement des renforts de verre lors de la préhension de l'échantillon dans les mors de la machine de traction, le collage de talon (Matériau : Carton de 50 mm de long ; Adhésif utilisé : Loctite EA 9483 (epoxy bi-composants)) a été réalisé de la manière suivante. Les surfaces des deux talons en vis-à-vis ont été encollées ainsi que le renfort afin de limiter au maximum les « zones sèches » (sans adhésif). Les talons ont été maintenus en place pour le temps de réticulation (12h à 23°C) dans un gabarit aux dimensions des éprouvettes d'essai, avec des masses sur les talons pour assurer un bon contact talon/renfort. Le module de traction a été déterminé par régression linéaire de la courbe contrainte en fonction de la déformation, entre 0,1% et 0,6% de déformation. Cette déformation a été enregistrée par l'extensomètre MultiXtens 1995DA801. Les échantillons de 260 mm testés ont subi une traction à une vitesse nominale de 5 m/min, sous une précharge avant essai de 0,5 MPa (longueur de

référence 50 mm, distance entre les mors : 150 mm). Tous les résultats donnés sont une moyenne de 5 mesures.

IV-2 Essais sur les monobrins

[0125] Des monobrins (M1 à M3) 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 100 m/min, une durée d'irradiation D_{ir} du monobrin dans la chambre d'irradiation de 2,4 s, la longueur de la chambre d'irradiation étant de 4 m. La composition de résine utilisée était à base de résine vinylester (« ATLAC E-NOVA FW2045 » de la société), d'un durcisseur triacrylate (« SR 368 » de la société Sartomer) et d'un photoinitiateur (« Omnirad 819 » de la société IGM). Les filaments de verre alcali-résistant des monobrins M1, M2 et M3 étaient respectivement des filaments « AR1200S » de la société Nippon Electric Glass. Le diamètre et le tex des monobrins ainsi que leurs caractéristiques physiques et les propriétés mécaniques sont présentés dans le tableau 2 ci-dessous.

[0126] [Tableaux2]

	M1	M2	M3
Diamètre (mm)	0,55	0,75	1,05
Tex fibres de verre (g/km)	320	640	1200
Ratio massique fibre de verre / résine	72/28	66/34	70/30
Taux de porosité (%)	0,2	0,5	0,7
Contrainte Rupture (MPa)	1229	1135	1234
Module d'Young (GPa)	42,8	37,5	40,0

[0127] Le taux de porosité et la contrainte rupture de ces monobrins ont été comparés à des fibres de renforcement pour béton de l'art antérieur. Il a été constaté que ces fibres de l'art antérieur présentent systématiquement un taux de porosité supérieur à 2% et une contrainte rupture inférieure ou égale à 1 050 Mpa.

[0128] En raison de leur faible taux de porosité et de leur contrainte rupture élevée, les monobrins de l'invention permettent d'améliorer la résistance à la fissuration du béton.

[0129] Il a ainsi été constaté que les monobrins conformes à l'invention présentent un compromis de performances entre notamment la résistance mécanique, la résistance à la corrosion, la processabilité (notamment la dispersibilité lors du mélangeage, la tem-

pérature de mise en œuvre et le maintien de l'homogénéité lors du séchage du béton).

Revendications

[Revendication 1]

Procédé de fabrication de monobrin en composite verre-résine comportant des filaments de verre alcali-résistant comprenant de 5% à 30% en masse de ZrO_2 noyés dans une résine réticulée, comprenant les étapes successives suivantes :

- réaliser un arrangement rectiligne de filaments de verre alcali-résistant comprenant de 5% à 30% en masse de ZrO_2 et entraîner cet arrangement dans une direction d'avancement,
- dans une chambre à vide, dégazer l'arrangement de filaments de verre 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 filaments de verre par une composition de résine photoréticulable, à l'état liquide, dite « résine d'imprégnation », pour obtenir un imprégné contenant les filaments de verre et la composition de 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, polymériser la composition de résine sous l'action des UV, la chambre d'irradiation comportant un tube transparent aux UV, dit tube d'irradiation, à travers lequel circule le monobrin en cours de formation, parcouru par un courant de gaz inerte, la vitesse (notée V_{ir}) de passage du monobrin dans la chambre d'irradiation étant supérieure à 50 m/min, la durée d'irradiation (notée D_{ir}) du monobrin dans la chambre d'irradiation étant égale ou supérieure à 1,5 s,
- découper le monobrin à une longueur comprise dans un domaine allant de 5 à 85 mm.

[Revendication 2]

Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que les monobrin présentent un diamètre allant de 0,2 à 1,3 mm, de préférence de 0,25 à 1,25 mm, de préférence de 0,3 à 1,2 mm.

