

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

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



WIPO | PCT



(10) Numéro de publication internationale
WO 2024/088992 A1

(43) Date de la publication internationale
02 mai 2024 (02.05.2024)

(51) Classification internationale des brevets :
C03C 17/30 (2006.01) B32B 17/10 (2006.01)
B32B 17/06 (2006.01)

(71) Déposant : SAINT-GOBAIN GLASS FRANCE [FR/FR]
; Tour Saint-Gobain, 12 Place de l'Iris, 92400 COURBE-
VOIE (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2023/079540

(72) Inventeurs : MEDINA, Elise ; 39, Quai Lucien Lefranc,
93300 AUBERVILLIERS (FR). BRUNET, Marine ; 39,
Quai Lucien Lefranc, 93300 AUBERVILLIERS (FR).

(22) Date de dépôt international :
24 octobre 2023 (24.10.2023)

(74) Mandataire : SAINT-GOBAIN RECHERCHE ; Dépar-
tement Propriété Industrielle, 39, Quai Lucien Lefranc,
93300 Aubervilliers (FR).

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
FR2211065 25 octobre 2022 (25.10.2022) 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,

(54) Title: METHOD FOR MANUFACTURING A FIRE-RESISTANT COATING MADE OF ORGANOMINERAL SILICA

(54) Titre : PROCÉDÉ DE FABRICATION D'UN REVÊTEMENT ANTI-FEU EN SILICE ORGANOMINÉRALE

(57) Abstract: The present invention relates to a method for manufacturing a fire-resistant coating on a glass sheet, the method comprising the steps of: (i) preparing a hydroalcoholic solution of sol-gel precursors, the solution having a pH greater than 7, (ii) pre-condensing the hydroalcoholic solution of sol-gel precursors for 10 to 150h comprising heating the precursor solution for 1 to 50h at a temperature of 30 to 100°C, so as to obtain a coating composition (iii) optionally adding an additional amount of sol-gel precursors to the coating composition, (iv) applying the coating composition to a main face of a glass sheet, (v) drying the applied coating composition to form a fire-resistant coating, the sol-gel precursors present in the hydroalcoholic solution of step (i) and optionally added in step (iii) comprising in total: (a) from 10% to 80% by weight of a phosphorus-containing agent chosen from alkoxysilanes comprising at least one non-hydrolysable phosphorus-containing organic group and the reactive phosphorus-containing organic compounds comprising, on the one hand, a function containing a phosphorus atom and, on the other hand, a reactive function different from that containing the phosphorus atom, (b) from 10% to 80% by weight of a nitrogen-containing agent chosen from alkoxysilanes comprising at least one non-hydrolysable nitrogen-containing organic group and the reactive nitrogen-containing organic compounds comprising, on the one hand, a function containing a nitrogen atom and, on the other hand, a reactive function different from that containing the nitrogen atom, and (c) 0% to 80% by weight of silane of formula (I) $R^2k(R^1O)_{4-k}Si$, wherein each R^1 is independently chosen from C_1 - C_4 alkyls, k is an integer between 1 and 3, and each R^2 is independently an organic group bonded by a carbon atom to the silicon atom and comprises a function capable of reacting with the reactive function of the phosphorus-containing agent and/or with the reactive function of the nitrogen-containing agent, (d) 10 to 80% by weight of silane of formula (II) $R^3k(R^1O)_{4-k}Si$, wherein each R^1 is independently chosen from C_1 - C_4 alkyls, k is an integer between 0 and 3, and each R^3 is independently an unsubstituted C_1 - C_6 alkyl group, these percentages being expressed relative to the total weight of components (a), (b), (c) and (d) and, when a reactive phosphorus-containing organic compound and/or a reactive nitrogen-containing organic compound is present, the latter is associated with a silane of formula (I).

(57) Abrégé : La présente invention concerne un procédé de fabrication d'un revêtement anti-feu sur une feuille de verre, comprenant les étapes suivantes : (i) préparation d'une solution hydroalcoolique de précurseurs sol-gel, ladite solution présentant un pH supérieur à 7, (ii) pré-condensation de la solution hydroalcoolique de précurseurs sol-gel pendant 10 à 150h comprenant le chauffage de la solution de précurseurs pendant 1 à 50h à une température de 30 à 100°C, de manière à obtenir une composition de revêtement (iii) éventuellement ajout d'une quantité supplémentaire de précurseurs sol-gel à la composition de revêtement, (iv) application de la composition de revêtement sur une face principale d'une feuille de verre, (v) le séchage de la composition de revêtement appliquée pour former un revêtement anti-feu, les précurseurs sol-gel présents dans la solution hydroalcoolique de l'étape (i) et éventuellement ajoutés à l'étape (iii) comprenant au total : (a) de 10% à 80 % en poids d'un

WO 2024/088992 A1

KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, 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, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasién (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))
- en noir et blanc ; la demande internationale telle que déposée était en couleur ou en échelle de gris et est disponible sur PATENTSCOPE pour téléchargement.

agent phosphoré choisi parmi les alcoxysilanes comportant au moins un groupe organique phosphoré non-hydrolysable et les composés organiques phosphorés réactifs comportant d'une part une fonction contenant un atome de phosphore et d'autre part une fonction réactive différente de celle contenant l'atome de phosphore, (b) de 10% à 80 % en poids d'un agent azoté choisi parmi les alcoxysilanes comportant au moins un groupe organique azoté non hydrolysable et les composés organiques azotés réactifs comportant d'une part une fonction contenant un atome d'azote, et d'autre part une fonction réactive différente de celle contenant l'atome d'azote, et (c) 0% à 80% en poids de silane de formule (I) $R^2_k(R^1O)_{4-k}Si$ dans lesquelles chaque R^1 est indépendamment choisi parmi les alkyles en C_1-C_4 , k est un entier entre 1 et 3, et chaque R^2 est indépendamment un groupe organique lié par un atome de carbone à l'atome de silicium et comporte une fonction capable de réagir avec la fonction réactive de l'agent phosphoré et/ou avec la fonction réactive de l'agent azoté, (d) 10 à 80 % en poids de silane de formule (II) $R^3_k(R^1O)_{4-k}Si$ dans lesquelles chaque R^1 est indépendamment choisi parmi les alkyles en C_1-C_4 , k est un entier entre 0 et 3, et chaque R^3 est indépendamment un groupe alkyle en C_1-6 non substitué, ces pourcentages étant exprimés par rapport au poids total des composants (a), (b), (c) et (d) et lorsqu'un composé organique phosphoré réactif et/ou un composé organique azoté réactif est présent, celui-ci est associé avec un silane de formule (I).

Description

Titre : Procédé de fabrication d'un revêtement anti-feu en silice organominérale

La présente invention concerne le domaine des vitrages anti-feu. Elle concerne notamment une méthode de fabrication d'un revêtement de silice organominérale à la fois phosphorée et azotée sur une feuille de verre, ainsi qu'un vitrage comprenant une feuille de verre revêtue d'un revêtement de silice organominérale phosphorée et azotée obtenu par ce procédé.

Les vitrages anti-feu comportent classiquement une solution aqueuse très visqueuse à base de silicates alcalins hydratés, scellée entre deux feuilles de verre (EP 2361223, EP 2150404, EP 3023245, WO 2007/118886, WO 2007/053248, EP 2072247, EP 2282889,

WO 2008/053248). D'autres vitrages anti-feu sont formés d'une couche d'hydrogel entre deux feuilles de verre, obtenue par réticulation d'une solution de monomères hydrosolubles (US 2016/2000077, EP 2330174). Dans le premier cas, la protection contre le feu est assurée par la mousse minérale opaque formée par l'expansion de la couche de silicates due à l'évaporation de l'eau qu'elle renferme sous l'effet de la chaleur. Pour la couche d'hydrogel, la propagation du feu est retardée par l'évaporation de l'eau et les additifs inorganiques contenus dans la couche d'hydrogel. Ces solutions, bien qu'efficaces, mettent en œuvre des procédés de fabrication qui peuvent s'avérer complexes du fait des contraintes liées à l'injection d'une solution entre deux feuilles de verre. Les vitrages ainsi obtenus ne peuvent pas être coupés après assemblage et doivent donc être réalisés à façon aux dimensions définitives souhaitées.