[Revendication 3]

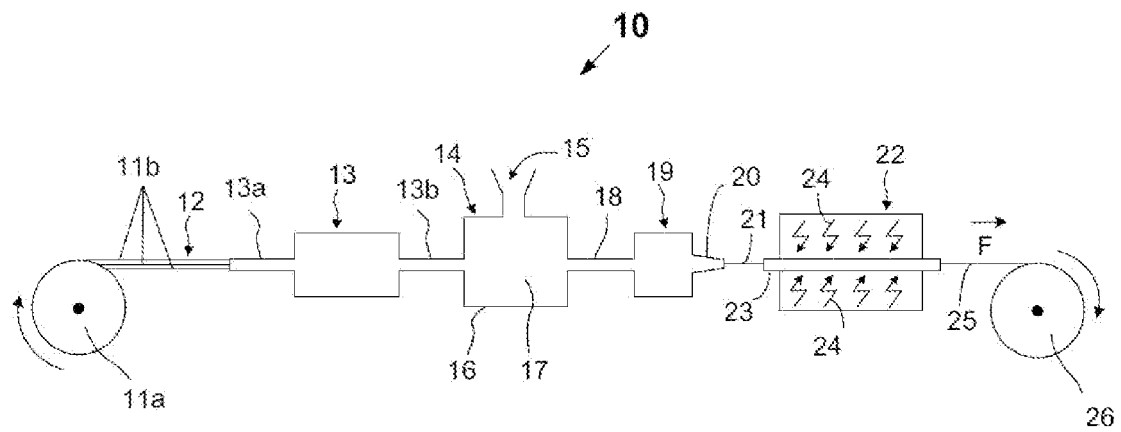
Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que les monobrin découpés présentent une longueur

- comprise dans un domaine allant de 10 à 80 mm, de préférence de 15 à 60 mm.
- [Revendication 4] Procédé selon la revendication 3, dans lequel le monobrin présente un rapport longueur/diamètre allant de 10 à 110, de préférence de 20 à 90, de préférence encore de 25 à moins de 80.
- [Revendication 5] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que les filaments de verre alcali-résistants comprennent de 6% à 22%, de préférence de 10% à 20%, en masse, de ZrO_2 .
- [Revendication 6] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que les filaments de verre alcali-résistants représentent de 65% à 85%, de préférence de 70% à 80%, en poids du monobrin, et la résine réticulée représente de 15% à 35%, de préférence de 20% à 30%, en poids, du monobrin.
- [Revendication 7] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la résine d'imprégnation est à base d'au moins :
- une résine réticulable choisie dans le groupe constitué par les résines vinylester, époxy, polyester et leurs mélanges,
 - un système de réticulation comprenant un agent photoinitiateur réactif aux UV au-delà de 300 nm.
- [Revendication 8] Monobrin obtenu par un procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7.
- [Revendication 9] Monobrin selon la revendication 8, caractérisé en ce qu'il présente un taux de porosité inférieur à 2%, de préférence inférieur à 1%, de préférence inférieur à 0,5%.
- [Revendication 10] Monobrin selon l'une quelconque des revendications 8 à 9, caractérisé en ce qu'il présente une contrainte rupture supérieure à 1 050 MPa, de préférence supérieure ou égale à 1 100 MPa, plus préférentiellement supérieure ou égale à 1 200 MPa.
- [Revendication 11] Monobrin selon l'une quelconque des revendications 8 à 10, caractérisé en ce qu'il présente un module initial en extension noté E_{23} du monobrin, mesuré à 23°C, est supérieur à 35 GPa, de préférence supérieur à 40 GPa.
- [Revendication 12] Ballotin comprenant une pluralité de monobrins selon l'une quelconque des revendications 8 à 11, et au moins un film sécable maintenant les monobrins entre eux, le film sécable étant préférentiellement un film hydrosoluble en matériau choisi dans le groupe constitué par les alcools

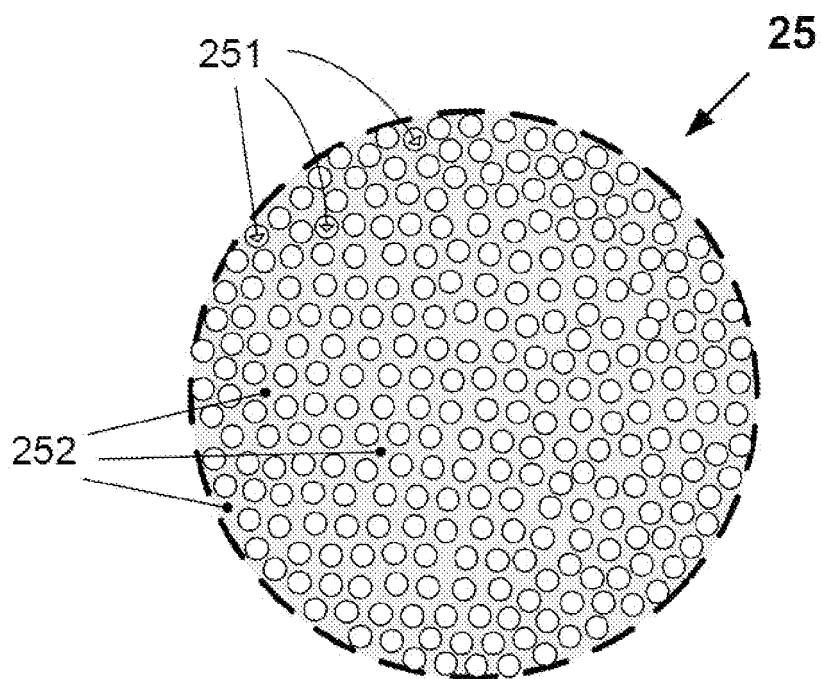
polyvinyliques (PVA).