Il existe des revêtements organiques solides intumescents, tels que des peintures ou des vernis, développés pour améliorer la résistance au feu des matériaux de construction. De tels revêtements comprennent un liant polymère et un système intumescent généralement formé d'une source acide tel que l'acide phosphorique ou un polyphosphate d'ammonium, d'un composé carboné tel qu'un polyol, et d'un agent d'expansion tel que l'urée ou la mélamine. Lorsqu'ils sont exposés au feu, ces revêtements moussent et produisent un résidu charbonneux protecteur. Le résidu charbonneux agit comme une barrière protégeant physiquement et thermiquement le matériau revêtu. Dans la plupart des cas, le revêtement joue également un rôle esthétique permettant de modifier l'apparence des surfaces des matériaux recouverts. Il existe également des vernis intumescents dits « transparents », destinés à des applications sur des surfaces en bois ou en plastique, permettant de conserver l'apparence esthétique des surfaces recouvertes.

Ce type de revêtements solides intumescents présente un intérêt pour améliorer la résistance

au feu des vitrages. Cependant, les vernis intumescents « transparents » de l'état de la technique n'apportent pas entière satisfaction pour ces applications : appliqués en couche épaisse sur du verre, ils présentent un aspect laiteux qui n'est pas acceptable du point de vue esthétique. Il semblerait en effet que ces revêtements nécessitent en réalité d'être appliqués
5 sur une surface suffisamment poreuse ou rugueuse pour être perçus comme transparent après application.

La demande GB2562009 décrit un vitrage anti-feux feuilleté comportant, entre deux feuilles de verre, une couche organique formée par une résine époxy durcie renfermant de 1,2 à 2,0 % de triphénylphosphate et tributylphosphate. Cette couche de résine époxy joue le rôle
10 d'intercalaire de feuilletage maintenant ensemble les deux feuilles de verre.

Plus récemment, la Demanderesse a développé un revêtement organique intumescent suffisamment transparent pour être adapté à une application sur une feuille de verre (WO2019/158866).

Dans le cadre de ses recherches visant à améliorer continuellement les performances anti-feu
15 et la transparence de revêtements intumescents destinés à des vitrages anti-feu, la Demanderesse a déposée récemment une demande de brevet français (FR3119844), divulguant un procédé de fabrication d'un revêtement intumescent transparent par un procédé sol-gel à partir d'une solution hydroalcoolique acide de précurseurs de type alcoxy silanes contenant une quantité significative d'au moins un composé phosphoré.

Bien que les vitrages obtenus présentaient une intumescence et des propriétés anti-feu
20 globalement satisfaisantes, il s'est avéré que leur résistance au vieillissement dans une atmosphère chaude et humide était insuffisante. En effet, lorsque ces vitrages comportant, entre deux feuilles de verre, un revêtement intumescent à base de silice organo-minérale renfermant un agent phosphoré étaient conservés à une humidité relative de 95 % et à une
25 température de 50 °C, le matériau intumescent se liquéfiait au bout de quelques jours, voire de quelques heures seulement, et s'écoulait sous l'effet de la gravité de l'espace entre les deux feuilles de verre. Cette liquéfaction était irréversible, c'est-à-dire même après refroidissement à température ambiante, le matériau ne redevenait pas solide.

Dans le cadre de ses recherches visant à surmonter ce problème de liquéfaction et
30 d'écoulement du matériau intumescent, la Demanderesse a effectué de nombreux essais pour mieux cerner les phénomènes en jeu afin de modifier de manière ciblée les paramètres du procédé. Elle a constaté que l'ajustement de la solution de précurseurs à pH très acide qui, dans la demande FR3119844, semblait indispensable à l'obtention de revêtements

intumescents suffisamment transparents ($\text{flou} < 5$), était en très grande partie responsable de la fluidification du matériau. Elle a par ailleurs constaté que le composé phosphoré utilisé dans les exemples de cette demande, à savoir le diéthylphosphite (DEP), ne s'intégrait pas au réseau de silice ce qui est probablement à l'origine d'une fragilisation supplémentaire du matériau intumescent.

La présente invention est basée sur la découverte qu'une réaction sol-gel mise en œuvre sur une solution hydroalcoolique de précurseurs sol-gel présentant un pH basique supérieur à 7, de préférence supérieur à 8, permettait l'obtention de matériaux qui résistaient mieux au vieillissement accéléré dans des conditions chaudes et humides (50 °C/95 % humidité relative).

Enfin, il s'est avéré nécessaire d'enrichir le réseau de silice organominérale en phosphore en utilisant un composé phosphoré capable de s'intégrer par liaison covalente au réseau de silice et d'associer cet agent phosphoré à un composé azoté, également capable de s'intégrer par liaison covalente au réseau de silice. Il semble en effet avantageux, à la fois pour une bonne transparence des revêtements et pour une bonne tenue aux conditions chaudes et humides d'éviter l'utilisation de composés organiques phosphorés ou azotés qui ne s'intègrent pas au réseau de silice.

Grâce à la combinaison de ces trois facteurs, à savoir

(1) une solution de précurseurs avec un pH basique,

(2) l'utilisation d'un composant phosphoré capable de s'intégrer par liaison covalente au réseau de silice, et

(3) l'utilisation d'un composant azoté capable de s'intégrer par liaison covalente au réseau de silice,

les inventeurs ont pu mettre au point des revêtements organominéraux anti-feu suffisamment transparents pour être appropriés pour une utilisation dans des vitrages anti-feu. Ces revêtements présentent une bonne résistance aux conditions chaudes et humides (50 °C à 95 % d'humidité relative) et ne s'écoulent pas de l'espace entre deux feuilles de verre. Les vitrages contenant ces revêtements entre deux feuilles de verre présentent une résistance au feu satisfaisante.

La présente invention a par conséquent pour objet un procédé de fabrication d'un revêtement anti-feu en silice organominérale sur une feuille de verre ayant deux faces principales, le procédé comprenant les étapes suivantes :

(i) préparation d'une solution hydroalcoolique de précurseurs sol-gel, ladite solution

présentant un pH supérieur à 7, de préférence supérieur à 8,

(ii) pré-condensation de la solution hydroalcoolique de précurseurs sol-gel pendant 1 à 150h comprenant le chauffage de la solution de précurseurs pendant 1 à 50h à une température de 30 à 100°C, de manière à obtenir une composition de revêtement,

5 (iii) éventuellement ajout d'une quantité supplémentaire de précurseurs sol-gel à la composition de revêtement,

(iv) application de la composition de revêtement sur une face principale d'une feuille de verre,

(v) le séchage de la composition de revêtement appliquée pour former un revêtement anti-feu,

les précurseurs sol-gel présents dans la solution hydroalcoolique de l'étape (i) et

10 éventuellement ajoutés à l'étape (iii) comprenant au total :

(a) de 10% à 80 % en poids d'un agent phosphoré choisi parmi les alcoxysilanes comportant au moins un groupe organique phosphoré non-hydrolysable et les composés organiques phosphorés réactifs comportant d'une part une fonction contenant un atome de phosphore et d'autre part une fonction réactive différente de celle contenant l'atome de phosphore,

15 (b) de 10% à 80 % en poids d'un agent azoté choisi parmi les alcoxysilanes comportant au moins un groupe organique azoté non hydrolysable et les composés organiques azotés réactifs comportant d'une part une fonction contenant un atome d'azote, et d'autre part une fonction réactive différente de celle contenant l'atome d'azote, et

(c) 0% à 80% en poids de silane de formule (I) :

20 (I) $R^2_k(R^1O)_{4-k}Si$

dans lesquelles chaque R^1 est indépendamment choisi parmi les alkyles en C_1-C_4 , k est un entier entre 1 et 3, et chaque R^2 est indépendamment un groupe organique lié par un atome de carbone à l'atome de silicium et comporte une fonction capable de réagir avec la fonction réactive de l'agent phosphoré et/ou avec la fonction réactive de l'agent azoté,

25 (d) 10 à 80 % en poids de silane de formule (II)

(II) $R^3_k(R^1O)_{4-k}Si$

dans lesquelles chaque R^1 est indépendamment choisi parmi les groupes alkyle en C_1-C_4 , k est un entier entre 0 et 3, et chaque R^3 est indépendamment un groupe alkyle en C_{1-6} non substitué,

30 ces pourcentages étant exprimés par rapport au poids total des composants (a), (b), (c) et (d) et lorsqu'un composé organique phosphoré réactif et/ou un composé organique azoté réactif est présent, ledit composé organique phosphoré réactif et/ou un composé organique azoté réactif est associé avec un silane de formule (I) capable de réagir avec celui-ci.