- [Revendication 13] Ballotin selon la revendication 12, dans lequel le nombre de monobrins est compris dans un domaine allant de 300 à 20 000.
- [Revendication 14] Utilisation de monobrins selon l'une quelconque des revendications 8 à 11 ou d'un ballotin selon l'une quelconque des revendications 12 à 13, pour renforcer du béton et/ou réduire le poids du béton et/ou réduire ou empêcher la fissuration du béton.
- [Revendication 15] Béton comprenant une pluralité de monobrins selon l'une quelconque des revendications 8 à 11, le taux volumique des monobrins dans le béton étant préférentiellement compris dans un domaine allant de 0,1% à 6%.

[Fig. 1]



[Fig. 2]



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 908059
FR 2205813

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
Y	EP 3 027 395 B1 (MICHELIN & CIE [FR]) 1 septembre 2021 (2021-09-01) * revendications *	1-15	C04B20/00 E04C5/07
Y	EP 3 519 206 B1 (MICHELIN & CIE [FR]) 26 mai 2021 (2021-05-26) * alinéa [0072] - alinéa [0073] * * alinéa [0056] - alinéa [0057] *	1-15	
Y	GB 2 232 988 A (NIPPON ELECTRIC GLASS CO [JP]) 2 janvier 1991 (1991-01-02) * revendications *	1, 5, 8	
Y	US 2016/194246 A1 (TARDY GERARD [FR] ET AL) 7 juillet 2016 (2016-07-07) * revendications * * alinéas [0036], [0042] * * Exemples *	1-15	
Y	JP 2014 108898 A (UBE EXSYMO CO LTD) 12 juin 2014 (2014-06-12) * revendications * * alinéas [0017], [0033] *	1-15	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
Y	CN 108 643 162 A (TAIAN COMPOSITE ACADEMY OF ZHONGYAN FOR INDUSTRIAL TECH) 12 octobre 2018 (2018-10-12) * revendications *	8, 9	C08J B29C B29B
Y	US 2016/347663 A1 (AMSTUTZ AARON K [US]) 1 décembre 2016 (2016-12-01) * revendications *	12, 13	
Y	WO 95/11861 A1 (SYNTHETIC IND INC [US]) 4 mai 1995 (1995-05-04) * page 1, colonne 28 - page 2 *	12, 13	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
8 décembre 2022		Zimpfer, Emmanuel	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE **RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 2205813 FA 908059**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.
 Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **08-12-2022**
 Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication		Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 3027395	B1	01-09-2021	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 3519206	B1	26-05-2021	CN	109789732 A	21-05-2019
			EP	3519206 A1	07-08-2019
			FR	3056444 A1	30-03-2018
			US	2019217665 A1	18-07-2019
			WO	2018060578 A1	05-04-2018

GB 2232988	A	02-01-1991	ES	2024093 A6	16-02-1992
			FR	2644449 A1	21-09-1990
			GB	2232988 A	02-01-1991
			JP	H02243543 A	27-09-1990

US 2016194246	A1	07-07-2016	AU	2014315442 A1	24-03-2016
			CA	2923001 A1	12-03-2015
			CN	105612135 A	25-05-2016
			EP	3041807 A1	13-07-2016
			JP	6526009 B2	05-06-2019
			JP	2016534247 A	04-11-2016
			RU	2016112169 A	09-10-2017
			US	2016194246 A1	07-07-2016
			US	2017253527 A1	07-09-2017
			WO	2015034805 A1	12-03-2015
			ZA	201601742 B	30-05-2018

JP 2014108898	A	12-06-2014	JP	6035129 B2	30-11-2016
			JP	2014108898 A	12-06-2014

CN 108643162	A	12-10-2018	AUCUN		

US 2016347663	A1	01-12-2016	AUCUN		

WO 9511861	A1	04-05-1995	AU	8093394 A	22-05-1995
			CA	2174353 A1	04-05-1995
			WO	9511861 A1	04-05-1995