Le procédé de l'invention comprend donc au moins quatre étapes, à savoir une étape de préparation de la solution hydroalcoolique de précurseurs sol-gel, une étape de précondensation de cette solution hydroalcoolique aboutissant à la formation d'une composition de revêtement contenant des silanes oligomères, une étape d'application de la composition de revêtement obtenue à l'issue de l'étape de précondensation sur une feuille de verre et une étape de séchage de la composition de revêtement appliquée.

Le terme « solution hydroalcoolique de précurseurs sol-gel » se réfère ci-après toujours à la composition liquide avant précondensation/mûrissement tandis que le terme « composition de revêtement » désigne la composition obtenue après l'étape de précondensation et contenant de ce fait des oligomères.

Le terme « précurseurs sol-gel » est un terme général qui désigne l'ensemble des réactifs, majoritairement des alcoxysilanes hydrolysables, contribuant à la formation d'un réseau de silice organominérale, à la fois phosphorée et azotée. Ce terme ne recouvre donc pas les éventuels ingrédients dépourvus d'une fonction réactive permettant leur incorporation par liaison covalente au réseau de silice. Les précurseurs sol-gel englobent les composants (a), (b), (c) et (d) listés ci-avant mais également d'autres silanes hydrolysables. La quantité d'éventuels autres silanes hydrolysables est toutefois assez limitée et les précurseurs sol-gel (a), (b), (c) et (d) représentent au total au moins 60 % en poids, de préférence au moins 70 % en poids, mieux encore au moins 80 % en poids, et en particulier au moins 90 % en poids de l'ensemble des précurseurs sol-gel.

Le terme « silice organominérale » ou « réseau organominéral » désigne dans la présente demande un réseau tridimensionnel de silice (SiO_2) comportant des groupes organiques liés au réseau de silice par des liaisons -C-Si- non-hydrolysables. Certains de ces groupes organiques portent les atomes de phosphore et atomes d'azote, qui contribuent à l'efficacité anti-feu des revêtements.

Les précurseurs sol-gel utilisés pour la préparation de la solution hydro-alcoolique sont majoritairement des alcoxysilanes hydrolysables, c'est-à-dire des silanes comportant une ou plusieurs fonctions alcoxy hydrolysables, généralement des fonctions méthoxy ou éthoxy. Les alcoxysilanes hydrolysables représentent au moins 60% en poids, de préférence au moins 70% en poids, en particulier au moins 80% en poids de l'ensemble des précurseurs sol-gel utilisés pour la préparation de la solution hydro-alcoolique (étape (i)) et ajoutés éventuellement à l'étape (iii).

Certains des précurseurs sol-gel ne sont pas des alcoxysilanes hydrolysables : il s'agit des

composés organiques phosphorés réactifs, aussi appelés composés organiques phosphorés comportant une fonction réactive, (qui font partie des agents phosphorés (a)) et des composés organiques azotés réactifs, aussi appelés composés organiques azoté comportant une fonction réactive, (qui font partie des agents azotés (b)). Ces composés organiques comportent donc, d'une part, une fonction contenant un atome de phosphore ou un atome d'azote, et d'autre part une fonction dite « réactive ». Cette fonction réactive est différente de celle renfermant du phosphore ou de l'azote. Elle permet au composé organique phosphoré ou au composé organique azoté, de réagir avec une fonction réactive portée par le groupement R^2 d'un silane de formule (I) $R^2_k(R^1O)_{4-k}Si$ où chaque R^2 est indépendamment un groupe organique lié par un atome de carbone à l'atome de silicium et comporte une fonction capable de réagir avec la fonction réactive de l'agent phosphoré et/ou avec la fonction réactive de l'agent azoté. Il va sans dire que le composé organique phosphoré réactif selon l'invention n'est pas le diéthyle phosphite (DEP). Le DEP ne présente en effet pas de fonction réactive différente de celle comprenant l'atome de phosphore.

Ces composés organiques phosphorés réactifs ou ces composés organiques azotés réactifs, lorsqu'ils sont utilisés en tant que précurseurs sol-gel, doivent donc toujours être associés à des silanes de formule (I). L'utilisation de ces composés organiques phosphorés ou azotés, en association avec des silanes de formule (I), constitue une alternative à l'utilisation d'alcoxysilanes comportant au moins un groupe organique phosphoré non-hydrolysable (qui font partie des agents phosphorés (a)) ou à l'utilisation d'alcoxysilanes comportant au moins un groupe organiques azoté non-hydrolysables (qui font partie des agents azotés (b)). Cette alternative est particulièrement intéressante d'un point de vue économique pour les composés organiques phosphorés. En effet, des alcoxysilanes comportant au moins un groupe organique phosphoré non-hydrolysable sont certes disponibles sur le marché (par exemple le (2-diéthylphosphatoéthyl)triéthoxysilane (DEPTES)) mais à un prix assez élevé. Il peut donc être beaucoup plus économique de remplacer ces silanes phosphorés par l'association d'un silane de formule (I) portant une fonction réactive sur le groupement R^2 non-hydrolysable et d'un composé organique phosphoré comportant également une fonction réactive, la fonction réactive d'un des composés étant capable réagir avec la fonction réactive de l'autre.

Les alcoxysilanes comportant au moins un groupe organique azoté non hydrolysable, en particulier un groupe organique aminé non-hydrolysable, sont disponibles en grand nombre à des prix peu élevés et leur remplacement par l'association d'un composé organique azoté et d'un silane capable de réagir avec ce composé organique azoté est par conséquent beaucoup

moins intéressant.

La solution hydroalcoolique préparée à l'étape (i) du procédé de l'invention présente un pH supérieur à 7, de préférence supérieur à 8, en particulier supérieur à 9. Un pH basique supérieur à 7, 8 ou 9 est généralement obtenu en choisissant au moins une partie de l'agent azoté (b) parmi les agents aminés, c'est-à-dire parmi les alcoxysilanes comportant au moins un groupe organique aminé non hydrolysable et les composés organiques aminés comportant une fonction réactive. Ces fonctions amine ne sont de préférence pas neutralisées ou seulement partiellement neutralisées par l'ajout d'un acide. Elles englobent les fonctions amine primaire ($-NH_2$), amine secondaire ($>NH$) et amine tertiaire ($>N-$).

L'étape (ii) de pré-condensation de la solution hydroalcoolique de précurseurs sol-gel implique le chauffage de la solution hydroalcoolique. Ce chauffage peut se faire dans un dispositif à reflux empêchant l'évaporation de l'eau et de l'alcool, libérés par la réaction de précondensation. Il peut être intéressant de faire suivre cette étape de précondensation par chauffage à reflux, d'une étape d'évaporation de la phase solvant (eau/alcool), avec ou sans chauffage, afin d'augmenter l'extrait sec et la viscosité de la composition de revêtement.

L'ajustement de la viscosité de la composition de revêtement est particulièrement intéressant lorsqu'on cherche à limiter le nombre de couches déposées. Préparer des revêtements anti-feu en déposant sur chaque feuille de verre une seule couche de composition de revêtement ou, tout au plus deux couches de composition de revêtement, favorise en effet la transparence des revêtements finaux et par conséquent celle des vitrages anti-feu.

La composition de revêtement présente de préférence, au moment de l'application sur la feuille de verre, un extrait sec de l'ordre de 40 à 70 % en poids. On évite ainsi la répétition des étapes de dépôt/séchage. Cela ne simplifie pas seulement le procédé mais contribue à la formation de revêtements suffisamment transparents pour être compatibles avec une utilisation dans des vitrages.

Dans un mode de réalisation préféré, le procédé de l'invention comprend donc une seule étape (iv) d'application de la composition de revêtement et une seule étape (v) de séchage de la composition de revêtement.

L'évaporation de la phase solvant n'est bien entendu utile que lorsque la viscosité et/ou l'extrait sec de la composition de revêtement sont insuffisants pour obtenir en une seule application (application monocouche) une épaisseur de revêtement anti-feu séché comprise entre 100 μm et 1000 μm , de préférence entre 110 μm et 700 μm , en particulier entre 120 μm et 500 μm .

Dans un mode de réalisation avantageux du procédé de l'invention, l'étape (ii) de pré-condensation de la solution hydroalcoolique de précurseurs sol-gel est donc suivie de l'évaporation partielle de la phase solvant jusqu'à obtention d'une composition de revêtement ayant un extrait sec suffisant et/ou une viscosité suffisante pour permettre la coulée d'une
5 seule couche présentant une épaisseur sèche d'au moins 100 μm .

Le procédé de la présente invention comporte une étape facultative d'ajout d'une quantité supplémentaire de précurseurs sol-gel à la composition de revêtement (étape (iii)). Cette étape est particulièrement utile lorsque tous les précurseurs sol-gel ne sont pas des alcoxysilanes hydrolysables mais comprennent également des composés organiques phosphorés comportant
10 une fonction réactive et/ou des composés organiques azotés comportant une fonction réactive. Dans ce cas, il peut être souhaitable de mettre en œuvre la réaction entre la fonction réactive des composés organiques phosphorés/azotés et la fonction réactive du groupe R^2 du silane de formule (I) *après* l'étape de précondensation (étape (ii)). Le silane de formule (I) est alors ajouté dans la solution hydroalcoolique de l'étape (i) et, après précondensation, le composé
15 organique phosphoré ou azoté est ajouté à la composition de revêtement obtenue à l'issue de l'étape (ii).

Dans un mode de réalisation du procédé de l'invention, l'étape (iii) n'est pas facultative et le procédé comprend donc une étape (iii) d'ajout d'une quantité supplémentaire de précurseurs sol-gel à la composition de revêtement, les précurseurs sol-gel comprennent de 10 à 80% en
20 poids de silane de formule (I), et les précurseurs sol-gel ajoutés à l'étape (iii) sont choisis dans le groupe constitué des composés organiques phosphorés comportant une fonction réactive et des composés organiques azotés comportant une fonction réactive. Comme déjà mentionné ci-dessus, ce mode de réalisation est particulièrement avantageux lorsque les composés organiques ajoutés à l'étape (iii) sont des composés organiques phosphorés comportant une
25 fonction réactive.

L'étape (iii) comprend avantageusement également l'ajout d'un composé capable de catalyser la réaction entre les deux fonctions réactives (à savoir celle présente sur le groupe R^2 du silane de formule (I) et celle présente sur le composé organique phosphoré ou azoté), par exemple un amorceur de polymérisation.

La composition de revêtement obtenue à l'étape (ii) ou à l'étape (iii) est ensuite appliquée sur
30 une des deux faces principales de la feuille de verre. Cette application peut être mise en œuvre par toute technique connue de l'homme du métier, comme par exemple les techniques de dépôt par voie humide telles que la pulvérisation (*spray coating*), l'application au rideau (*curtain*

coating), l'aspersion (*flow coating*), l'application au rouleau (*roller coating*), l'application à la lame (*blade coating*) ou l'application par coulée ou par jet d'encre (*inkjet*), le dépôt au rideau ou par pulvérisation étant préférés.

Après application, le film liquide de composition de revêtement est séché, typiquement à des températures de 20 à 100°C pendant une durée comprise entre 1 minute et 24 heures, de préférence entre 2 et 20 minutes.

Le revêtement anti-feu ainsi obtenu présente typiquement une épaisseur allant de 100 µm à 1000 µm, de préférence de 110 µm à 700 µm, en particulier de 120 µm à 500 µm. La composition de revêtement selon l'invention permet en effet d'obtenir, du fait de la quantité relativement élevée en matière sèche, un revêtement inhabituellement épais pour une couche obtenue par un procédé sol-gel.

Le revêtement anti-feu en silice organominérale obtenu à l'étape (v) comprend avantageusement de 10 à 45% en poids de silicium, 10 à 60% en poids de carbone, 5 à 40% en poids de phosphore et de 5 à 20 % en poids d'azote, sur la base du total en poids des éléments hors hydrogène et oxygène. Ces valeurs sont celles déterminées par microsonde. Dans ce revêtement anti-feu au moins une partie des atomes de phosphore et d'azote sont intégrés par liaison covalente au réseau de silice organominérale, grâce au choix des agents phosphorés (composant (a)) et des agents azotés (composant (b)) définis ci-après.

Les précurseurs sol-gel présents dans la solution hydroalcoolique de l'étape (i) et

éventuellement ajoutés à l'étape (iii) comprennent nécessairement au total :

(a) de 10% à 80 % en poids d'un agent phosphoré et

(b) de 10% à 80 % en poids d'un agent azoté,

(c) de 10 à 80 % en poids d'un silane de formule (II).

L'agent phosphoré peut être

- soit un silane phosphoré, c'est-à-dire un alcoxysilane comportant au moins un groupe organique phosphoré non-hydrolysable,

- soit un composé organique phosphoré, différent d'un silane, qui comporte une fonction réactive.

De manière analogue, l'agent azoté peut être

- soit un silane azoté, c'est-à-dire un alcoxysilane comportant au moins un groupe organique azoté non-hydrolysable,

- soit un composé organique azoté, différent d'un silane, qui comporte une fonction réactive.

Lorsque l'agent phosphoré ou l'agent azoté comprend un composé organique portant une

fonction réactive, différent d'un silane, il est nécessaire d'ajouter à la solution hydro-alcoolique au moins un silane de formule (I) qui porte, sur le groupe R^2 , une fonction réactive capable d'établir une liaison covalente avec la fonction réactive du composé organique phosphoré ou azoté. En l'absence d'un tel silane « réactif » de formule (I), le composé organique phosphoré ou azoté ne pourrait en effet pas s'intégrer au réseau de silice organominérale formant le revêtement anti-feu. Le rapport molaire entre le composé organique phosphoré réactif et/ou le composé organique azoté réactif et le silane de formule (I) capable de réagir avec celui-ci est typiquement inférieur à 1:1, de préférence inférieur à 2:3, voire de 1:5 à 1:2.

Dans le cas où à la fois l'agent phosphoré et l'agent azoté sont choisis uniquement parmi les alcoxysilanes comportant au moins un groupe organique phosphoré ou azoté non-hydrolysable, la présence d'un silane « réactif » de formule (I) est superflu, voire indésirable. Les silanes de formule (I) sont donc bien des précurseurs sol-gel facultatifs.

Les précurseurs sol-gel comprennent également de 10 % à 80 % en poids d'un silane « non réactif » de formule (II) $R^3_k(R^1O)_{4-k}Si$ dans laquelle chaque R^1 est indépendamment choisi parmi les groupes alkyle en C_1 - C_4 , k est un entier entre 0 et 3, et chaque R^3 est indépendamment un groupe alkyle en C_{1-6} non substitué. Les silanes de formule (II) (composant (d)) sont de préférence choisis dans le groupe constitué de tétraméthoxysilane, tétraéthoxysilane, tétrabutoxysilane, méthyltriéthoxysilane, éthyltriéthoxysilane et propyltriéthoxysilane. Si ces silanes de formule (II) étaient absents ou présents en une quantité inférieure à 10 %, le réseau de silice serait insuffisant et le gel se liquéfierait lorsqu'il est conservé dans des conditions chaudes et humides.

La nature chimique des fonctions réactives portées par les composés organiques phosphorés et/ou les composés organiques azotés n'est pas particulièrement limitée du moment où cette fonction réactive permet de créer une liaison covalente avec la fonction réactive du groupe R^2 du silane « réactif » de formule (I). On peut citer à titre d'exemples de telles fonctions réactives les fonctions glycidyle, acide carboxylique, acryloyle, méthacryloyle, allyle, vinyle, isocyanate, thiol, thiocyanate et hydroxyle.

Les composés organiques phosphorés comportant une telle fonction réactive sont de préférence choisis dans le groupe constitué de dimethyl[(methacryloyloxy)-methyl]phosphonate, diéthylallylphosphate, acide vinylphosphonique, phosphate méthacrylate d'éthylèneglycol.

Les composés organiques azotés comportant une fonction réactive sont de préférence des composés aminés comportant une fonction réactive, c'est-à-dire des amines primaires, secondaires ou tertiaires comportant en outre une fonction réactive *différente* d'une amine,

choisie notamment parmi celles énumérées ci-avant. On peut citer à titre d'exemple de tels composés aminés les amines vinyliques, telles que la 3-butène-1-amine, l'allylamine, la diallylamine, ou les monomères (méth)acryliques comportant un groupe amine, tels que le N-[2-(N,N-diméthylamino)éthyl]methacrylamide, le méthacrylate de 2-(N,N-Diéthylamino)éthyle et le methacrylate de 2-diisopropylaminoéthyle.

Lorsque le silane réactif de formule (I) et le composé organique phosphoré ou azoté portent des fonctions à insaturation éthylénique ($-C=C-$), on ajoutera avantageusement à la composition de revêtement un amorceur de polymérisation, de préférence un amorceur de polymérisation radicalaire, par exemple un photoamorceur.

Les alcoxysilanes comportant au moins un groupe organique phosphoré non-hydrolysable sont de préférence choisis dans le groupe constitué de (diéthylphosphatoéthyl)trialcoxysilanes, notamment (2-diéthylphosphatoéthyl)triéthoxysilane, et 2-(diéthylphosphatoéthyl)méthyl-diéthoxysilane. En plus de ces alcoxysilanes phosphorés, disponibles sur le marché, on pourrait envisager de synthétiser des alcoxysilanes phosphorés. Dans ce cas, le procédé selon l'invention peut comprendre, avant l'étape (i) de préparation de la solution de précurseurs sol-gel, une étape de synthèse d'un alcoxysilane comportant au moins un groupe organique phosphoré non-hydrolysable. Il est par exemple possible de faire réagir un silane réactif de formule (I), où R^2 porte une fonction capable de réagir avec le phosphore, telle qu'une fonction glycidyle, avec des composés phosphorés, tels que le diéthylphosphite le phosphate d'isopropyle (notamment un mélange de mono- et diester) ou le phosphate de butyle (mono-, di- ou triester ou leurs mélanges). Alternativement ou cumulativement, les alcoxysilanes comportant au moins un groupe organique phosphoré non-hydrolysable peuvent donc également être choisis dans le groupe constitué des produits de réaction d'un silane réactif de formule (I), où R^2 porte une fonction capable de réagir avec le phosphore telle qu'une fonction glycidyle, par exemple le 3-glycidyloxypropyl)triméthoxysilane, avec des composés phosphorés, tels que le diéthylphosphite, le phosphate d'isopropyle (notamment un mélange de mono- et diester) ou le phosphate de butyle (mono-, di- ou triester ou leurs mélanges). Dans un mode de réalisation particulier, le rapport molaire de fonctions réactive du silane de formule (I), par exemple de fonctions glycidyles, par rapport aux fonctions phosphorées du composé phosphoré est typiquement supérieur à 1:1, voire supérieur à 3:2, par exemple de 2:1 à 5:1. La synthèse de ces alcoxysilanes doit être réalisée avant leur incorporation dans la solution hydroalcoolique de précurseurs sol-gel. Il a en effet été constaté que la stabilité du revêtement n'est pas améliorée si les composés phosphorés non réactifs (c'est-à-dire ne portant pas de fonction réactive

différent de celle contenant l'atome de phosphore), tels que le diéthylphosphite ou l'isopropylphosphonate, sont introduits directement dans la solution hydroalcoolique de précurseurs sol-gel ou après l'étape de pré-condensation. Sans vouloir être lié par une quelconque théorie, il est supposé que les conditions réactionnelles dans la solution hydroalcoolique de précurseurs ne soient pas favorables à la réactivité des composés phosphorés, empêchant ainsi leur incorporation dans le réseau de silice. Dans un mode de réalisation particulier, l'agent phosphoré (a) n'est pas le diéthylphosphite triéthoxysilane.

Un grand nombre d'alcoxysilanes comportant au moins un groupe organique azoté non-hydrolysable sont disponibles sur le marché. Ils sont en effet utilisés couramment en tant qu'agents de couplage pour améliorer l'adhésion entre une matière organique et un matériau minéral. On peut citer à titre d'exemples de tels aminosilanes ceux choisis dans le groupe constitué de 3-aminopropyltriéthoxysilane, le 3-aminopropylméthyl-diéthoxysilane, le 3-aminopropyl-diméthyléthoxysilane, le 11-aminoundécyltriéthoxysilane, le 4-amino-3,3-diméthylbutylméthyl-diméthoxysilane, le N-butylaminopropyltriméthoxysilane, le N-méthylaminopropyltriméthoxysilane, le (N,N-diéthyl-3-aminopropyl)triméthoxysilane, le N-(2-aminoéthyl)-3-aminopropylméthyl-diméthoxysilane, le N-(2-aminoéthyl)-3-aminopropyltriéthoxysilane, le N-(2-aminoéthyl)-11-aminoundécyltriméthoxysilane, le N-(6-aminohexyl)aminométhyltriéthoxysilane, le 3-triméthoxysilylpropyl)diéthylènetriamine, le 1,2-bis(triéthoxysilyl)éthane, le bis(3-triéthoxysilylpropyl)amine, le bis(3-triméthoxysilylpropyl)-N-méthylamine, le N,N'-bis[(3-triméthoxysilylpropyl)éthylènediamine et le tris(triéthoxysilylpropyl)amine.

Lorsque la solution hydro-alcoolique comprend, outre les composants (a), (b) et (d), un silane réactif de formule (I) (composant (c)), le groupe organique R^2 lié par un atome de carbone à l'atome de silicium doit être choisi de manière à pouvoir réagir avec la fonction réactive du composé organique azoté ou phosphoré. Il comporte de préférence une fonction réactive choisie dans le groupe constitué des fonctions glycidyle, acide carboxylique, acryloyle, méthacryloyle, allyle, vinyle, isocyanate, thiol, thiocyanate et hydroxyle.

On peut citer à titre d'exemples non limitatifs de silanes « réactifs » de formule (I) les composés suivants : (3-Glycidyloxypropyl)triméthoxysilane, 5,6-époxyhexyltriéthoxysilane, (3-glycidyloxypropyl)triéthoxysilane, (3-glycidyloxypropyl)triméthoxysilane, 3-(2,3-étoxypropoxy)propyltriméthoxysilane, méthacryloyloxyméthyltriéthoxysilane, méthacryloyloxyméthyltriméthoxysilane, méthacryloyloxypropyltriéthoxysilane, méthacryloyloxypropylméthyl-diéthoxysilane, (méthacryloyloxyméthyl)méthyl-diméthoxysilane,

(3-thiocyanatopropyl)triéthoxysilane, (3-mercaptopropyl)triéthoxysilane, (3-mercaptopropyl)triméthoxysilane, (3-thiocyanatopropyl)triéthoxysilane, (3-mercaptopropyl)méthyltriméthoxysilane, allyltriéthoxysilane, 3-(triéthoxysilyl)-1-propène, allyltriméthoxysilane, vinyltriéthoxysilane.

- 5 La solution hydroalcoolique de précurseurs sol-gel présente un pH basique, supérieur à 7, de préférence supérieure à 8, voire supérieur à 9 ou 10. Le pH de la solution est mesuré à température ambiante, typiquement 22°C.

La solution hydroalcoolique de précurseurs sol-gel ou la composition de revêtement obtenue à l'étape (ii) ou (iii) peut également comprendre des charges, notamment inorganiques, telles que
10 des particules de silice (notamment silice colloïdale), des silicates ou des fibres de verre. Les charges sont avantageusement choisies de façon à ne pas affecter les propriétés optiques du revêtement. Des teneurs inférieures à 5 %, voire 2 % en poids sec, rapporté au poids sec de la solution hydroalcoolique ou de la composition de revêtement sont cependant préférables pour limiter l'apparition de flou. De préférence, la solution hydroalcoolique ou la composition de
15 revêtement ne comprend pas de charges.

La phase solvant de la solution hydroalcoolique est généralement constituée d'un alcool volatil et d'eau, de préférence d'éthanol ou d'isopropanol et d'eau, présents en un rapport massique eau/alcool compris entre 2/1 et 20/1, de préférence entre 3/1 et 15/1.

La solution hydroalcoolique de précurseurs sol-gel est typiquement préparée par addition
20 successive des ingrédients à la phase solvant. Si nécessaire, le pH de la solution hydroalcoolique est ajusté par ajout d'une base.

La solution hydroalcoolique de précurseurs sol-gel est soumise pendant 1 à 150h à une étape de pré-condensation. Cette étape de pré-condensation comprend une étape de chauffage de la solution hydroalcoolique de précurseurs sol-gel, notamment un chauffage à reflux, pendant 1 à
25 50 h à une température de 30 à 100°C, de préférence de 30 à 80°C, voire de 30 à 70°C, suivie éventuellement d'une étape de mûrissement, typiquement d'une durée de 20 à 100h, généralement mise en œuvre à température ambiante ou à une température inférieure à la température de chauffage initiale. Comme déjà mentionné auparavant, l'étape de précondensation (chauffage & mûrissement) peut être suivie d'une étape de concentration de la
30 composition de revêtement par évaporation partielle de la phase solvant.

La feuille de verre sur laquelle la composition de revêtement est appliquée a avantageusement une épaisseur comprise entre 1 mm et 8 mm, de préférence entre 2 mm et 6 mm. Le verre peut être un verre silico-sodo-calcique obtenu par flottage sur un bain d'étain (selon le procédé

« *float* »), un verre borosilicate, une vitrocéramique transparente ou tout autre type de verre transparent. Il peut s'agir d'un verre clair ou coloré en fonction du rendu esthétique souhaité. Dans un premier mode de réalisation, la feuille de verre est une feuille de verre non trempée. Dans un second mode de réalisation, il s'agit d'une feuille de verre trempée.

- 5 La présente invention a également pour objet un vitrage anti-feux comprenant une feuille de verre telle que décrite ci-dessus, portant, sur une de ses faces principales, un revêtement anti-feu susceptible d'être obtenu par le procédé de la présente invention.

Le vitrage anti-feux présente typiquement une transmission lumineuse totale supérieure à 85 %, de préférence supérieure à 87 %, et un flou inférieur à 15 %, de préférence inférieur à 10 %, 10 voire inférieur à 5%, mesurés au Hazemeter selon la norme ASTM D1003-00 avec l'illuminant C.

Le revêtement anti-feu peut être en contact direct avec la feuille de verre, c'est-à-dire aucun autre élément n'est disposé entre la feuille de verre et le revêtement anti-feu. Alternativement, une couche de liaison, notamment à base de silice, peut être disposée entre le revêtement anti- 15 feu et la feuille de verre afin d'améliorer l'adhésion entre les deux.

Le vitrage peut être un vitrage simple, un vitrage multiple, par exemple double ou un triple, ou un vitrage feuilleté. Il peut comprendre plusieurs revêtements anti-feu fabriqués conformément à l'invention.

Dans le cas d'un vitrage feuilleté, une seule feuille de verre ou chaque feuille de verre peut 20 être revêtue sur au moins une de leurs faces d'un revêtement anti-feu. Dans le cas de vitrages multiples, plusieurs feuilles de verres, voire chaque feuille de verre, peuvent être revêtues sur au moins une de leurs faces d'un revêtement anti-feu. Le vitrage peut également comprendre des revêtements fonctionnels, notamment de contrôle solaire, à faible émissivité, photocatalytique.

25 Dans un mode de réalisation préféré, le vitrage anti-feu est un vitrage feuilleté comprenant deux feuilles de verre portant chacune, sur une de ses faces principales, un revêtement anti-feu susceptible d'être obtenu par le procédé selon l'invention, les deux feuilles de verre étant assemblées entre elles au moyen d'une feuille intercalaire et ladite feuille intercalaire étant en contact avec les deux revêtements anti-feu.

30 La feuille intercalaire peut être un intercalaire de feuilletage connu, par exemple à base poly(butylal de vinyle) (PVB).

L'invention est illustrée à l'aide des exemples non limitatifs suivants.

Exemple 1 (selon l'invention)

On prépare une solution hydroalcoolique de précurseurs sol-gel en mélangeant 91,48 g d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique à 0,5 mol/L, 7,2 g d'éthanol, 44,22 g d'aminopropyltriéthoxysilane (APTES, CAS : 919-30-2), 28,16 g de méthyltriéthoxysilane (MTES, CAS : 2031-67-6), et 68,97 g de (2-diéthylphosphatoéthyl)triéthoxysilane (DEPTES, CAS : 757-44-8). Le mélange présente un pH de 9.

Le mélange est placé sous agitation pendant 48h à 60°C sous un montage à reflux. Cette solution est ensuite évaporée à l'aide d'un évaporateur rotatif jusqu'à obtenir un extrait sec d'environ 45%. On nettoie la surface d'une vitre de 3 mm d'épaisseur (dimensions 10 cm x 10 cm) avec une suspension aqueuse de Cerox® (particules d'oxyde de cérium) à 10 % en poids, puis on rince avec de l'eau du robinet et ensuite avec de l'eau distillée.

On applique au moyen d'une tige filetée une couche de la composition de revêtement en une épaisseur d'environ 400 µm sur la surface ainsi nettoyée. La vitre ainsi revêtue est ensuite introduite pendant environ 5 minutes dans une étuve thermostatée à 80 °C.

On prépare un deuxième échantillon (vitre) en reproduisant le protocole ci-dessus mais en séchant pendant une durée plus courte ou à une température plus basse de manière à ce que la couche déposée conserve un caractère collant.

Après superposition des deux vitres par mise en contact des deux faces revêtues, on place l'ensemble dans une poche sous vide, puis dans un autoclave afin d'éliminer de possibles bulles d'air. Le double vitrage ainsi obtenu présente une transparence satisfaisante.

L'échantillon est ensuite placé pendant 15 jours dans une enceinte climatique à 50 °C et 95 % d'humidité relative. Pendant cette durée on surveille à des intervalles réguliers l'intégrité de la couche de gel entre les deux feuilles de verre. Par ailleurs, on compare à un échantillon identique conservé à température ambiante.

La résistance au feu des échantillons est testée conformément à la norme EN 1363-1.

Exemple 2 (selon l'invention)

On synthétise d'abord un alcoxy-silanes comportant un groupe organique phosphoré non-hydrolysable en chauffant pendant 6 heures à 50 °C sous reflux un mélange équimolaire de 3-glycidyloxypropyl)triméthoxysilane (CAS : 2530-83-8) et d'ester isopropylique d'acide phosphorique (mélange de mono- et diester, CAS 52933-00-3).

Afin d'éviter toute acidification du milieu, on prépare en parallèle une solution hydroalcoolique de précurseurs sol-gel en mélangeant 91,48 g d'eau, 7,2 g d'éthanol, 44,22 g d'aminopropyltriéthoxysilane (APTES, CAS : 919-30-2), 28,16 g de méthyltriéthoxysilane (MTES, CAS : 2031-67-6). Le mélange obtenu présente un pH de 9.

Le mélange est placé sous agitation pendant 48h à 60°C sous un montage à reflux. La solution obtenue est ensuite évaporée à l'aide d'un évaporateur rotatif jusqu'à obtenir une composition de revêtement avec un extrait sec d'environ 45%.

Pour finir, 87.57 g du produit obtenu à partir du mélange équimolaire de 3-glycidyloxypropyl)triméthoxysilane (CAS : 2530-83-8) et d'ester isopropylique d'acide phosphorique (mélange de mono- et diester, CAS 52933-00-3) sont ajoutés à la composition de revêtement de pH 9. Le mélange est agité 1h à température ambiante.

La composition de revêtement obtenue est utilisée pour la fabrication d'un vitrage anti-feu selon le protocole décrit dans l'exemple 1.

10 **Exemple 3 comparatif** (absence de silane de formule (II))

On prépare une solution hydroalcoolique de précurseurs sol-gel en mélangeant 91,34 g d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique à 0,5 M, 7,9 g d'éthanol, 32,73 g d'aminopropyltriéthoxysilane (APTES, CAS : 919-30-2) et 74,72 g de (2-diéthylphosphatoéthyl)triéthoxysilane (DEPTES, CAS : 757-44-8). Le mélange présente un pH de 9.

Cette solution hydroalcoolique de précurseurs sol-gel est soumise au protocole expérimental décrit à l'Exemple 1.

Exemple 4 comparatif (pH acide – absence d'agent phosphoré apte à s'intégrer au réseau de silice)

20 On prépare une solution hydroalcoolique de précurseurs sol-gel en mélangeant 91,78 g d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique à 2,35 mol/L, 7,2 g d'éthanol, 44,22 g d'aminopropyltriéthoxysilane (APTES, CAS : 919-30-2), 28,16 g de méthyltriéthoxysilane et 28,94 g de diéthylphosphite (DEP, CAS : 757-44-8).

Cette solution hydroalcoolique présente un pH inférieur à 1 et est exempte d'agent phosphoré apte à s'intégrer au réseau de silice. Le diéthylphosphite (DEP) n'est en effet pas un agent phosphoré choisi parmi les alcoxysilanes comportant au moins un groupe organique phosphoré non-hydrolysable et les composés organiques phosphorés comportant une fonction réactive.

Cette solution hydroalcoolique comparative est soumise au protocole expérimental décrit à l'Exemple 1.

30 **Exemple 5 comparatif** (pH basique – absence d'agent phosphoré apte à s'intégrer au réseau silice)

On prépare une solution hydroalcoolique de précurseurs sol-gel en mélangeant 91,78 g d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique à 0,5 mol/L, 7,2 g d'éthanol, 44,22 g

d'aminopropyltriéthoxysilane (APTES, CAS : 919-30-2), 28,16 g de méthyltriéthoxysilane (MTES, CAS : 2031-67-6). Cette solution hydroalcoolique de précurseurs sol-gel présente un pH de 9 et est soumise au protocole expérimental décrit à l'Exemple 1.

5 Après la synthèse, 28,94 g de diéthylphosphite (DEP, CAS : 757-44-8) sont ajoutés au mélange qui est agité entre 15 min et 1h pour incorporer le DEP sans que la variation de pH n'influe sur le réseau de silice déjà préformé en milieux basique.

Les performances des vitrages ainsi préparés sont rassemblées dans le Tableau 1.

[Tableau 1] Performances des vitrages anti-feu obtenus aux Exemples 1 – 5

Exemple	Conservation dans des conditions chaudes et humides (50 °C/95 % RH)	Comportement anti-feu EN 1363-1	Flou (%)
Exemple 1 (invention)	Le gel entre les deux vitres ne coule pas et reste transparent	Satisfaisant	< 4%
Exemple 2 (invention)	Le gel entre les deux vitres ne coule pas et reste transparent	Satisfaisant	< 4%
Exemple 3 (comparatif)	Le gel se liquéfie après quelques heures	Satisfaisant	< 4%
Exemple 4 (comparatif)	Le gel se liquéfie après 1 heure	Satisfaisant	< 4%
Exemple 5 (comparatif)	Le gel se liquéfie	Satisfaisant	< 4%

10 On constate que tous les vitrages obtenus ont un comportement anti-feu satisfaisant mais seuls les deux vitrages selon l'invention peuvent être conservés pendant 15 jours dans des conditions chaudes et humides.

L'Exemple 3 comparatif montre l'importance de la présence d'un silane de formule (II) assurant la formation d'un réseau de silice stable.

15 L'exemple 4 comparatif montre l'importance du pH basique de la solution hydroalcoolique.

L'exemple 5 montre l'importance de la présence d'un composé phosphoré capable de s'intégrer par formation de liaisons covalentes au réseau de silice (DEPTES). Dans l'exemple 5, le

composé phosphoré non réactif (DEP) est ajouté après l'étape de pré-condensation. Un résultat similaire est observé du point de vue de la durabilité lorsque le DEP est ajouté simultanément aux précurseurs sol-gel avant la pré-condensations.

REVENDICATIONS

1. Procédé de fabrication d'un revêtement anti-feu en silice organominérale sur une feuille de verre ayant deux faces principales, le procédé comprenant les étapes suivantes :

- 5 (i) préparation d'une solution hydroalcoolique de précurseurs sol-gel, ladite solution présentant un pH supérieur à 7, de préférence supérieur à 8,
- (ii) pré-condensation de la solution hydroalcoolique de précurseurs sol-gel pendant 1 à 150h comprenant le chauffage de la solution de précurseurs pendant 1 à 50h à une température de 30 à 100°C, de manière à obtenir une composition de revêtement
- 10 (iii) éventuellement ajout d'une quantité supplémentaire de précurseurs sol-gel à la composition de revêtement,
- (iv) application de la composition de revêtement sur une face principale d'une feuille de verre,
- (v) le séchage de la composition de revêtement appliquée pour former un revêtement anti-feu, les précurseurs sol-gel présents dans la solution hydroalcoolique de l'étape (i) et
- 15 éventuellement ajoutés à l'étape (iii) comprenant au total :
 - (a) de 10% à 80 % en poids d'un agent phosphoré choisi parmi les alcoxysilanes comportant au moins un groupe organique phosphoré non-hydrolysable et les composés organiques phosphorés réactifs comportant d'une part une fonction contenant un atome de phosphore et d'autre part une fonction réactive différente de celle contenant l'atome de phosphore,
 - 20 (b) de 10% à 80 % en poids d'un agent azoté choisi parmi les alcoxysilanes comportant au moins un groupe organique azoté non hydrolysable et les composés organiques azotés réactifs comportant d'une part une fonction contenant un atome d'azote, et d'autre part une fonction réactive différente de celle contenant l'atome d'azote, et
 - (c) 0% à 80% en poids de silane de formule (I) :
- 25 (I) $R^2_k(R^1O)_{4-k}Si$
 dans lesquelles chaque R^1 est indépendamment choisi parmi les alkyles en C_1-C_4 , k est un entier entre 1 et 3, et chaque R^2 est indépendamment un groupe organique lié par un atome de carbone à l'atome de silicium et comporte une fonction capable de réagir avec la fonction réactive de l'agent phosphoré et/ou avec la fonction réactive de l'agent azoté,
- 30 (d) 10 à 80 % en poids de silane de formule (II)
 (II) $R^3_k(R^1O)_{4-k}Si$
 dans lesquelles chaque R^1 est indépendamment choisi parmi les alkyles en C_1-C_4 , k est un entier entre 0 et 3, et chaque R^3 est indépendamment un groupe alkyle en C_{1-6} non substitué,

ces pourcentages étant exprimés par rapport au poids total des composants (a), (b), (c) et (d), et lorsqu'un composé organique phosphoré réactif et/ou un composé organique azoté réactif est présent, celui-ci est associé avec un silane de formule (I).

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que l'étape (ii) de pré-condensation de la solution hydroalcoolique de précurseurs sol-gel est suivie de l'évaporation partielle de la phase solvant jusqu'à obtention d'une composition de revêtement ayant un extrait sec suffisant et/ou une viscosité suffisante pour permettre la coulée d'une seule couche présentant une épaisseur sèche d'au moins 100 μm .

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé par le fait que les précurseurs sol-gel (a), (b), (c) et (d) représentent au moins 60 % en poids, de préférence au moins 70 % en poids, plus préférentiellement au moins 80 % en poids, en particulier au moins 90 % en poids de l'ensemble des précurseurs sol-gel.

4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé par le fait que la fonction réactive des composés organiques phosphorés comportant une fonction réactive et des composés organiques azotés comportant une fonction réactive est choisie dans le groupe constitué de glycidyle, acide carboxylique, acryloyle, méthacryloyle, allyle, vinyle, isocyanate, thiol, thiocyanate et hydroxyle.

5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé par le fait que les composés organiques phosphorés comportant une fonction réactive sont choisis dans le groupe constitué de diméthyl[(méthacryloyloxy)méthyl]phosphonate, diéthylallylphosphate, acide vinylphosphonique, phosphate méthacrylate d'éthylèneglycol.

6. Procédé selon l'une des revendication précédentes, caractérisé par le fait que les alcoxysilanes comportant au moins un groupe organique phosphoré non-hydrolysable sont choisis dans le groupe constitué de (diéthylphosphatoéthyl)trialcoxysilanes, notamment (2-diéthylphosphatoéthyl)triéthoxysilane, 2-diéthylphosphatoéthyl)méthyl-diéthoxysilane, et des produits de réaction d'un silane de formule (I), où R^2 porte une fonction capable de réagir avec le phosphore telle qu'une fonction glycidyle, par exemple le 3-glycidyloxypropyl)triméthoxysilane, avec un composé phosphoré tel que le diéthylphosphite, le phosphate d'isopropyle ou le phosphate de butyle.

7. Procédé selon l'une des revendication précédentes, caractérisé par le fait que les alcoxysilanes comportant au moins un groupe organique azoté non-hydrolysable sont choisis dans le groupe constitué de 3-aminopropyltriéthoxysilane, le 3-aminopropylméthyl-diéthoxysilane, le 3-aminopropylméthyléthoxysilane, le 11-

aminoundécyltriéthoxysilane, le 4-amino-3,3-diméthylbutylméthyldiméthoxysilane, le N-butylaminopropyltriméthoxysilane, le N-méthylaminopropyltriméthoxysilane, le (N,N-diéthyl-3-aminopropyl)triméthoxysilane, le N-(2-aminoéthyl)-3-aminopropylméthyldiméthoxysilane, le N-(2-aminoéthyl)-3-aminopropyltriéthoxysilane, le N-(2-aminoéthyl)-11-aminoundécyltriméthoxysilane, le N-(6-aminohexyl)aminométhyltriéthoxysilane, le 3-triméthoxysilylpropyl)diéthylènetriamine, le 1,2-bis(triéthoxysilyl)éthane, le bis(3-triéthoxysilylpropyl)amine, le bis(3-triméthoxysilylpropyl)-N-méthylamine, le N,N'-bis[(3-triméthoxysilyl)propyl]éthylènediamine et le tris(triéthoxysilylpropyl)amine.

8. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé par le fait que R^2 est un groupe organique lié par un atome de carbone à l'atome de silicium et comporte une fonction glycidyle, acide carboxylique, acryloyle, méthacryloyle, allyle, vinyle, isocyanate, thiol, thiocyanate ou hydroxyle.

9. Procédé selon la revendication 8, caractérisé par le fait que le silane de formule (I) est choisi dans le groupe constitué de (3-Glycidyloxypropyl)triméthoxysilane, 5,6-époxyhexyltriéthoxysilane, (3-glycidyloxypropyl)triéthoxysilane, (3-glycidyloxypropyl)triméthoxysilane, 3-(2,3-étoxypropoxy)propyltriméthoxysilane, méthacryloyloxyméthyltriéthoxysilane, méthacryloyloxyméthyltriméthoxysilane, méthacryloyloxypropyltriéthoxysilane, méthacryloyloxypropylméthyldiéthoxysilane, (méthacryloxyméthyl)méthyldiméthoxysilane, (3-thiocyanatopropyl)triéthoxysilane, (3-mercaptopropyl)triéthoxysilane, (3-mercaptopropyl)triméthoxysilane, (3-thiocyanatopropyl)triéthoxysilane, (3-mercaptopropyl)méthyldiméthoxysilane, allyltriéthoxysilane, 3-(triéthoxysilyl)-1-propène, allyltriméthoxysilane, vinyltriéthoxysilane.

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que les silanes de formule (II) (composant (d)) sont choisis dans le groupe constitué de tétraméthoxysilane, tétraéthoxysilane, tétrabutoxysilane, méthyltriéthoxysilane, éthyltriéthoxysilane, propyltriéthoxysilane.

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que les précurseurs sol-gel comprennent de 10 à 80% en poids de silane de formule (I), que le procédé comprend une étape (iii) d'ajout d'une quantité supplémentaire de précurseurs sol-gel à la composition de revêtement, les précurseurs sol-gel ajoutés à l'étape (iii) étant choisis dans le groupe constitué des composés organiques phosphorés comportant une fonction réactive et des composés organiques azotés comportant une fonction réactive.

12. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait qu'il comprend une seule étape (iv) d'application de la composition de revêtement et une seule étape (v) de séchage de la composition de revêtement.

5 13. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que le revêtement anti-feu obtenu à l'étape (v) présente une épaisseur comprise entre 100 μm et 1000 μm , de préférence entre 110 μm et 700 μm , en particulier entre 120 μm et 500 μm .

10 14. Vitrage anti-feux comprenant une feuille de verre portant, sur une de ses faces principales, un revêtement anti-feu en silice organominérale susceptible d'être obtenu par le procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, contenant de préférence de 10 à 45% en poids de silicium, 10 à 60% en poids de carbone, 5 à 40% en poids de phosphore et de 5 à 20 % en poids d'azote, sur la base du total en poids des éléments hors hydrogène et oxygène et dans lequel au moins une partie des atomes de phosphore et d'azote sont intégrés par liaison covalente au réseau de silice organominérale.

15 15. Vitrage anti-feu selon la revendication 14, caractérisé en ce que le vitrage comprend deux feuilles de verre portant chacune, sur une de ses faces principales, un revêtement anti-feu susceptible d'être obtenu par le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, les deux feuilles de verre étant assemblées entre elles au moyen d'une feuille intercalaire et ladite feuille intercalaire étant en contact avec les deux revêtements anti-feu.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2023/079540**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER****C03C 17/30**(2006.01)i; **B32B 17/06**(2006.01)i; **B32B 17/10**(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)

C03C; B32B

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, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2022175623 A1 (SAINT GOBAIN [FR]) 25 August 2022 (2022-08-25) example 6 table 1	1-15
A	GB 2562009 A (PYROGUARD UK LTD [GB]) 31 October 2018 (2018-10-31) cited in the application examples	1-15
A	US 5425901 A (VON BONIN WULF [DE] ET AL) 20 June 1995 (1995-06-20) examples claims	1-15

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

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

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

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

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

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

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

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

10 January 2024

Date of mailing of the international search report

18 January 2024

Name and mailing address of the ISA/EP

**European Patent Office
p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk
Netherlands**

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

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

Authorized officer

Omegna, Anna

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/EP2023/079540

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
WO	2022175623	A1	25 August 2022	EP	4294772	A1	27 December 2023
				FR	3119844	A1	19 August 2022
				WO	2022175623	A1	25 August 2022
GB	2562009	A	31 October 2018	NONE			
US	5425901	A	20 June 1995	US	5425901	A	20 June 1995
				US	5543230	A	06 August 1996

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

INV. C03C17/30 B32B17/06 B32B17/10

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)
 C03C B32B

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	WO 2022/175623 A1 (SAINT GOBAIN [FR]) 25 août 2022 (2022-08-25) exemple 6 tableau 1	1-15
A	GB 2 562 009 A (PYROGUARD UK LTD [GB]) 31 octobre 2018 (2018-10-31) cité dans la demande exemples	1-15
A	US 5 425 901 A (VON BONIN WULF [DE] ET AL) 20 juin 1995 (1995-06-20) exemples revendications	1-15

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

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

 "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
 "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
 "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
 "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
 "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
 "X" document particulièrement pertinent;; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
 "Y" document particulièrement pertinent;; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
 "&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

 10 janvier 2024

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

 18/01/2024

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

 Omegna, Anna

1

Formulaire PCT/ISA/210 (deuxième feuille) (avril 2005)

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2023/079540

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2022175623 A1	25-08-2022	EP 4294772 A1	27-12-2023
		FR 3119844 A1	19-08-2022
		WO 2022175623 A1	25-08-2022

GB 2562009 A	31-10-2018	AUCUN	

US 5425901 A	20-06-1995	US 5425901 A	20-06-1995
		US 5543230 A	06-08-1996
